

# Geochemical study of Central-Eastern Lombard Prealps mineral and thermal springs

## *Studio geochimico delle sorgenti minerali e termali delle Prealpi Lombarde centro orientali*

Gianpiero Brozzo

**Riassunto:** Sono state studiate le caratteristiche geochimiche delle acque mineralizzate delle Prealpi Lombarde centro orientali con un'attenzione specifica ai processi che originano le acque a composizione più complessa. Per raggiungere gli obiettivi di questo studio sono stati raccolti 34 campioni di acque minerali nella zona di interesse. Questi campioni sono stati analizzati per la determinazione dei principali cationi, anioni e di alcuni elementi in traccia. L'elaborazione dei dati analitici ha permesso di classificare le acque, di identificare i processi geochimici che le originano e di simulare i percorsi di reazione dei diversi gruppi di acque individuati. Sono stati simulati con il software di calcolo geochimico PhreeqcI: (i) i percorsi evolutivi relativi al processo di dedolomitizzazione che partendo da acque a composizione bicarbonato-calcica origina acque a composizione solfato-calcica con elevati contenuti di magnesio (acque minerali di Boario, Angolo, Tartavalle e Salice di Prestine), (ii) i processi che generano le acque solfato-calciche che scaturiscono dagli affioramenti gessosi delle valli Brembana e Camonica e (iii) i processi che originano le acque sulfuree basiche a composizione bicarbonato-sodica delle valli Imagna, Brembilla e Cavallina. Infine, con l'aiuto delle tecniche geotermometriche e dei modelli di miscelazione, sono state studiate le acque termali dell'area di San Pellegrino e Bracca, è stata calcolata la temperatura del serbatoio termale che le alimenta e ne è stata stimata la profondità in base al gradiente geotermico locale.

**Keywords:** *mineral waters, hydrogeochemistry, hydrogeochemical modelling, conceptual model, Lombard pre-Alps.*

**Parole chiave:** acque minerali, idrogeochimica, modellazione idrogeochimica, modello concettuale, Prealpi Lombarde.

Gianpiero BROZZO 

IREN Laboratori S.p.A.  
Via Redipuglia - 19124 La Spezia  
Tel. 0187538338 - 3351392210  
gianpiero.brozzo@gruppoiren.it

Ricevuto/Received: 11 March 2019-Acettato/Accepted: 13 August 2019  
Pubblicato online/Published online: 27 September 2019

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 2019

**Abstract:** *Geochemical characteristics of mineralized waters of Central Eastern Lombard Prealps (Italy) have been studied with specific attention to processes that originate waters with a complex composition. To achieve the objectives of this study, 34 samples of mineral waters were collected in the area of interest. These samples were analyzed for determination of main cations, anions and some trace elements. Elaboration of analytical data allowed to classify the waters, to identify geochemical processes that originate them and to simulate reaction paths of the different water groups. Reaction paths have been simulated with PhreeqcI geochemical software related to: (i) the evolutionary paths related to the dedolomitization process that starting from with bicarbonate-calcium waters originates sulphate-calcium waters with high magnesium contents (Boario, Angolo, Tartavalle and Salice di Prestine mineral waters), (ii) the processes that generate sulphate-calcic waters that flow from the chalky outcrops of the Brembana and Camonica valleys and (iii) the processes that give rise to the basic sulphurous waters with bicarbonate-sodium composition of the Imagna, Brembilla and Cavallina valleys. Finally, by means of geothermometric techniques and mixing models, San Pellegrino and Bracca thermal waters have been studied: temperature of the thermal reservoir that feeds them has been calculated and its depth has been estimated based on local geothermal gradient.*

## Introduzione

In questo lavoro sono state caratterizzate dal punto di vista geochimico le acque minerali della regione prealpina lombarda compresa tra le province di Lecco, Bergamo e Brescia (Fig. 1). Oltre alle acque delle località termali più note (San Pellegrino e Trescore balneario in provincia di Bergamo, Boario in provincia di Brescia), sono state studiate le acque di stazioni idrominerali minori (Tartavalle in provincia di Lecco, Bracca, Sant'Omobono, San Carlo e Gaverina in provincia di Bergamo, Angolo nella provincia di Brescia) e di sorgenti minerali sfruttate in tempi storici dalle popolazioni locali (Vinaj, Pinali 1916); tra queste le fonti di Maggianico (Lecco), Brembilla, Oltreilcolle, Gromo (Bergamo), Ossimo e Salice di Prestine (Brescia).

Gli studi precedenti su queste acque minerali (tra questi: Bragagnolo 1948; Casati et al. 1971; Volpatti 1977; Barla 2000-2005; Dadà 2013; Coiro 2013) riguardavano solo alcune di queste fonti e trattavano prevalentemente aspetti geologici, idrogeologici ed idrologici ma non approfondivano i processi geochimici all'origine della mineralizzazione delle acque. Lavori più recenti, a carattere generale, hanno studiato la composizione chimica delle acque minerali in commercio in rapporto alla litologia degli acquiferi (Brazzorotto et al.,

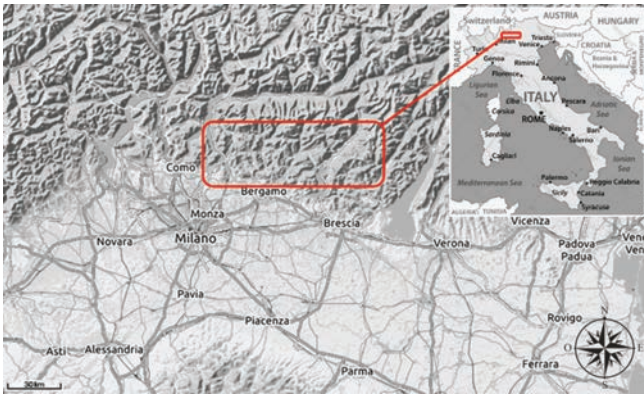


Fig. 1 - Area di studio (rettangolo rosso).

Fig. 1 - Study area (red rectangle).

1987; Reinman et al. 2010; Dinelli et al. 2010; Bertoldi et al. 2011; Berretta 2014).

L'obiettivo del lavoro è lo studio dei processi geochemici che guidano la mineralizzazione delle acque analizzate con particolare riferimento ai processi di interazione acqua / matrice geologica relativi ai minerali dello zolfo che originano acque ricche in solfati e acque sulfuree ricche in idrogeno solforato. In particolare sono stati approfonditi gli equilibri tra fase acquosa, calcite, dolomite e gesso/anidrite.

L'elaborazione e l'interpretazione dei dati analitici è stata svolta con le tecniche di interpretazione della geochemica applicata e mediante il codice PhreeqI (Appelo e Parkhurst

1999) per i calcoli di speciazione e la ricostruzione dei percorsi di reazione. Nel caso delle acque di San Pellegrino le tecniche geotermometriche sono state utilizzate per valutare profondità e temperatura del serbatoio termale.

Sono stati prelevati 34 campioni di acque minerali che sono state analizzate sia sul campo che in laboratorio con le più aggiornate metodiche analitiche.

Al fine di ottenere una base di dati più significativa sono stati presi in considerazione anche dati ricavati dalla bibliografia, dalle etichette delle acque imbottigliate o da documentazione raccolta presso le diverse località termali visitate; questi dati analitici "storici", prima del loro utilizzo, sono stati esaminati criticamente controllando la loro correttezza attraverso il calcolo del bilancio ionico. Sono stati inoltre considerati anche i dati analitici relativi alle acque imbottigliate a bassa mineralizzazione dell'area di studio utili a definire, in alcuni casi, i "punti di partenza" dei percorsi geochemici che originano le acque a più elevata e complessa mineralizzazione. In tal modo è stato ricostruito un set di dati costituito da 406 analisi chimiche complete.

### Inquadramento geologico e strutturale

Le sorgenti minerali sono situate nell'area tettonica delle Prealpi Orobiche che costituisce un settore della catena alpina racchiuso tra la Pianura Padana a Sud e la Linea Insubrica a Nord, segnalata in Lombardia dalla depressione orientata Est-Ovest della Valtellina (Fig. 2).

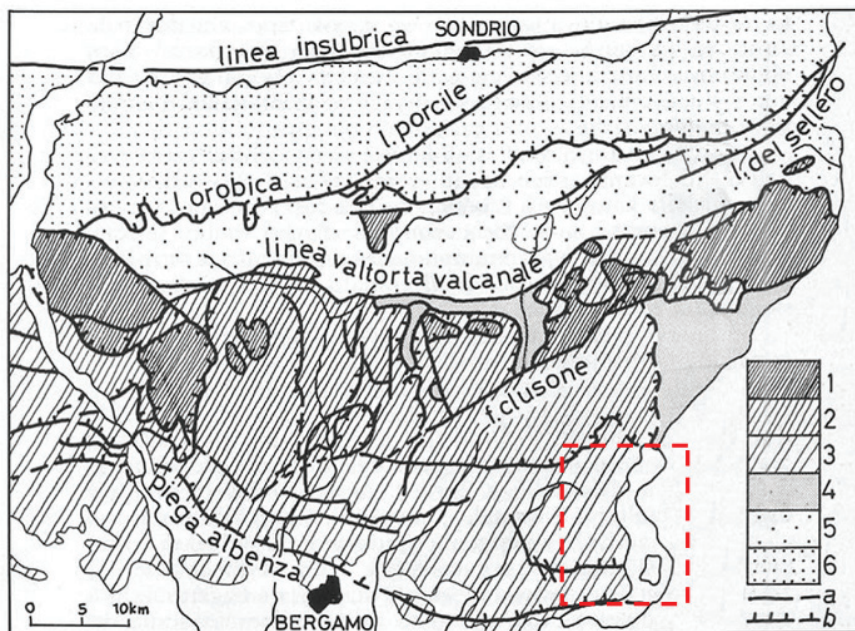


Fig. 2 - Carta strutturale delle Alpi e Prealpi Bergamasche. (1) Zona delle unità alloctone superiori e delle unità Grigna e Pegherolo, (2) Zona del Parautoctono e delle unità alloctone inferiori, (3) Zona a pieghe-faglie delle Prealpi, (4) Zona dell'Autoctono e delle scaglie Valtorta-Valcanale, (5) Zona delle Anticlinali Orobiche, (6) Zona del basamento Orobico a faglie, sovrascorrimenti e pieghe faglie, (a) faglie, (b) sovrascorrimenti. Il rettangolo tratteggiato rosso indica la zona di riferimento dello schema stratigrafico di figura 3. Ripresa e modificata da Gaetani e Jadoul (1979) - The structure of the Bergamasque Alps. Acc. Naz. Lincei (Rend. Cl. Sc. Fis. Mat. Nat.), Ser. VIII, 46: 411-416, Roma.

Fig. 2 - Structural map of Bergamasque Alps and Prealps. (1) Zone of the higher non-native units and of the Grigna and Pegherolo units, (2) Area of Parautocthonous and lower non-native units, (3) Zone of Prealps folds-faults, (4) Zone of Autocthonous and Valtorta - Valcanale slates, (5) Zone of Orobic anticlines, (6) Zone of Orobic basement with faults, overthrusts and folds faults, (a) faults, (b) overthrusts. The red dashed rectangle indicates the reference zone of fig. 3 stratigraphic scheme. Taken and modified by Gaetani and Jadoul (1979) - The structure of the Bergamasque Alps. Acc. Naz. Lincei (Rend. Cl. Sc. Fis. Mat. Nat.), Ser. VIII, 46: 411-416, Rome.



Nello schema stratigrafico di figura 3 (Gaetani, Jadoul, 1979) è rappresentata la successione sedimentaria di substrato affiorante nell'area del foglio Iseo caratterizzata da una successione stratigrafica pre-quadernaria piuttosto completa, compresa tra il Basamento Cristallino pre-westfaliano e le unità di natura flyschoidi di età cretacea. Nello schema sono indicate anche le fonti minerali in corrispondenza delle loro formazioni di emergenza.

## Materiali e metodi

Il data-set utilizzato comprende i dati analitici relativi a 34 campioni prelevati nel corso di questo studio ed un altro

gruppo di dati ricavati dalla bibliografia per un totale di 406 analisi chimiche complete almeno di cationi ed anioni principali, della silice e di una serie di elementi in traccia ( $\text{Sr}^{++}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Fe}_{\text{TOT}}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ).

All'atto del campionamento (Fig. 4) sono stati misurati: temperatura con termometro digitale al decimo di grado, pH con pH-mV-metro digitale munito di elettrodo a vetro e compensazione automatica della temperatura, potenziale redox (Eh) con pH-mV-metro digitale munito di elettrodo a Pt, conducibilità elettrica specifica a 20°C con conduttimetro digitale, alcalinità totale per titolazione acidimetrica con HCl 0.1N e metilarancio come indicatore, utilizzando un micro-

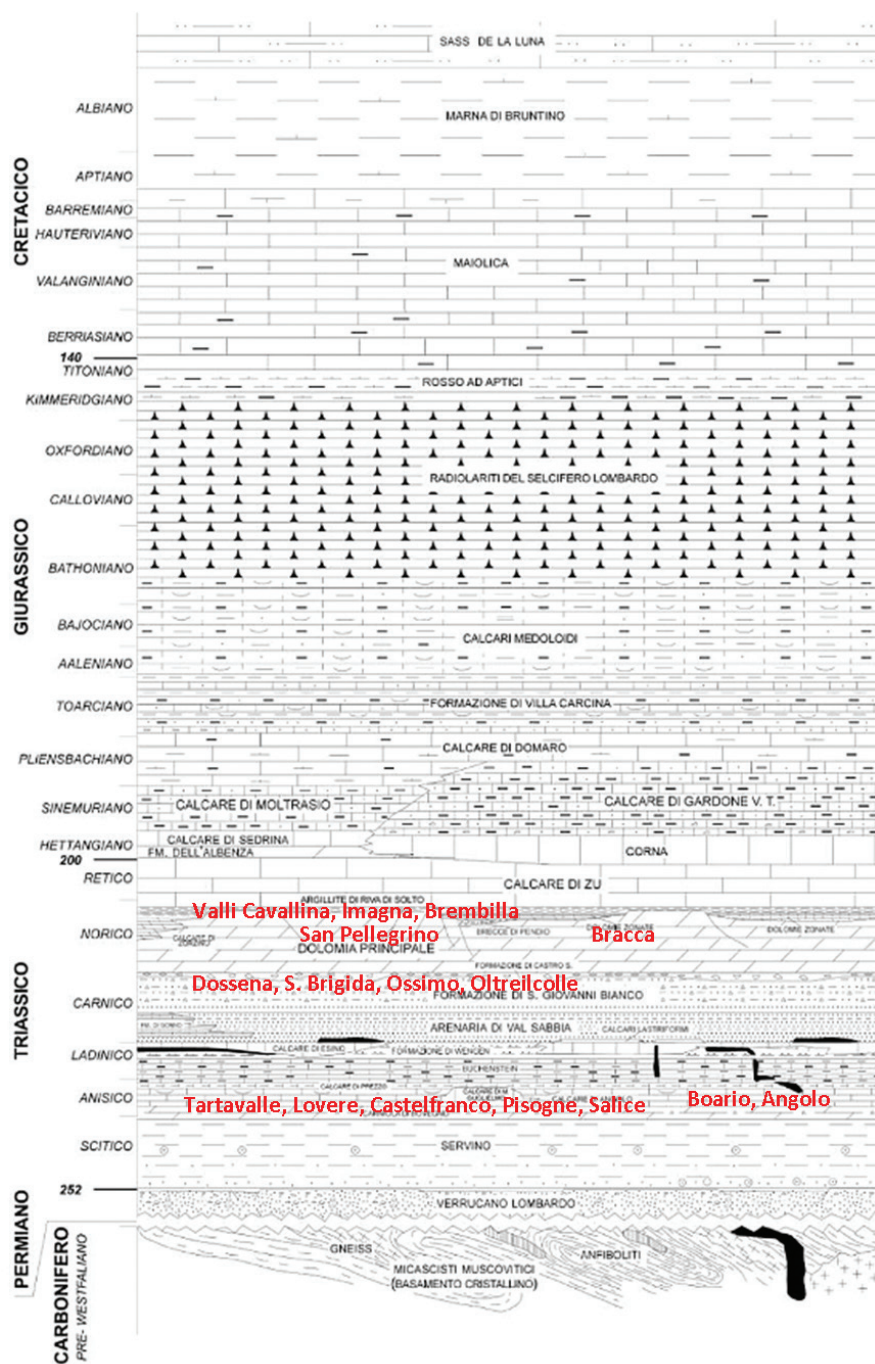


Fig. 3 - Schema stratigrafico della successione sedimentaria nell'area del Foglio Iseo (Foglio 099 della Carta Geologica d'Italia alla scala 1:50.000). Nello schema sono indicate in rosso le fonti minerali o i gruppi di fonti più importanti in corrispondenza delle loro formazioni di emergenza.

Fig. 3 - Sedimentary sequence stratigraphic scheme of Iseo geological map area (Sheet 099 of Geological Map of Italy scale 1: 50,000). The scheme shows in red mineral springs or main groups of springs corresponding to their emergency geological formations.



Fig. 4 - Fasi di campionamento e di misura alle sorgenti di Salice di Prestine (in alto a sinistra), della galleria di Pisogne sulla SS n. 42 (in alto a destra), di Boario di Gromo (in basso a sinistra) e Molognetta di Gaverina terme (in basso a destra).

Fig. 4 - Sampling and measurement operations at Salice di Prestine spring (top left), at Pisogne tunnel on the SS n. 42 (top right), at Boario di Gromo (bottom left) and Molognetta di Gaverina terme (bottom right).

dosimetro che permette di apprezzare il microlitro di acido aggiunto.

Le analisi chimiche dei campioni raccolti sono state effettuate presso il Laboratorio Centrale di ACAM Acque S.p.A. - La Spezia, impiegando: (i) un cromatografo ionico DIONEX mod. ICS-2000 per la determinazione di anioni e cationi maggiori, fluoruri, bromuri e specie dell'azoto (ii) uno spettrofotometro ICP-OES Perkin-Elmer Optima 2000DV dotato di sistema di nebulizzazione, riscaldamento e condensazione del nebulizzato modello Apex-E® per la misura dei metalli in traccia e della silice. L'alcalinità totale è stata determinata nuovamente in laboratorio per titolazione acidimetrica con HCl 0.1N ed un indicatore misto (rosso metile e verde bromo-cresolo).

Il profilo completo delle analisi eseguite ed i limiti di rilevanza strumentale sono riportati in tabella 1.

E' stato effettuato per tutte le analisi il controllo di elettro-neutralità della soluzione acquosa verificando che per tutti i campioni analizzati la somma delle concentrazioni dei cationi bilanci, entro limiti accettabili ( $<|5\%|$ ), la somma degli anioni.

Nella tabelle A e B sono elencate le sorgenti campionate ed analizzate nel corso di questo studio ed i relativi dati analitici originali. Nella tabella C sono elencate, in ordine di sigla identificativa, tutte le sorgenti considerate nell'elaborazione dei dati che compongono il set di 406 analisi totali (i dati bibliografici non sono riportati per brevità). In tutte le tabelle in appendice la colonna "ID" contiene la sigla del campione riportata nei grafici dei paragrafi seguenti. Nella tavola 1 infine, sono ubicate le sorgenti studiate sulla mappa geologico-strutturale pubblicata dal C.N.R. nel 1991.

I dati ottenuti sono stati elaborati con le tecniche di geochimica applicata mediante diagrammi classificativi e di correlazione. I dati analitici sono stati inseriti nel codice di calcolo geochimico PhreeqcI1 (Parkhurst e Appelo 1999) con l'obiettivo di modellizzare: (i) la possibile incidenza del processo dedolomitizzazione sulla composizione di queste acque ipotizzando diverse condizioni iniziali di pressione parziale di CO<sub>2</sub> e di saturazione rispetto alla calcite, (ii) i fenomeni di miscela delle acque di San Pellegrino / Bracca, (iii) i processi geochimici che originano le acque sulfuree. Le funzioni geotermometriche classiche (Anorsson 1983; Fournier 1991; Giggenbach 1988) sono state utilizzate per lo studio delle acque termali di San Pellegrino / Bracca.

PhreeqcI è un programma che permette di eseguire un'ampia varietà di calcoli geochimici su soluzioni acquose a bassa temperatura quali (1) calcoli di speciazione e degli indice di saturazione, (2) reazioni "batch" e calcoli di trasporto unidimensionale che comportano reazioni reversibili, (3) modellazione inversa che spiega l'evoluzione della composizione di acque diverse, entro limiti di incertezza specificati.

Tab. 1 - Determinazioni analitiche e limiti di rilevanza.

Tab. 1 - List of analytical determinations and detection limits.

Analisi di terreno
Temperatura
pH
Potenziale redox
Conducibilità a 20°C
Alcalinità totale
Analisi di laboratorio
Calcio (L.r.= 0.1 mg/l)
Magnesio (L.r.= 0.1 mg/l)
Sodio (L.r. = 0.1 mg/l)
Potassio (L.r. = 0.05 mg/l)
Alcalinità (L.r. = 0.01 meq/l)
Solfato (L.r. = 0.1 mg/l)
Cloruro (L.r. = 0.1 mg/l)
Fluoruro (L.r. = 0.05 mg/l)
Bromuro (L.r. = 0.05 mg/l)
Nitrato (L.r. = 0.05 mg/l)
Nitrito (L.r. = 0.05 mg/l)
Ammonio (L.r. = 0.05 mg/l)
Silice (L.r. = 5 µg/l)
Ferro (L.r. = 5 µg/l)
Stronzio (L.r. = 5 µg/l)
Litio (L.r. = 5 µg/l)
L.r. = limite di rilevanza

Tab. A - Elenco acque campionate.

*Tab. A - List of sampled waters.*

ACQUE CAMPIONATE INDICATE NELLA MAPPA DI TAVOLA 1				
NOME	LOCALITÀ	COMUNE	PROV	ID
Sorgente Sulfurea Brembilla	Valcava	Brembilla	BG	BRE
Sorgente Poltragno	Poltragno	Castro	BG	POL
Sorgente Asnera	Dossena	Dossena	BG	ASN
Fonte Molognetta	Parco Terme	Gaverina Terme	BG	GMO
Pozzo #2 Fonte Centrale	Parco Terme	Gaverina Terme	BG	GPC
Pozzo #3 Fonte Centrale	Parco Terme	Gaverina Terme	BG	GPC
Sorgente Ferruginosa	Boario di Gromo	Gromo	BG	FER
Fontana San Giorgio	Lovere - San Giorgio	Lovere	BG	LOV
Sorgente Biff	Lovere - Trello	Lovere	BG	BIF
Sorgente Adamantina	San Felice	Monasterolo	BG	FEL
Fonte del Drago	Fonte	Oltreilcolle	BG	DRA
Fonte Palazzolo	Terme	San Pellegrino Terme	BG	PEL
Galleria Cava Bolferino	Bolferino	Santa Brigida	BG	BOL
Fonte della Salute	Terme	Sant'Omobono Imagna	BG	OMB
Acqua spinosa	Parco Fonti	Spinone al Lago	BG	SPI
Fonte Nuova	Parco Delle Terme	Angolo Terme	BS	SSN
Fonte San Silvestro	Parco Delle Terme	Angolo Terme	BS	SSI
Sorgente Pizzoli	Roncorsaglie	Borno	BS	PIZ
Sorgente Cava Gesso	Castelfranco	Costa Volpino	BS	CSF
Sorgente Galleria	Galleria Rogno	Costa Volpino	BS	VOL
Antica Fonte	Terme di Boario	Darfo Boario Terme	BS	ANT
Fonte Boario	Terme di Boario	Darfo Boario Terme	BS	BOA
Fonte Fausta	Terme di Boario	Darfo Boario Terme	BS	FAU
Fonte Igea	Terme di Boario	Darfo Boario Terme	BS	IGE
Fonte Aiva Forta	Ossimo Superiore	Ossimo	BS	OSS
Finestra c/o Galleria SS42	Cava di gesso	Pisogne	BS	PIS
Fonte di Salice	Salice	Prestine	BS	SAL
Sorgente Sulfurea	Maggianico Barco	Lecco	LC	MAG
Vulcanetto di fango	Tartavalle Terme	Taceno	LC	TAR
ACQUE CAMPIONATE NON COMPRESSE NELLA MAPPA DI TAVOLA 1				
NOME	LOCALITÀ	COMUNE	PROV	ID
Fonte Antigola	Antigola	Cevo	BS	CEV
Fonte Busana	Acqua Collis	Collio	BS	COL
Fonte San Carlo	Collera	Irma	BS	IRM
Fonte Ardesa	Ardesa	Preseglie	BS	ARD
Sorgente Fiumelatte	Fiumelatte	Varenna	LC	FLA

Tab. B - Dati analitici delle acque campionate (ID. = sigla campione utilizzata nei grafici, CL. = classificazione dell'acqua, PROV. = Provincia, E.C. = conducibilità elettrica a 20°C, < l.r. = minore del limite di rilevabilità strumentale, n.d. = non determinato, E = bilancio ionico).

Tab. B - Sampled waters analytical data (ID. = sample code used in graphs, CL. = water classification, PR. = Province, E.C. = electrical conductivity at 20 °C, <l.r. = less than instrumental detection limit, n.d. = not determined, E = ionic balance).

DATI ANALITICI DELLE ACQUE CAMPIONATE							
ID	CL	PROV	COMUNE	NOME	LOCALITÀ	E.C. ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	pH
PIZ	[A]	BS	BORNO	SORGENTE PIZZOLI	RONCORSAGLIE	216	7.43
CEV	[A]	BS	CEVO	FONTE ANTIGOLA	ANTIGOLA	66	6.80
COL	[A]	BS	COLLIO	FONTE BUSANA	ACQUA COLLIS	180	7.61
VOL	[A]	BS	COSTA VOLPINO	SORGENTE GALLERIA	GALLERIA ROGNO	293	7.12
GPC	[A]	BG	GAVERINA TERME	POZZO #2 FONTE CENTRALE	PARCO TERME	542	7.20
GPC	[A]	BG	GAVERINA TERME	POZZO #3 FONTE CENTRALE	PARCO TERME	651	7.11
FER	[A]	BG	GROMO	SORG. FERR. BOARIO	BOARIO DI GROMO	210	6.99
IRM	[A]	BS	IRMA	FONTE SAN CARLO	COLLERA	314	7.62
LOV	[A]	BG	LOVERE	FONTANA SAN GIORGIO	ACQUEDOTTO LOVERE	391	6.99
ARD	[A]	BS	PRESEGLIE	FONTE ARDESSA	ARDESSA	166	6.10
SPI	[A]	BG	SPINONE AL LAGO	FONTANINO DELL'ALPINO	PARCO FONTI	578	7.18
FLT	[A]	LC	VARENNA	FIUMELATTE	FIUMELATTE	181	8.04
SSN	[B]	BS	ANGOLO TERME	FONTE NUOVA	TERME DI ANGOLO	1452	7.33
SSI	[B]	BS	ANGOLO TERME	FONTE SAN SILVESTRO	TERME DI ANGOLO	1442	7.16
BOL	[B]	BG	AVERARA	GALLERIA CAVA BOLFERINO	AVERARA	2170	7.54
POL	[B]	BG	CASTRO	SORGENTE POLTRAGNO	POLTRAGNO	672	7.52
CSF	[B]	BS	COSTA VOLPINO	SORGENTE CAVA GESSO	CASTELFRANCO	2050	7.39
ANT	[B]	BS	DARFO BOARIO TERME	ANTICA FONTE	TERME DI BOARIO	2370	7.07
BOA	[B]	BS	DARFO BOARIO TERME	FONTE BOARIO	TERME DI BOARIO	770	7.60
FAU	[B]	BS	DARFO BOARIO TERME	FONTE FAUSTA	TERME DI BOARIO	2540	6.98
IGE	[B]	BS	DARFO BOARIO TERME	FONTE IGEA	TERME DI BOARIO	1781	7.39
ASN	[B]	BG	DOSSENA	SORGENTE ASNERA	DOSSENA	1802	7.41
BIF	[B]	BG	LOVERE	SORGENTE BIFF	TRELLO	740	7.50
DRA	[B]	BG	OLTREILCOLLE	FONTE DEL DRAGO	FONTE	1586	7.54
OSS	[B]	BS	OSSIMO	FONTE AIVA FORTA	OSSIMO SUPERIORE	1097	7.28
PIS	[B]	BS	PISOGNE	GALLERIA S.S. TONALE	PISOGNE	2230	7.22
SAL	[B]	BS	PRESTINE	FONTE MINERALE	SALICE	1305	7.15
PEL	[B]	BG	SAN PELLEGRINO TERME	FONTE PALAZZOLO	SAN PELLEGRINO TERME	1329	7.49
TAR	[B]	LC	TACENO	VULCANETTO DI FANGO	TARTAVALLE TERME	2060	7.29
BRE	[C]	BG	BREMBILLA	FONTE DEL SULFE	VALCAVA	753	7.34
GMO	[C]	BG	GAVERINA TERME	FONTE MOLOGNETTA	PARCO TERME	872	8.53
MAG	[C]	LC	LECCO	FONTE DELLA SALUTE	MAGGIANICO BARCO	368	7.45
FEL	[C]	BG	MONASTEROLO	ADAMANTINA (SULFUREA)	SAN FELICE	975	7.20
OMB	[C]	BG	SANT'OMOBONO IMAGNA	FONTE DELLA SALUTE	TERME	689	7.36



Tab. B - Dati analitici delle acque campionate (ID. = sigla campione utilizzata nei grafici, CL. = classificazione dell'acqua, PROV. = Provincia, E.C. = conducibilità elettrica a 20°C, < l.r. = minore del limite di rilevabilità strumentale, n.d. = non determinato, E = bilancio ionico).

Tab. B - Sampled waters analytical data (ID. = sample code used in graphs, CL. = water classification, PR. = Province, E.C. = electrical conductivity at 20 °C, <l.r. = less than instrumental detection limit, n.d. = not determined, E = ionic balance).

DATI ANALITICI DELLE ACQUE CAMPIONATE																
T (°C)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	Na (mg/l)	K (mg/l)	HCO <sub>3</sub> (mg/l)	SO <sub>4</sub> (mg/l)	Cl (mg/l)	NO <sub>3</sub> (mg/l)	SiO <sub>2</sub> (mg/l)	Sr (mg/l)	Li (mg/l)	Fe <sub>tot</sub> (mg/l)	F (mg/l)	Br (mg/l)	NH <sub>4</sub> (mg/l)	E (%)
10.1	35.18	11.13	3.40	1.10	158.65	9.64	0.89	0.58	8.34	< l.r.	< l.r.	< l.r.	0.06	< l.r.	0.150	0.25
9.2	6.20	4.70	1.40	0.20	36.61	5.30	0.50	< l.r.	8.00	0.01	< l.r.	< l.r.	0.10	< l.r.	< l.r.	2.14
9.9	25.97	11.35	1.52	1.22	126.61	14.67	1.19	3.30	< l.r.	< l.r.	< l.r.	< l.r.	< l.r.	< l.r.	< l.r.	-2.97
12.6	56.49	10.98	3.75	0.49	172.69	32.86	2.04	9.75	< l.r.	< l.r.	< l.r.	< l.r.	1.52	< l.r.	< l.r.	1.12
14.5	85.12	21.81	4.04	0.58	353.80	48.22	1.25	1.01	5.99	6.55	< l.r.	< l.r.	0.43	< l.r.	< l.r.	-3.76
14.5	98.64	25.93	7.10	0.97	372.22	96.60	2.76	0.47	7.78	10.69	< l.r.	0.066	0.42	< l.r.	0.183	-3.65
7.3	29.24	10.05	0.84	0.63	67.73	59.59	1.51	< l.r.	6.15	< l.r.	< l.r.	0.410	< l.r.	< l.r.	< l.r.	-0.85
8.3	52.60	12.10	2.10	0.80	164.75	43.70	1.40	6.70	8.20	< l.r.	< l.r.	< l.r.	0.20	< l.r.	< l.r.	-0.50
12.5	70.76	19.92	2.27	0.50	228.21	56.29	2.10	3.07	< l.r.	< l.r.	< l.r.	< l.r.	0.14	< l.r.	< l.r.	2.43
11.8	19.60	3.80	9.40	2.30	64.07	10.50	2.40	16.70	< l.r.	0.20	< l.r.	< l.r.	0.20	< l.r.	0.100	4.46
14.0	98.01	32.59	7.12	0.59	390.53	60.20	3.07	1.46	< l.r.	< l.r.	< l.r.	< l.r.	0.00	< l.r.	< l.r.	0.81
7.6	33.85	8.03	1.14	0.14	130.10	3.18	0.38	3.44	< l.r.	< l.r.	< l.r.	< l.r.	0.02	< l.r.	< l.r.	2.90
12.8	250.10	71.61	2.94	0.79	239.93	745.28	2.33	4.63	9.14	11.00	< l.r.	< l.r.	0.30	< l.r.	0.124	-2.14
12.8	268.00	76.73	3.51	1.12	245.02	734.92	2.85	4.66	10.15	11.05	< l.r.	< l.r.	0.39	< l.r.	0.167	1.62
8.6	573.30	38.79	3.56	0.72	232.82	1333.03	3.71	9.87	5.04	7.55	< l.r.	0.039	0.12	< l.r.	0.195	0.53
11.7	120.60	24.19	2.12	0.57	209.43	211.14	2.21	5.03	4.64	1.09	< l.r.	< l.r.	0.22	< l.r.	< l.r.	0.98
12.0	584.78	27.46	2.99	0.70	134.24	1385.92	4.02	< l.r.	< l.r.	< l.r.	< l.r.	< l.r.	1.13	< l.r.	< l.r.	0.61
15.0	612.96	77.70	9.23	3.43	306.93	1542.11	8.22	7.11	12.38	3.24	0.006	1.284	0.85	< l.r.	0.385	0.14
18.0	125.12	38.19	6.13	2.06	308.15	219.35	4.23	5.49	11.73	7.25	0.003	0.009	0.43	< l.r.	0.110	0.14
18.5	588.28	125.01	20.29	1.84	264.21	1734.18	14.91	1.58	16.21	6.46	0.017	0.427	0.91	< l.r.	0.557	-0.18
14.0	421.32	59.06	12.49	2.33	250.18	1060.16	9.65	5.28	9.94	4.61	0.006	0.042	0.96	< l.r.	0.263	0.08
8.8	469.80	24.75	4.16	0.99	246.03	1030.11	3.99	3.41	3.60	4.47	< l.r.	< l.r.	0.26	< l.r.	0.116	0.29
12.6	138.50	24.48	2.36	0.55	215.53	265.62	2.01	7.97	6.37	1.18	< l.r.	< l.r.	0.14	< l.r.	0.129	-0.97
5.1	439.30	32.70	2.20	1.30	155.60	1019.20	2.70	4.10	1.40	4.33	< l.r.	< l.r.	0.50	< l.r.	0.200	1.90
11.4	235.60	22.02	8.09	8.33	285.18	428.10	8.00	18.04	7.70	3.11	< l.r.	< l.r.	0.08	< l.r.	0.085	0.37
12.9	593.30	36.05	7.13	1.43	186.05	1406.58	5.94	1.84	9.87	9.31	< l.r.	< l.r.	0.16	< l.r.	0.182	0.95
9.1	448.03	74.30	6.52	3.63	167.81	1256.67	14.40	< l.r.	< l.r.	19.60	< l.r.	< l.r.	4.77	< l.r.	< l.r.	-0.44
21.7	196.60	56.29	42.37	2.58	256.20	512.14	56.36	1.26	10.47	2.12	0.110	< l.r.	0.65	0.642	0.200	-0.27
11.0	482.00	115.71	9.05	9.18	201.30	1433.04	2.85	2.79	17.27	10.32	< l.r.	< l.r.	0.57	< l.r.	0.359	1.74
11.4	57.18	20.08	112.40	1.12	471.68	104.28	4.93	1.22	6.52	< l.r.	< l.r.	< l.r.	1.77	< l.r.	< l.r.	-3.81
13.0	9.62	7.48	235.70	0.48	644.77	17.37	4.70	0.00	8.19	1.48	< l.r.	< l.r.	2.20	< l.r.	0.248	0.89
15.1	34.90	25.40	15.70	1.00	248.96	21.70	0.80	0.20	13.90	3.91	< l.r.	< l.r.	< l.r.	< l.r.	< l.r.	0.71
12.6	139.90	55.90	24.50	1.40	264.21	399.30	2.00	0.30	20.60	20.90	< l.r.	< l.r.	2.10	< l.r.	0.800	1.48
14.0	84.51	38.10	28.43	3.31	349.64	101.82	14.69	0.87	n.d.	n.d.	< l.r.	< l.r.	< l.r.	< l.r.	1.660	2.81

Tab. C - Elenco delle acque studiate (tabella ordinata per identificativo della sorgente (ID.) utilizzato nei grafici, N. ANALISI = numero di analisi complete per ogni sorgente, CL. = classificazione dell'acqua, in grassetto sottolineato le fonti campionate).

Tab. C - List of studied waters (table ordered by spring identification (ID.) used in the graphs, N. ANALYSIS = number of complete analysis, CL. = water classification, in bold underlined sampled springs).

ELENCO DELLE ACQUE STUDIATE						
ID	PROV	COMUNE	NOME	LOCALITÀ	N. ANALISI	CLASS
ALB	BG	ALBINO	VALMANNA	ALBINO	1	[A]
ALL	BS	SALO'	SORGENTE ALLEGRA	SALO'	1	[A]
ANG	BS	ANGOLO TERME	ACQUEDOTTO ZONA 1	TERME DI ANGOLO	1	[A]
ANG	BS	ANGOLO TERME	ACQUEDOTTO ZONA 2	TERME DI ANGOLO	1	[A]
ANG	BS	ANGOLO TERME	ACQUEDOTTO ZONA 2	TERME DI ANGOLO	1	[A]
ANG	BS	ANGOLO TERME	ACQUEDOTTO ZONA 3	TERME DI ANGOLO	1	[A]
ANT	BS	DARFO BOARIO TERME	ANTICA FONTE	TERME DI BOARIO	3	[B]
<b><u>ARD</u></b>	<b><u>BS</u></b>	<b><u>PRESEGLIE</u></b>	<b><u>FONTE ARDESSA</u></b>	<b><u>ARDESSA</u></b>	<b><u>1</u></b>	<b><u>[A]</u></b>
<b><u>ASN</u></b>	<b><u>BG</u></b>	<b><u>DOSSENA</u></b>	<b><u>SORGENTE ASNERA</u></b>	<b><u>DOSSENA</u></b>	<b><u>1</u></b>	<b><u>[B]</u></b>
BER	BG	TRESCORE BALNEARIO	FONTE BEROA	TERME DI TRESCORE	1	[D]
BIF	BG	LOVERE	SORGENTE BIFF	TRELLO	2	[B]
BOA	BS	DARFO BOARIO TERME	FONTE BOARIO	TERME DI BOARIO	10	[B]
<b><u>BOL</u></b>	<b><u>BG</u></b>	<b><u>AVERARA</u></b>	<b><u>GALLERIA CAVA BOLFERINO</u></b>	<b><u>AVERARA</u></b>	<b><u>1</u></b>	<b><u>[B]</u></b>
BRA	BG	ZOGNO	ANTICA FONTE BRACCA	AMBRIA	11	[B]
BRE	BG	BREMBILLA	SORG. SOLFUREA BREMBILLA	VALCAVA	2	[C]
BRN	SO	PIURO	BERNINA	VALLE AUROSINA	10	[A]
BRU	BG	BERBENNO	VAL BRUNONE	SCANAROLA	1	[C]
CEV	BS	CEVO	FONTE ANTIGOLA	ANTIGOLA	1	[A]
CHI	CO	PLESIO	CHIARELLA	PLESIO	9	[A]
CLE	BG	MONASTEROLO	SORGENTE CASALE	CASALE	1	[C]
<b><u>COL</u></b>	<b><u>BS</u></b>	<b><u>COLLIO</u></b>	<b><u>FONTE BUSANA</u></b>	<b><u>ACQUA COLLIS</u></b>	<b><u>1</u></b>	<b><u>[A]</u></b>
<b><u>CSE</u></b>	<b><u>BS</u></b>	<b><u>COSTA VOLPINO</u></b>	<b><u>SORGENTE CAVA GESSO</u></b>	<b><u>CASTELFRANCO</u></b>	<b><u>1</u></b>	<b><u>[B]</u></b>
DAG	LC	INTROBIO	DAGGIO	INTROBIO	10	[A]
<b><u>DRA</u></b>	<b><u>BG</u></b>	<b><u>OLTREILCOLLE</u></b>	<b><u>FONTE DEL DRAGO</u></b>	<b><u>FONTE</u></b>	<b><u>1</u></b>	<b><u>[B]</u></b>
FAU	BS	DARFO BOARIO TERME	FONTE FAUSTA	TERME DI BOARIO	4	[B]
FEL	BG	MONASTEROLO	ADAMANTINA (SOLFUREA)	S. FELICE	2	[C]
<b><u>FER</u></b>	<b><u>BG</u></b>	<b><u>GROMO</u></b>	<b><u>SORG. FERR. BOARIO</u></b>	<b><u>BOARIO DI GROMO</u></b>	<b><u>1</u></b>	<b><u>[A]</u></b>
FLA	BG	ZOGNO	FONTE FLAVIA	AMBRIA	10	[A]
<b><u>FLT</u></b>	<b><u>LC</u></b>	<b><u>VARENNA</u></b>	<b><u>FIUMELATTE</u></b>	<b><u>FIUMELATTE</u></b>	<b><u>1</u></b>	<b><u>[A]</u></b>
FOP	BG	MONASTEROLO	FONTE FOPPA	MONASTEROLO	1	[C]
FRA	CO	CADORAGO	SAN FRANCESCO	CADORAGO	6	[A]
FRD	VA	CIMBRO DI VERGIATE	FRIDA	CIMBRO DI VERGIATE	2	[A]
FRI	SO	PIURO	FRISIA	VALLE AUROSINA	8	[A]
GAJ	CO	CANZO	FONTE GAJUM	CANZO	6	[A]
GBA	BG	GAVERINA TERME	FONTE BASSA	PARCO TERME	1	[C]
GCE	BG	GAVERINA TERME	FONTE CENTRALE	PARCO TERME	2	[C]
GEM	BG	MONASTEROLO	GEMMA	MONASTEROLO	2	[B]
GIP	BG	GAVERINA TERME	FONTE IPPOCASTANO	PARCO TERME	1	[C]
GMO	BG	GAVERINA TERME	FONTE MOLOGNETTA	PARCO TERME	2	[C]
GPC	BG	GAVERINA TERME	POZZI FONTE CENTRALE	PARCO TERME	9	[A]
GPC	BG	GAVERINA TERME	POZZI FONTE CENTRALE	PARCO TERME	2	[B]
<b><u>GPC</u></b>	<b><u>BG</u></b>	<b><u>GAVERINA TERME</u></b>	<b><u>POZZO #2 FONTE CENTRALE</u></b>	<b><u>PARCO TERME</u></b>	<b><u>2</u></b>	<b><u>[A]</u></b>
<b><u>GPC</u></b>	<b><u>BG</u></b>	<b><u>GAVERINA TERME</u></b>	<b><u>POZZO #3 FONTE CENTRALE</u></b>	<b><u>PARCO TERME</u></b>	<b><u>2</u></b>	<b><u>[A]</u></b>
GRI	LC	PASTURO	GRIGNA	PASTURO	4	[A]
GRO	CO	TACENO	GROTTO	TARTAVALLE TERME	5	[A]
IGE	BS	DARFO BOARIO TERME	FONTE IGEA	TERME DI BOARIO	12	[B]
<b><u>IRM</u></b>	<b><u>BS</u></b>	<b><u>IRMA</u></b>	<b><u>FONTE SAN CARLO</u></b>	<b><u>COLLERA</u></b>	<b><u>1</u></b>	<b><u>[A]</u></b>
KND	CO	INTROBIO	KINDA	INTROBIO	1	[A]
LAU	CO	PLESIO	FONTELAURA	PLESIO	3	[A]
LEO	LC	PRIMALUNA	LEONARDO	PRIMALUNA	7	[A]

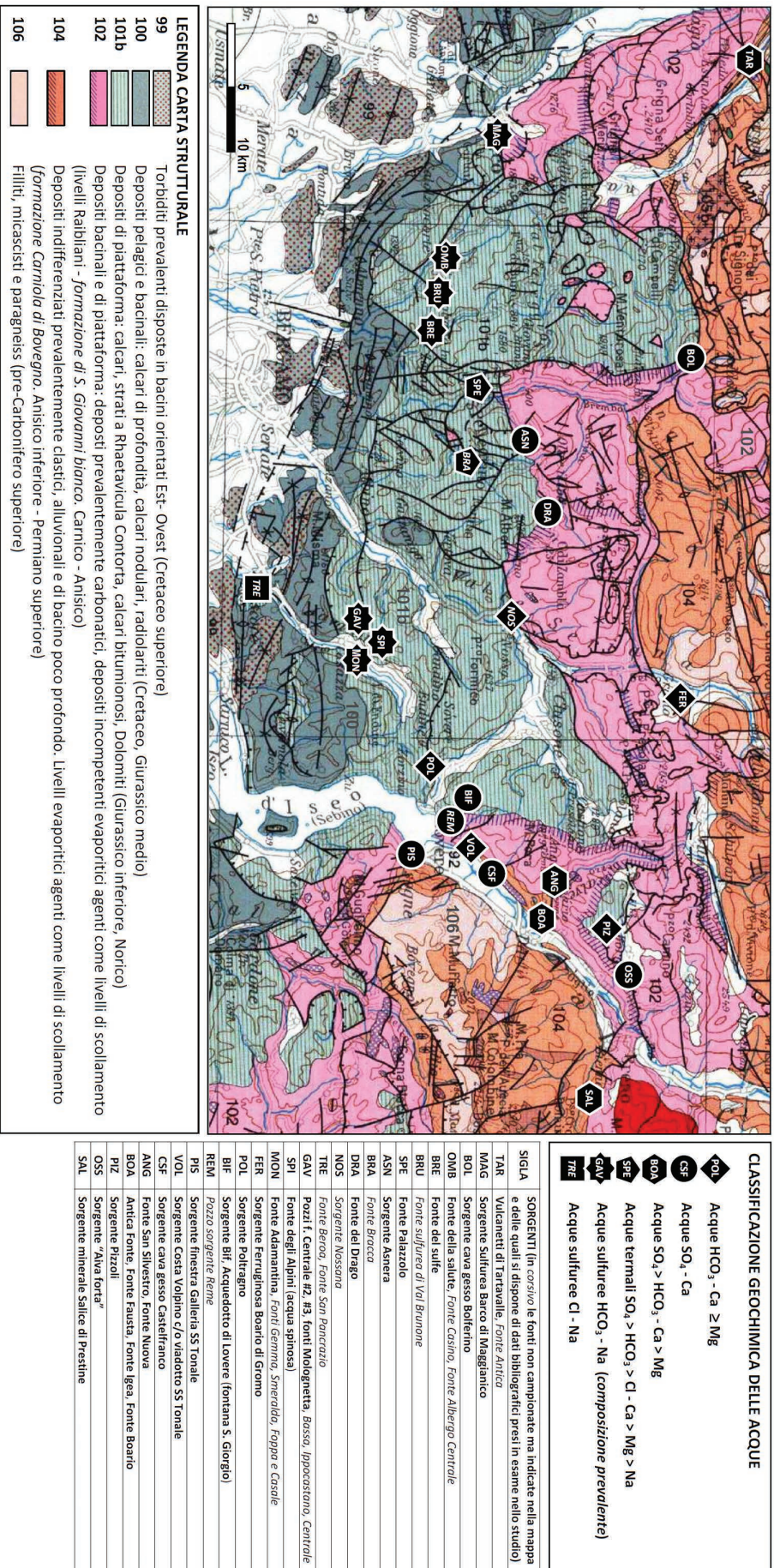


Tab. C - Elenco delle acque studiate (tabella ordinata per identificativo della sorgente (ID.) utilizzato nei grafici, N. ANALISI = numero di analisi complete per ogni sorgente, CL. = classificazione dell'acqua, in grassetto sottolineato le fonti campionate).

Tab. C - List of studied waters (table ordered by spring identification (ID.) used in the graphs, N. ANALYSIS = number of complete analysis, CL. = water classification, in bold underlined sampled springs).

ELENCO DELLE ACQUE STUDIATE						
ID	PROV	COMUNE	NOME	LOCALITÀ	N. ANALISI	CLASS
LEV	SO	VALDISOTTO	LEVISSIMA	DOSSO	18	[A]
LIM	BG	SAN PELLEGRINO TERME	FONTE LIMPIA	SAN PELLEGRINO TERME	6	[A]
LND	BS	SALO'	SORGENTE LINDA	SALO'	8	[A]
<b>LOV</b>	<b>BG</b>	<b>LOVERE</b>	<b>FONTANA S. GIORGIO</b>	<b>ACQUEDOTTO LOVERE</b>	<b>1</b>	<b>[A]</b>
LUI	CO	BARNI	FONTE SAN LUIGI	BARNI	9	[A]
LUN	LC	PRIMALUNA	LUNA	PRIMALUNA	4	[A]
<b>MAG</b>	<b>LC</b>	<b>LECCO</b>	<b>SORG. SULFUREA</b>	<b>MAGGIANICO BARCO</b>	<b>1</b>	<b>[C]</b>
MAN	BS	BAGOLINO	MANIVA	SORGENTE SELVA	5	[A]
NEV	CO	CADORAGO	NEVE	CADORAGO	2	[A]
NOS	BG	PONTE NOSSA	SORGENTE NOSSANA	PONTE NOSSA	1	[A]
NUO	BG	ZOGNO	NUOVA FONTE	AMBRIA	2	[A]
OMB	BG	S. OMOBONO IMAGNA	ALBERGO CENTRALE	TERME	1	[C]
OMB	BG	S. OMOBONO IMAGNA	CASINO	TERME	1	[C]
OMB	BG	S. OMOBONO IMAGNA	FONTE DELLA SALUTE	TERME	2	[C]
ORO	BG	VILLA D'ALME'	SORGENTE OROBICA	VILLA D'ALME'	7	[A]
<b>OSS</b>	<b>BS</b>	<b>OSSIMO</b>	<b>FONTE AIVA FORTA</b>	<b>OSSIMO SUPERIORE</b>	<b>1</b>	<b>[B]</b>
PAN	BG	TRESCORE BALNEARIO	FONTE SAN PANCRAZIO	TERME DI TRESORE	4	[D]
PAR	CO	LANZO D'INTELVI	PARAVISO	LANZO D'INTELVI	6	[A]
<b>PEL</b>	<b>BG</b>	<b>SAN PELLEGRINO TERME</b>	<b>FONTE PALAZZOLO</b>	<b>SAN PELLEGRINO TERME</b>	<b>1</b>	<b>[B]</b>
PEL	BG	SAN PELLEGRINO TERME	SAN PELLEGRINO	SAN PELLEGRINO TERME	18	[B]
PIN	BG	CLUSONE	SORGENTE SALES	PINETA DI CLUSONE	11	[A]
PIO	BG	LENNA	PIODA	LENNA	4	[A]
<b>PIS</b>	<b>BS</b>	<b>PISOGNE</b>	<b>GALLERIA SS PISOGNE</b>	<b>PISOGNE</b>	<b>1</b>	<b>[B]</b>
<b>PIZ</b>	<b>BS</b>	<b>BORNO</b>	<b>SORGENTE PIZZOLI</b>	<b>RONCORSAGLIE</b>	<b>1</b>	<b>[A]</b>
PLI	CO	TAVERNERIO	PLINIA DEL TISONE	TAVERNERIO	3	[A]
<b>POL</b>	<b>BG</b>	<b>CASTRO</b>	<b>SORGENTE POLTRAGNO</b>	<b>POLTRAGNO</b>	<b>1</b>	<b>[B]</b>
PRA	BG	SAN PELLEGRINO TERME	PRACASTELLO	SAN PELLEGRINO TERME	7	[B]
PRE	BG	VILLA D'ALME'	PREALPI	VILLA D'ALME'	8	[A]
PRI	BG	SPINONE AL LAGO	SORGENTE PRIMULA	PARCO FONTI	7	[A]
PRS	BG	CLUSONE	SORGENTE PRESOLANA	PINETA DI CLUSONE	6	[A]
QUZ	CO	LANZO D'INTELVI	QUARZIA	LANZO D'INTELVI	1	[A]
REM	BG	LOVERE	POZZO REME	CAVA GESSI	1	[B]
<b>SAL</b>	<b>BS</b>	<b>PRESTINE</b>	<b>SALICE</b>	<b>SALICE</b>	<b>1</b>	<b>[B]</b>
SAN	CO	CADORAGO	SANT'ANTONIO	CADORAGO	10	[A]
SIL	BS	DARFO BOARIO TERME	FONTE SILIA	TERME DI BOARIO	5	[B]
SME	BG	MONASTEROLO	SMERALDA	MONASTEROLO	2	[A]
SOL	BS	NUVOLENTO	SOLE	NUVOLENTO	7	[A]
<b>SPI</b>	<b>BG</b>	<b>SPINONE AL LAGO</b>	<b>FONTANINO DELL'ALPINO</b>	<b>PARCO FONTI</b>	<b>1</b>	<b>[A]</b>
SPI	BG	SPINONE AL LAGO	SAN CARLO DI SPINONE	PARCO FONTI	13	[A]
SPS	BG	SPINONE AL LAGO	ACQUA MINERALE SPINOSA	PARCO FONTI	1	[C]
SSI	BS	ANGOLO TERME	FONTE SAN SILVESTRO	TERME DI ANGOLO	8	[B]
<b>SSN</b>	<b>BS</b>	<b>ANGOLO TERME</b>	<b>FONTE NUOVA</b>	<b>TERME DI ANGOLO</b>	<b>1</b>	<b>[B]</b>
STE	BG	MOJO DE CALVI	STELLA ALPINA	MOJO DE CALVI	9	[A]
TAR	LC	TACENO	FONTE ANTICA	TARTAVALLE TERME	3	[B]
TAV	BS	SALO'	FONTE TAVINA	SALO'	6	[A]
VAI	BS	BAGOLINO	VAIA	SORGENTE MIGNANO	4	[A]
VAL	BS	VALLIO TERME	CASTELLO	VALLIO	8	[A]
VIT	BS	DARFO BOARIO TERME	VITAS	TERME DI BOARIO	6	[A]
VMA	BG	LOVERE	SORGENTE VAL MARINO	VAL MARINO	1	[B]
<b>VOL</b>	<b>BS</b>	<b>COSTA VOLPINO</b>	<b>SORGENTE GALLERIA</b>	<b>GALLERIA ROGNO</b>	<b>1</b>	<b>[A]</b>

## CLASSIFICAZIONE DELLE ACQUE E PUNTI DI CAMPIONAMENTO (modificata da Structural Model of Italy, CNR-PFG 1991)



Tav. 1 - Mappa con ubicazione delle acque studiate e loro classificazione geochimica  
Panel 1 - Location map of studied waters and their geochemical classification.



**Risultati e discussione**

**Classificazione delle acque**

I diagrammi di classificazione geochemica di Langelier-Ludwig con HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> come anione isolato (Fig. 5) e la relativa sezione della piramide composizionale (Fig. 6) con le isolinee di salinità ionica totale in meq/l (TDS), consentono di discriminare i gruppi di acque con le relative facies geochemiche come riportati in tabella 2.

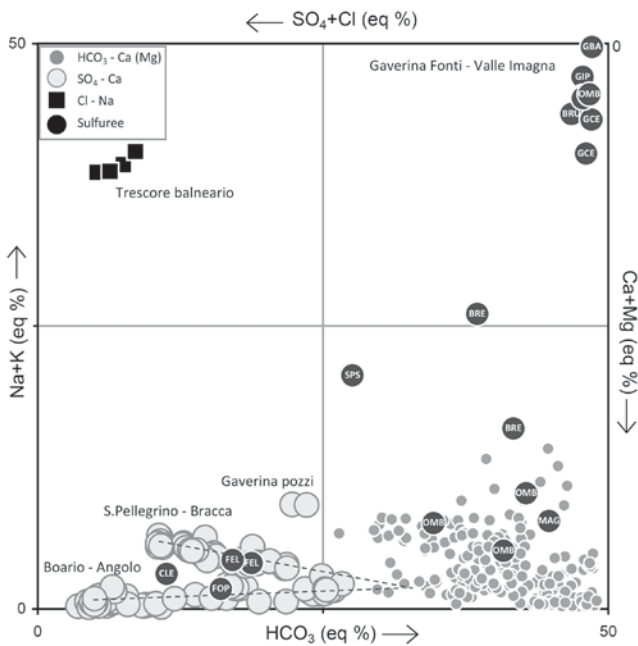


Fig. 5 - Diagramma classificativo di Langelier-Ludwig.  
Fig. 5 - Langelier-Ludwig classification diagram.

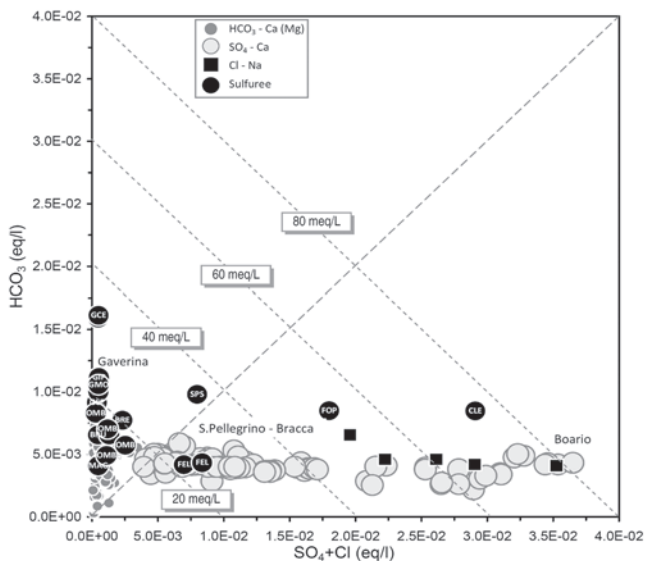


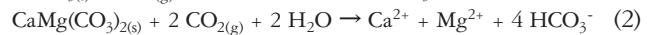
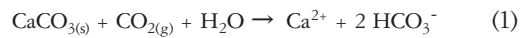
Fig. 6 - Sezione del diagramma classificativo di Langelier-Ludwig.  
Fig. 6 - Langelier-Ludwig classification diagram section.

Tab. 2 - Classificazione delle acque.  
Tab. 2 - Water classification.

[A] Acque bicarbonato calciche (salinità bassa TDS < 20 meq/l)
HCO <sub>3</sub> - Ca ≥ Mg
[B] Acque solfato calciche (salinità elevata TDS 20 ÷ 80 meq/l)
[B1] SO <sub>4</sub> - Ca
[B2] SO <sub>4</sub> > HCO <sub>3</sub> - Ca > Mg
[B3] SO <sub>4</sub> > HCO <sub>3</sub> > Cl - Ca > Mg > Na
[C] Acque sulfuree (salinità media TDS 20 ÷ 40 meq/l)
HCO <sub>3</sub> - Na (composizione prevalente)
[D] Acque clorurato sodiche (salinità elevata TDS 50 ÷ 80 meq/l)
Cl - Na

**Le acque a bicarbonato di bassa salinità (gruppo [A])**

Il gruppo comprende tutte le acque oligominerali commercializzate in Lombardia provenienti da acquiferi prevalentemente carbonatici ed acque alimentate da alcuni importanti acquiferi carsici; queste acque hanno composizioni compatibili con le reazioni di dissoluzione di calcite e dolomite in presenza di CO<sub>2</sub>



e nel grafico di figura 7 sono infatti comprese nello spazio composizionale delimitato dalle rette con pendenze fissate dai rapporti molari

$$HCO_3/Ca=4/1 \text{ e } HCO_3/Ca=2/1.$$

La dissoluzione di calcite e di dolomite avviene a pressioni parziali di CO<sub>2</sub> (pCO<sub>2</sub>) comprese tra 10<sup>-1.5</sup> e 10<sup>-2.5</sup> atm, dove la variazione di pCO<sub>2</sub> dipende largamente dalla quota di infiltrazione e quindi dalla temperatura media dei suoli (Ford and Williams 1989), con i valori più bassi che caratterizzano le

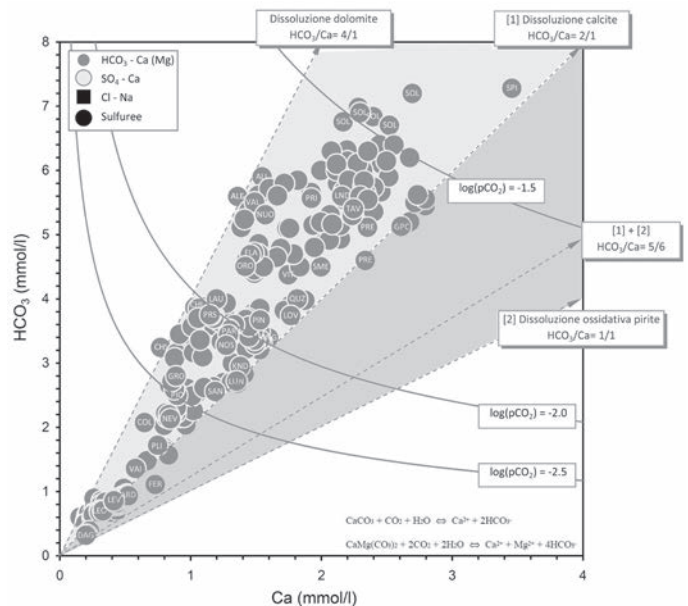


Fig. 7 - Grafico Ca vs. HCO<sub>3</sub>. Nel grafico sono anche tracciate le linee di saturazione della calcite a pressioni parziali di CO<sub>2</sub> comprese tra 0.03 atm (log(pCO<sub>2</sub>) = -1.5) e 0.003 atm (log(pCO<sub>2</sub>) = -2.5).

Fig. 7 - Ca vs. HCO<sub>3</sub> graph. The graph also shows the calcite saturation lines at CO<sub>2</sub> partial pressures between 0.03 atm (log(pCO<sub>2</sub>)=-1.5) and 0.003 atm (log(pCO<sub>2</sub>) = -2.5).

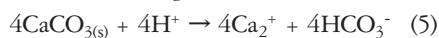
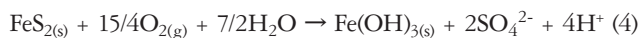
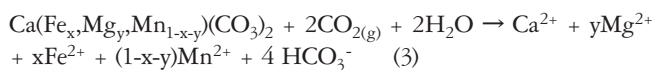
sorgenti di alta quota (es. Primaluna - quota ≈650 m) ed i valori più alti le sorgenti di quota più bassa (es. Sole - quota ≈150 m).

Nel grafico Mg-Ca di figura 8 i punti delle sorgenti Valmanna, Chiarella, Fontelaura, Grotto, Castello e Limpia, situati nel diagramma precedente in prossimità della retta con rapporto molare  $\text{HCO}_3/\text{Ca}=4/1$ , hanno rapporti molari Ca/Mg compresi tra 1 (dissoluzione di dolomite) e ≈1.3 (dissoluzione in equilibrio di dolomite e calcite a 10°C, il punto di equilibrio tra calcite e dolomite ha una particolare proprietà descritta dalla reazione:

$\text{Ca}^{2+} + \text{CaMg}(\text{CO}_3)_{2(s)} \rightleftharpoons 2\text{Ca}(\text{CO}_3)_{(s)} + \text{Mg}^{2+}$  con la corrispondente legge di azione di massa (Appelo 1996):

$K = [\text{Ca}^{2+}] [\text{Mg}^{2+}] = (K_{\text{cal}})^2 / K_{\text{dol}} = 1.25$  a 10°C) e sono pertanto compatibili con la dissoluzione di litotipi dolomitici o associazioni di litotipi calcarei e dolomitici (“dolostones”), coerentemente con le formazioni geologiche di emergenza (Dolomia principale, Calcari e dolomie di Esino).

All'interno del gruppo è stata inserita la sorgente ferruginosa di Boario di Gromo (BG), un'acqua bicarbonato solfato - calcica ferruginosa di bassa salinità (facies  $\text{SO}_4=\text{HCO}_3 - \text{Ca}$ ). La sua composizione è spiegabile con la lisciviazione di livelli Fe-carbonatici presenti nella formazione di Pizzo del diavolo e la dissoluzione di minerali contenenti ferro (carbonati e solfuri) sia per attacco della  $\text{CO}_2$  sui minerali carbonatici che per ossidazione dei solfuri secondo le reazioni:

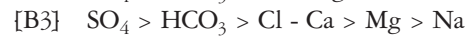


A queste reazioni va aggiunta la dissoluzione della calcite in presenza di  $\text{CO}_2$  (1). Il contemporaneo esplicarsi di questi processi è confermato dal grafico  $\text{HCO}_3/\text{Ca}$  (Fig. 7) dove il

punto di quest'acqua (sigla [FER]) ricade tra le rette con rapporto  $\text{HCO}_3/\text{Ca} = 2/1$  (reazione (1)) e  $\text{HCO}_3/\text{Ca} = 1/1$  ed in particolare in prossimità della retta con rapporto  $\text{HCO}_3/\text{Ca} = 6/5$  (somma delle reazioni (1) e (4)). Nel grafico  $\text{HCO}_3/\text{SO}_4$  (Fig. 11) il punto si posiziona sulla retta con rapporto molare  $\text{HCO}_3/\text{SO}_4=2$  identificativo della reazione di dissoluzione ossidativa della pirite (reazione (4)) e neutralizzazione per dissoluzione di calcite (reazione (5)).

### Le acque a solfato (gruppo [B])

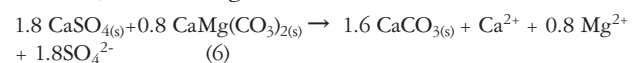
Le acque a solfato, come descritto in precedenza, possono essere suddivise in tre sottoclassi:



Alla sottoclasse [B1] appartengono le acque delle sorgenti Reme (Lovere), Drago (Oltreilcolle), cava di Bolferino (Santa Brigida), Asnera (Dossena), cava di Castelfranco (Castelfranco), Aiva forta (Ossimo) e della Galleria della SS42 (Pisogne). Alla sottoclasse [B2] sono attribuibili le acque delle sorgenti di Tartavalle, Fausta ed Antica di Boario, San Silvestro di Angolo terme e Salice di Prestine; sempre a questa sottoclasse ma con minor grado di mineralizzazione, appartengono le altre fonti di Boario (Igea, Boario e Silia). Infine la sottoclasse [B3] comprende le acque ipotermali di San Pellegrino e Bracca.

### I processi di mineralizzazione delle acque a solfato [B1] e [B2]

Le acque di Tartavalle, Boario, Angolo e Salice della sottoclasse [B2] (composizione  $\text{SO}_4 > \text{HCO}_3 - \text{Ca} > \text{Mg}$ ) sono sature o soprassature rispetto alla calcite e frequentemente sature o sottosature rispetto alla dolomite. La sottosaturazione rispetto alla dolomite ed i contenuti di  $\text{Mg}^{2+}$  superiori a quelli previsti dalla sua semplice dissoluzione (le concentrazioni massime di  $\text{Mg}^{2+}$  attese per acque in equilibrio con dolomite sono di circa 45 mg/l come da figura 8 mentre in queste acque superano 100 mg/l) possono indicare l'occorrenza del processo di dedolomitizzazione che può avvenire in profondità nella formazione evaporitica della Carniola di Bovegno. Tale processo, descritto da vari autori (Plummer et al. 1990; Saunders and Toran 1994; Appelo and Postma 1999; Capaccioni and Didero 2001; Eberts and George 2000; Pacheco and Szocsb 2006), produce acque a composizione solfato calcico-magnesiaca e può essere schematizzato dalla seguente reazione, nella quale si assume la saturazione rispetto a calcite, dolomite e gesso:



La reazione implica che l'aggiunta degli ioni  $\text{Ca}^{2+}$  derivanti dalla dissoluzione di gesso ad un'acqua in equilibrio con calcite e dolomite determina la precipitazione di calcite, di conseguenza la concentrazione di  $\text{CO}_3$  diminuisce causando dissoluzione di dolomite con aumento della concentrazione di  $\text{Mg}^{2+}$  assieme a  $\text{Ca}^{2+}$  secondo il rapporto di equilibrio tra calcite e dolomite ( $\text{Ca}/\text{Mg} = 1.25$  a 25°C). Il risultato della reazione è quindi la trasformazione della dolomite in calcite nella roccia costituente l'acquifero con consumo di  $\text{HCO}_3^-$ ,

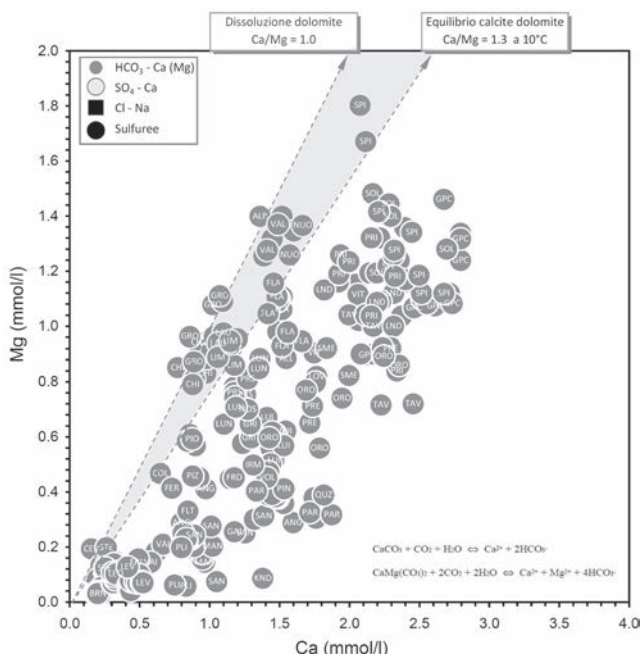


Fig. 8 - Grafico Ca vs. Mg.  
Fig. 8 - Ca vs. Mg graph.



rilascio di ioni  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  in soluzione e precipitazione di calcite (Appelo and Postma 1999).

La misura della possibile incidenza della dedolomitizzazione sulla composizione di queste acque è stata studiata con il codice di calcolo geochimico PhreeqI (Parkhurst and Appelo 1999) ipotizzando diverse condizioni iniziali di  $\text{pCO}_2$  e di saturazione rispetto alla calcite, ottenendo così i relativi percorsi di reazione riportati nei diagrammi binari di correlazione tra le specie ioniche coinvolte ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ) assieme ai punti rappresentativi delle diverse acque.

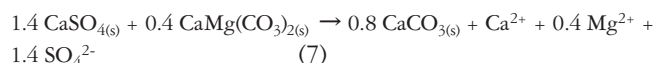
La pressione parziale di  $\text{CO}_2$  inserita nelle simulazioni è stata fatta variare tra un minimo di 0.003 atm ed un massimo di 0.01 atm, valori in accordo con l'intervallo tipico di variazione della  $\text{pCO}_2$  nei suoli della regione prealpina. In relazione allo stato di saturazione rispetto alla calcite osservato, i calcoli sono stati effettuati per indici di saturazione (S.I.calcite) pari a 0.0, +0.2, +0.3.

È utile ricordare che la saturazione o la sovrassaturazione rispetto alla calcite è una condizione tipica delle acque sotterranee degli acquiferi carbonatici: tale condizione preclude la precipitazione che inizia quando S.I. è circa +0.2÷+0.3 mentre per valori maggiori si ha precipitazione massiva di calcite. La frequente sovrassaturazione rispetto alla calcite è attribuibile generalmente ad effetti cinetici che possono inibirne la precipitazione: ad esempio la dissoluzione di gesso che aggiunge calcio ad una velocità superiore a quella di precipitazione della calcite è una delle principali cause del suo stato di sovrassaturazione (Eberts and George 2000).

Il processo di dolomitizzazione è stato simulato aggiungendo gesso ad un'acqua in equilibrio con calcite e dolomite. Il primo passo di simulazione (step A) prevede l'equilibrio con calcite e dolomite a valori di  $\text{pCO}_2$  prefissati. Nel secondo passo (step B) vengono aggiunte 0.02 moli di gesso (suddivise in 40 passi di simulazione), mantenendo l'equilibrio con dolomite e calcite a diversi gradi di saturazione. In tabella 3 sono riassunti i dati di input per ciascuna "corsa" o *run* di simulazione.

I cinque percorsi di reazione ottenuti sono stati inseriti nei grafici che considerano le specie ioniche implicate nel processo e cioè  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , e  $\text{SO}_4^{2-}$  (figure dalla 9 alla 14). Tutti i percorsi si fermano su un punto invariante che descrive la raggiunta saturazione rispetto alle fasi minerali coinvolte.

Nei grafici il percorso della Run#1 è compatibile con la composizione delle acque della fonte Fausta di Boario i cui punti si collocano alla fine della linea identificando, per queste acque, il raggiungimento di una condizione di equilibrio rispetto al processo di dedolomitizzazione. La sovrassaturazione imposta rispetto alla calcite (S.I.calcite=+0.2) consente di riscrivere la reazione (6):



che fissa il rapporto molare Ca/Mg ad un valore pari a 2.5 come evidenziato nel grafico Ca-Mg di figura 14 (Appelo and Postma 1999). Le concentrazioni di Mg della fonte Fausta, le più elevate misurate nelle acque a solfato (concentrazione massima pari a 125.01 mg/l), sono compatibili con il completamento del processo di dedolomitizzazione che avviene in un circuito profondo con lunghi tempi di permanenza nell'acquifero. In tutti i grafici lungo la linea di reazione della Run#1, all'incirca a metà del percorso, si dispongono anche buona parte dei punti della fonte San Silvestro. Questa posizione può essere spiegata (i) sia da un modello di miscelazione conservativa tra acque a bassa salinità a bicarbonato ed un termine ad alta salinità rappresentato dalla fonte Fausta, (ii) sia dal non completamento del percorso di dedolomitizzazione. Lungo la parte iniziale del percorso di reazione con rapporto Ca/Mg 2.5 si dispongono anche i punti relativi alle acque delle fonti Silia, Boario e Igea di Boario; questo allineamento, meglio leggibile nel grafico Mg-SO<sub>4</sub> (Fig. 13) è spiegabile con una miscelazione tra acque a bassa salinità a bicarbonato (verosimilmente acque con composizione tipo fonte Vitas di Boario) e un termine ad alta salinità (fonte Fausta).

Tab. 3 - Dati di ingresso delle simulazioni con PhreeqI.

Tab. 3 - Input data PhreeqI simulations.

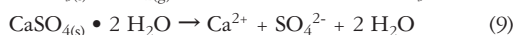
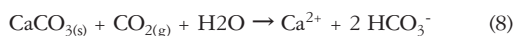
Run#	Step	Equilibrio	Log (pCO <sub>2</sub> )	S.I. calcite	S.I. dolomite	S.I. gesso	Ca/Mg (mol/mol)
1	A	calcite/dolomite	-2.0	+0.2	0.0	----	~ 2.5
	B	gesso/calcite/dolomite			0.0	0.0	
2	A	calcite/dolomite	-2.0	+0.3	0.0	----	~ 4.0
	B	gesso/calcite/dolomite			0.0	0.0	
3	A	calcite/dolomite	-2.5	+0.2	0.0	----	~ 2.5
	B	gesso/calcite/dolomite			0.0	0.0	
4	A	calcite/dolomite	-2.5	+0.3	0.0	----	~ 4.0
	B	gesso/calcite/dolomite			0.0	0.0	
5	A	calcite/dolomite	-2.0	+0.0	0.0	----	----
	B	gesso/calcite			----	0.0	

Nella seconda simulazione (Run#2) sono state mantenute le stesse condizioni iniziali della prima ma imponendo un grado di soprassaturazione rispetto alla calcite pari a +0.3. Questo aumento inibisce il processo di dedolomitizzazione (minore precipitazione di calcite e minore dissoluzione di dolomite) e fissa il rapporto molare Ca/Mg ad un valore di circa 4. Il percorso, ben differenziato rispetto a quello della Run#1, nei grafici comprendenti il magnesio, si ferma per valori di Mg più bassi ed è compatibile con la composizione della fonte Antica di Boario (caratterizzata da concentrazioni di Mg inferiori rispetto alla fonte Fausta, attorno a 75 mg/l).

Nella Run#3 sono state mantenute le stesse condizioni iniziali della Run#1 ma con una  $pCO_2$  pari a 0.003 atm. Questa simulazione spiega la composizione delle acque di Tartavalle in tutti i grafici. La pressione di  $CO_2$  più bassa rispetto alle fonti di Boario è compatibile con quote di alimentazione più elevate in accordo con il contesto orografico di Tartavalle, circondato dalle cime delle Grigne che raggiungono quote di circa 1000 m superiori al massiccio del monte Altissimo che alimenta invece le sorgenti di Boario.

Con la Run#4, dove sono state mantenute le stesse condizioni iniziali della Run#2 ma imponendo una diminuzione della  $pCO_2$  ad un valore di circa 0.003 atm, è possibile spiegare la composizione della sorgente di Salice di Prestine. I diagrammi distintivi per questa fonte sono quelli con il bicarbonato (figure 9, 10, 11). Il modello con una  $pCO_2$  inferiore è compatibile con le condizioni di emergenza di questa fonte che scaturisce ad una quota di circa 1200 m nella valle delle Valli, quota sensibilmente più alta rispetto alle sorgenti minerali di Boario ed Angolo (poste a quote di 220 m e 426 m rispettivamente).

La composizione  $SO_4$ -Ca delle acque del gruppo [B1] (sorgenti Ossimo, Castelfranco, Pisogne, Reme, Drago, Bolferino, Asnera) è spiegata da un modello più semplice nel quale il processo di dedolomitizzazione non avviene; nel modello (Run #5) un'acqua con  $S.I._{calcite} \approx 0$  reagisce con gesso in equilibrio con la sola calcite con  $pCO_2$  pari a 0.01 atm. Le acque di questo gruppo, caratterizzate da rapporto  $SO_4/Ca \approx 1$ , si allineano lungo il percorso di reazione della Run#5 e sono ben distinte nei grafici con il magnesio dove si dispongono lungo linee perpendicolari all'asse Mg. In particolare la sorgente di Castelfranco, che scaturisce in prossimità della cava di gesso e anidrite della formazione della Carniola di Bovegno, rappresenta il punto finale dell'equilibrio definito dalle reazioni simultanee:



La composizione di queste acque è compatibile con circuiti idrici relativamente superficiali e veloci (con regimi assimilabili a quelli carsici) prima in rocce carbonatiche e poi in strati di gesso in condizioni di equilibrio con gesso e calcite. Il modello è in accordo con le osservazioni di terreno di queste sorgenti che scaturiscono dai gessi affioranti, a differenza delle acque di Boario ed Angolo dove l'interazione con gesso, calcite e dolomite avviene in profondità con lunghi tempi di permanenza in condizioni favorevoli per il completamento del processo di dedolomitizzazione.

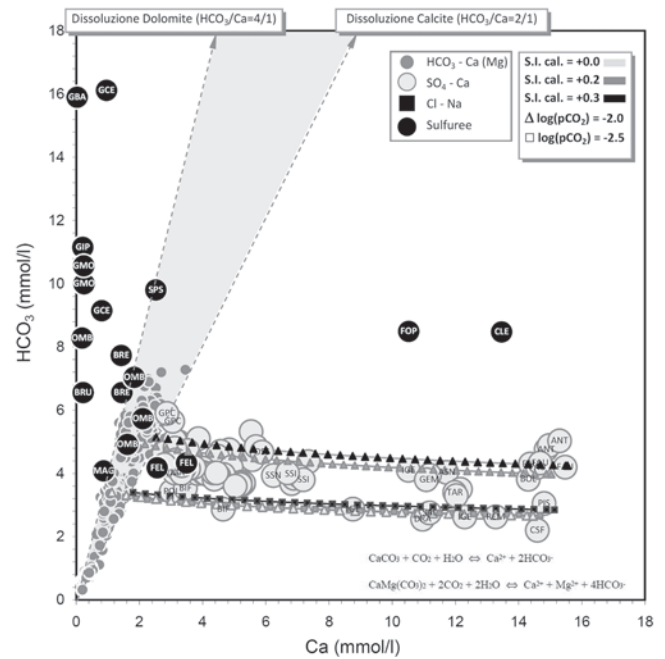


Fig. 9 - Grafico Ca vs.  $HCO_3$  con indicazione dei percorsi di dedolomitizzazione a diverse  $pCO_2$  e diversi S.I. calcite.

Fig. 9 - Ca vs.  $HCO_3$  graph with indication of dedolomitization pathways for different  $pCO_2$  and different calcite S.I..

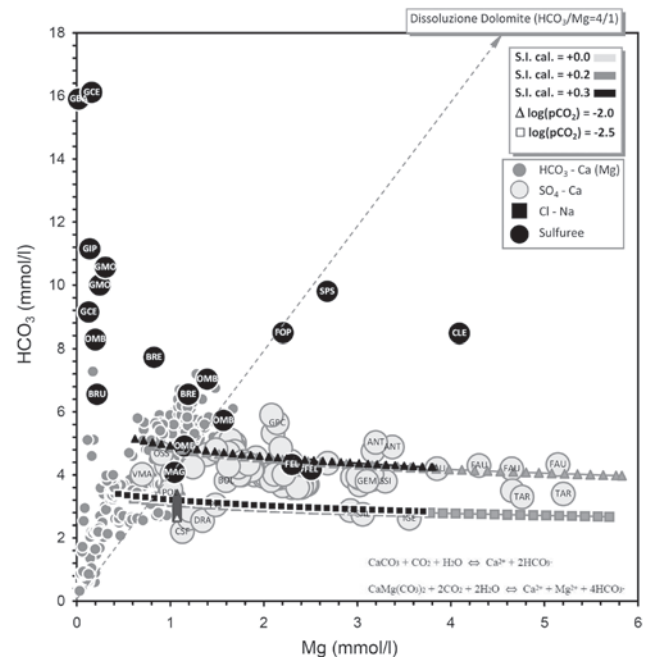


Fig. 10 - Grafico Mg vs.  $HCO_3$  con indicazione dei percorsi di dedolomitizzazione a diverse  $pCO_2$  e diversi S.I. calcite.

Fig. 10 - Mg vs.  $HCO_3$  graph with indication of dedolomitization pathways for different  $pCO_2$  and different calcite S.I..

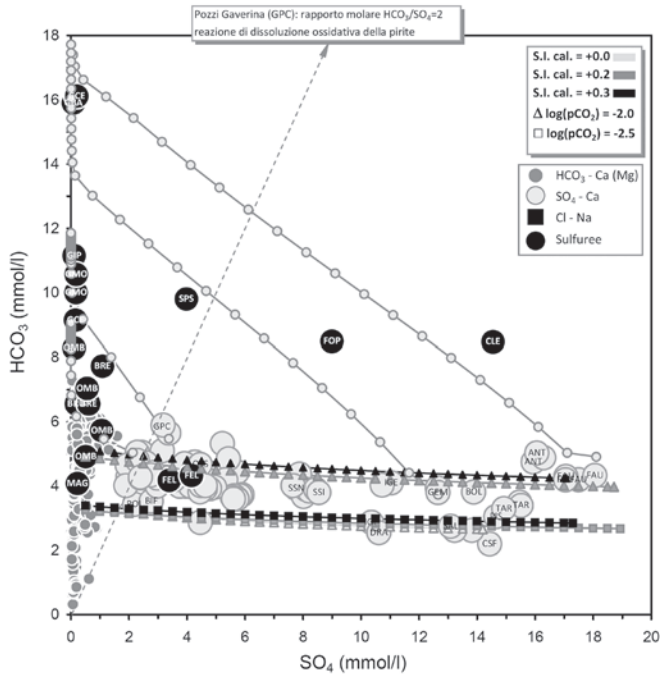


Fig. 11 - Grafico SO<sub>4</sub> vs. HCO<sub>3</sub> con indicazione dei percorsi di dedolomitizzazione a diverse pCO<sub>2</sub> e diversi S.I. calcite e con i percorsi di riduzione dei solfati (linee con cerchi) discussi nel paragrafo successivo.

Fig. 11 - Graph SO<sub>4</sub> vs. HCO<sub>3</sub> with indication of dedolomitization pathways for different pCO<sub>2</sub> and different calcite S.I. and with sulfate reduction paths (lines with circles) discussed in the next paragraph.

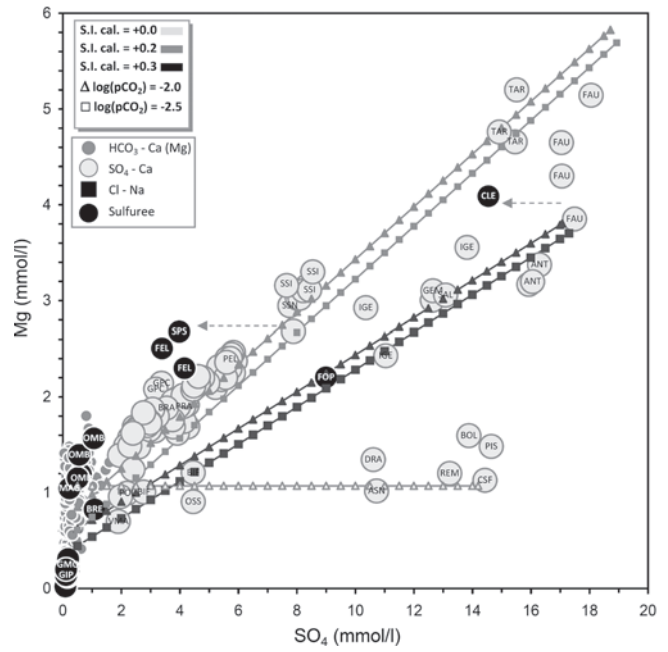


Fig. 13 - Grafico SO<sub>4</sub> vs. Mg con indicazione dei percorsi di dedolomitizzazione a diverse pCO<sub>2</sub> e diversi S.I. calcite.

Fig. 13 - SO<sub>4</sub> vs. Mg graph with indication of dedolomitization pathways for different pCO<sub>2</sub> and different calcite S.I..

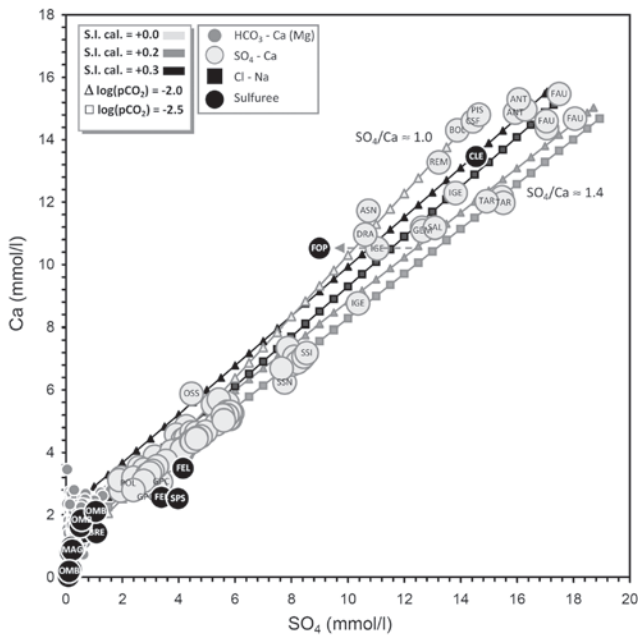


Fig. 12 - Grafico SO<sub>4</sub> vs. Ca con indicazione dei percorsi di dedolomitizzazione a diverse pCO<sub>2</sub> e diversi S.I. calcite.

Fig. 12 - SO<sub>4</sub> vs. Ca graph with indication of dedolomitization pathways for different pCO<sub>2</sub> and different calcite S.I..

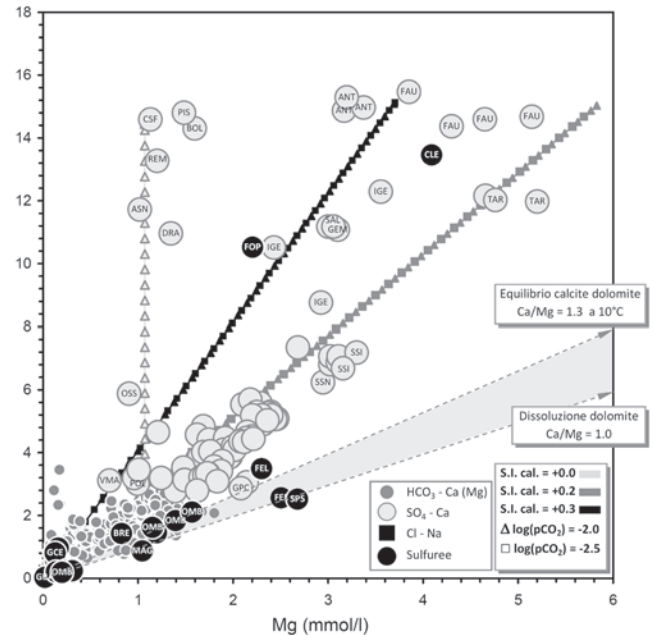


Fig. 14 - Grafico Mg vs. Ca con indicazione dei percorsi di dedolomitizzazione a diverse pCO<sub>2</sub> e diversi S.I. calcite.

Fig. 14 - Mg vs. Ca graph with indication of dedolomitization pathways for different pCO<sub>2</sub> and different calcite S.I..

## Le acque termali di San Pellegrino e Bracca [B3]

Le acque minerali di San Pellegrino e Bracca scaturiscono da formazioni dolomitiche del Norico e sono caratterizzate da una debole termalità e da una componente clorurato-sodica assente nelle sottoclassi [B1] e [B2]. Nei diagrammi con il Cl<sup>-</sup> contrapposto agli altri ioni o alla temperatura, queste acque si dispongono lungo un'evidente linea di miscelazione tra acque fredde poco mineralizzate bicarbonato-calciche ed acque calde solfato/clorurato-calcico/sodiche (es. grafico Cl-Ca di figura 15). Il termine freddo è ben rappresentato dalle acque della sorgente Flavia (acqua bicarbonato-calcica che scaturisce nei pressi di Zogno) che si miscelano in varie proporzioni con un termine termale puro, di composizione incognita, originando le acque ipotermali di Bracca, Pracastello e S. Pellegrino. I dati disponibili indicano anche che la composizione delle acque di S. Pellegrino è caratterizzata da una variabilità temporale nella concentrazione dei soluti e della temperatura legata alla stagionalità dei miscelamenti.

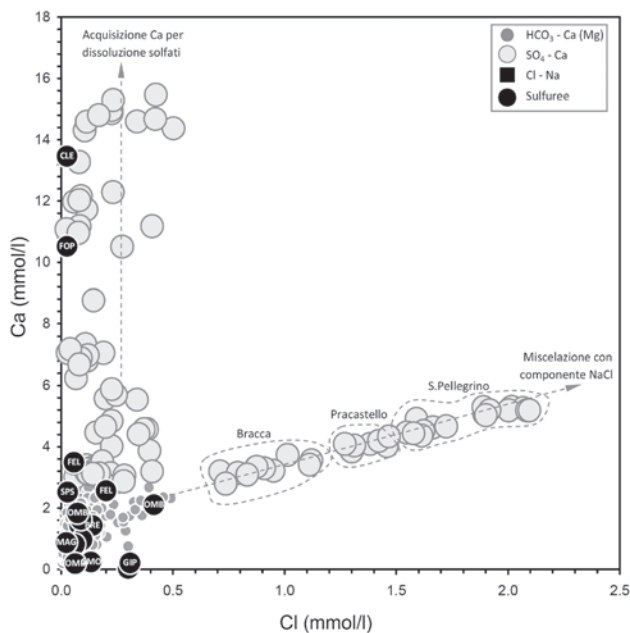


Fig. 15 - Grafico Cl vs. Ca.  
Fig. 15 - Cl vs. Ca graph.

La caratterizzazione geotermometrica dei fenomeni di mescolamento tra acque fredde e acque calde è stata utilizzata per calcolare la composizione e la temperatura dell'end-member termale della miscela e per stimare la temperatura del serbatoio termale profondo. I dati disponibili sul gradiente geotermico locale, ricavati dal database delle perforazioni profonde del Ministero dello Sviluppo Economico, indicano valori inferiori al gradiente normale, variabili tra 18.7°C/km nel pozzo Gerola 01 (Lecco) e 22.3°C/km nel pozzo Franciacorta, come evidenziato dal grafico di figura 16 dove sono indicate le rette interpolanti i dati di T e profondità di questi pozzi e del pozzo Cascina Riviera (Sarnico).

I dati di gradiente geotermico locale, le indicazioni geochemiche e le analogie con contesti geologici simili,

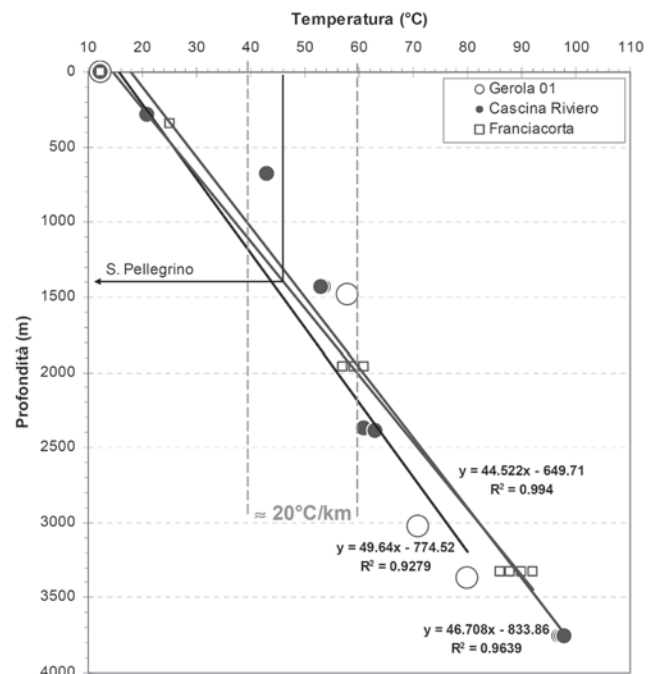


Fig. 16 - Grafico del gradiente geotermico locale.  
Fig. 16 - Local geothermal gradient graph.

sono coerenti con temperature profonde relativamente basse, comunque inferiori a 180°C. Tali indicazioni guidano la selezione delle funzioni geotermometriche compatibili con il modello ipotizzato: relativamente ai geotermometri della silice, l'attività della SiO<sub>2</sub> acquosa è generalmente controllata dal calcedonio per temperature inferiori a 180°C (Fournier 1991), quindi, nel contesto in esame, le temperature stimate in base alla solubilità del calcedonio sono da considerarsi più affidabili di quelle ricavate in base alla solubilità del quarzo. Un'altra funzione applicabile in questo contesto è il geotermometro K-Mg, controllato dall'equilibrio fra soluzione acquosa, clorite, illite, K-feldspato ed un minerale della silice, calcedonio o quarzo (Giggenbach 1988).

Questi geotermometri sono descritti dalle funzioni seguenti:

$$T_{qc} (^{\circ}\text{C}) = \frac{1309}{5.19 - \log(\text{SiO}_2)} - 273.15$$

solubilità del quarzo (Fournier 1991) (10)

$$T_{ch} (^{\circ}\text{C}) = \frac{1032}{4.69 - \log(\text{SiO}_2)} - 273.15$$

solubilità del calcedonio (Fournier 1991) (11)

$$T_{ch} (^{\circ}\text{C}) = \frac{1112}{4.91 - \log(\text{SiO}_2)} - 273.15$$

solubilità del calcedonio (Anorsson 1983) (12)

$$T_{KMg} (^{\circ}\text{C}) = \frac{4410}{14.0 - \log(K^2 / Mg)} - 273.15$$

geotermometro K-Mg (Giggenbach 1988) (13)



Per stimare la temperatura dell'end-member termale è stato utilizzato un modello di miscelazione basato sull'ipotesi di conservazione dei componenti chimici di interesse. In base ai diagrammi tra il cloruro (anione conservativo) ed i costituenti chimici implicati nelle funzioni geotermometriche (grafici K-Cl, Mg-Cl e SiO<sub>2</sub>-Cl non presentati) sono state ottenute le equazioni delle rette di regressione, con Cl come variabile indipendente, che descrivono il processo di miscela. Con queste relazioni sono state poi calcolate le concentrazioni di K, Mg e SiO<sub>2</sub> per contenuti crescenti di cloruro; i dati ottenuti sono stati introdotti nelle funzioni (10), (11), (12) e (13), ricavando i valori di T<sub>ch</sub>, T<sub>qz</sub> e T<sub>KMg</sub> per contenuti crescenti di Cl (Fig. 17).

Le temperature calcolate in base alla solubilità del calcedonio

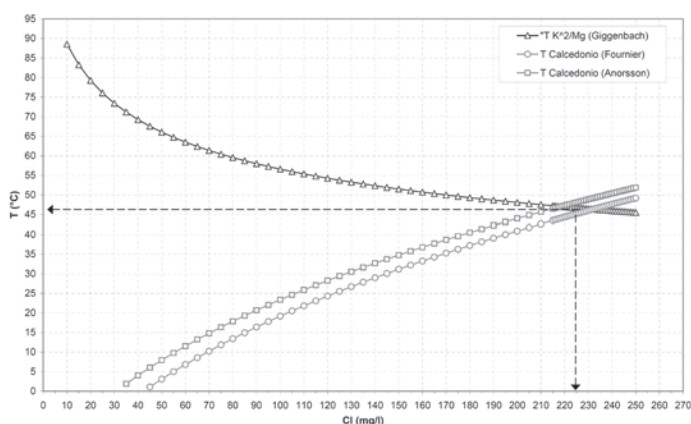


Fig. 17 - Grafico delle funzioni geotermometriche vs. concentrazione di Cl.

Fig. 17 - Geotermometric functions vs. Cl concentration graph.

(T<sub>ch</sub>) e quella ottenuta con il geotermometro K-Mg (T<sub>KMg</sub>) convergono ad una temperatura di 47°C per Cl = 218 mg/l, Mg = 126 mg/l, K = 8.6 mg/l e SiO<sub>2</sub> = 27 mg/l in base alla T<sub>ch</sub> calcolata con la funzione di Fournier e ad una temperatura di 46°C per Cl = 232 mg/l Mg = 132 mg/l, K = 9.1 mg/l e SiO<sub>2</sub> = 29 mg/l in base alla T<sub>ch</sub> calcolata con la funzione di Anorsson. Ciò suggerisce che l'end-member termale sia in equilibrio ad una temperatura compresa tra 46°C e 47°C con clorite, illite, K-feldspato e calcedonio. In base alle equazioni di regressione delle linee di miscela elaborate per gli ioni principali (compreso lo Sr), sono state calcolate le loro concentrazioni nell'end-member termale utilizzando il valore di Cl medio tra le due T<sub>ch</sub> calcolate (Cl = 225 mg/l), ottenendo così la composizione riportata in tabella 4.

La composizione calcolata, se si trascura la componente Cl-Na, è praticamente coincidente con la composizione della fonte Fausta di Boario. Questa soluzione acquosa, analogamente a quanto ricavato per la fonte Fausta, è risultata satura rispetto al calcedonio, molto prossima alla saturazione con calcite, anidrite, gesso e celestite e prossima alla saturazione con la dolomite (Tab. 5).

È stato utilizzato un metodo alternativo per confermare le temperature del serbatoio termale della zona di San Pellegrino / Bracca. Supponendo, in accordo con i calcoli di speciazione descritti, che l'acqua termale profonda sia un'acqua solfato-calcica in equilibrio con anidrite o gesso, è stato elaborato il diagramma SO<sub>4</sub>/T (Fig. 18) nel quale sono riportate le curve

Tab. 4 - Composizione end-member ternale.

Tab. 4 - Thermal end-member composition

Temperatura [°C]	46.5
pH	6.6
Ca (ppm)	539.5
Mg (ppm)	129.0
Na (ppm)	140.3
K (ppm)	8.9
HCO <sub>3</sub> (ppm)	107.8
SO <sub>4</sub> (ppm)	1722.4
Cl (ppm)	225.0
SiO <sub>2</sub> (ppm)	28.1
F (ppm)	1.8
Sr (ppm)	9.7
Li (ppm)	0.6

Tab. 5 - Indici di saturazione end-member termale.

Tab. 5 - End-member thermal saturation indexes.

Phase	SI	log IAP	log KT	
Anhydrite	-0.20	-4.72	-4.52	CaSO4
Aragonite	-0.35	-8.85	-8.50	CaCO3
Calcite	-0.22	-8.85	-8.63	CaCO3
Celestite	-0.09	-6.81	-6.72	SrSO4
Chalcedony	-0.01	-3.32	-3.32	SiO2
Chrysotile	-5.34	24.37	29.71	Mg3Si2O5(OH)4
CO2(g)	-1.51	-19.67	-18.16	CO2
Dolomite	-0.63	-18.18	-17.56	CaMg(CO3)2
Fluorite	-0.40	-10.80	-10.39	CaF2
Gypsum	-0.11	-4.72	-4.61	CaSO4·2H2O
H2(g)	-21.22	-21.22	0.00	H2
H2O(g)	-0.99	-0.00	0.99	H2O
Halite	-6.23	-4.61	1.63	NaCl
O2(g)	-33.94	42.44	76.38	O2
Quartz	0.36	-3.32	-3.69	SiO2
Sepiolite	-4.52	10.71	15.23	Mg2Si3O7·5OH·3H2O
Sepiolite(d)	-7.95	10.71	18.66	Mg2Si3O7·5OH·3H2O
SiO2(a)	-0.78	-3.32	-2.55	SiO2
Strontianite	-1.59	-10.94	-9.35	SrCO3
Talc	-1.39	17.73	19.11	Mg3Si4O10(OH)2

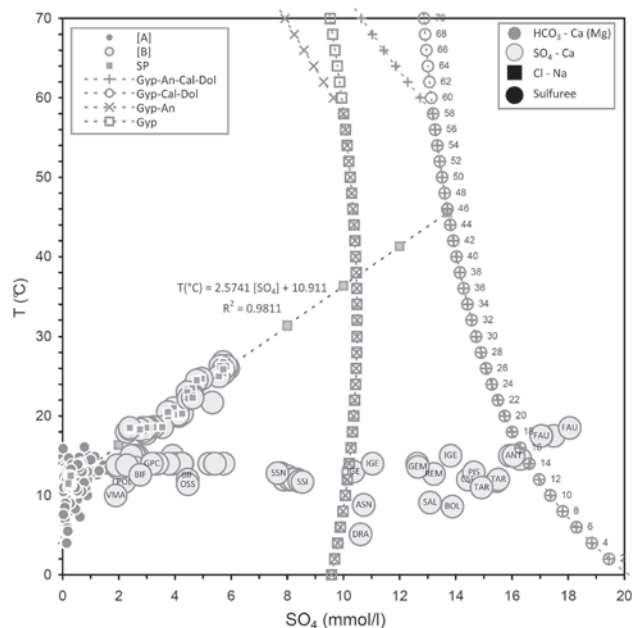


Fig. 18 - Grafico SO<sub>4</sub> vs. temperatura con indicazione delle curve di solubilità di anidrite e gesso in equilibrio con dolomite e calcite.

Fig. 18 - SO<sub>4</sub> vs. temperature graph with indication of solubility curves of anhydrite and gypsum in equilibrium with dolomite and calcite.

di solubilità di gesso ed anidrite con e senza calcite+dolomite, calcolate con PhreeqcI, per temperature comprese tra 0°C e 70°C. Assieme a queste curve sono rappresentati i punti relativi alle acque esaminate e la retta di interpolazione che descrive la miscela tra acque fredde bicarbonato-calciche ed acque solfato/clorurato-calcico/sodiche termali. L'intersezione del prolungamento della retta di miscelazione con le curve di solubilità di anidrite/gesso in equilibrio con calcite e dolomite indica una temperatura del serbatoio pari a 46°C, coincidente quindi con il valore calcolato in base alla convergenza tra i geotermometri del calcedonio e del K-Mg.

Considerando la temperatura calcolata (46°C) ed il gradiente geotermico locale, il serbatoio termale dovrebbe trovarsi a circa 1400 m di profondità (Fig. 16); tale dato conferma il modello idrogeologico ipotizzato da Barla (2005) che identificava l'area di alimentazione delle sorgenti di S. Pellegrino nei blocchi dolomitici, a contatto in profondità con la formazione evaporitica di S. Giovanni Bianco, del versante W della val Brembana; secondo questo schema geologico infatti, solo in tale settore la serie dolomitica raggiunge profondità compatibili con il modello geochimico-geotermometrico ottenuto (nella sezione di figura 19 nel versante W della valle il contatto tra le dolomiti e la formazione evaporitica di S. Giovanni Bianco è posto ad una profondità tra 800 m e 1800 m).

### Le acque sulfuree a composizione $\text{HCO}_3\text{-Na}$ (gruppo [C])

Le acque di questo gruppo sono ben distinte nel diagramma Cl-Na (Fig. 20) dove la maggioranza dei punti ha un rapporto

Na/Cl prossimo a 1 e tenori di Na inferiori a 1 mmol/l con una parte di questi caratterizzati da concentrazioni di Na e Cl compatibili con la composizione delle piogge locali (dati sulla composizione delle piogge della zona alpina e prealpina ripresi da Morselli 1991). Si differenziano in modo evidente da questo andamento i punti delle sorgenti sulfuree delle valli Cavallina, Imagna e Brembilla (BG) che presentano

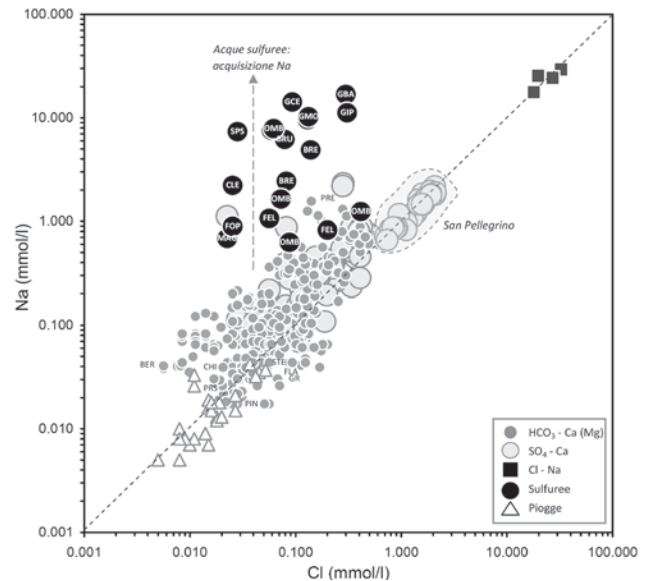


Fig. 20 - Grafico Cl vs. Na.

Fig. 20 - Cl vs. Na graph.

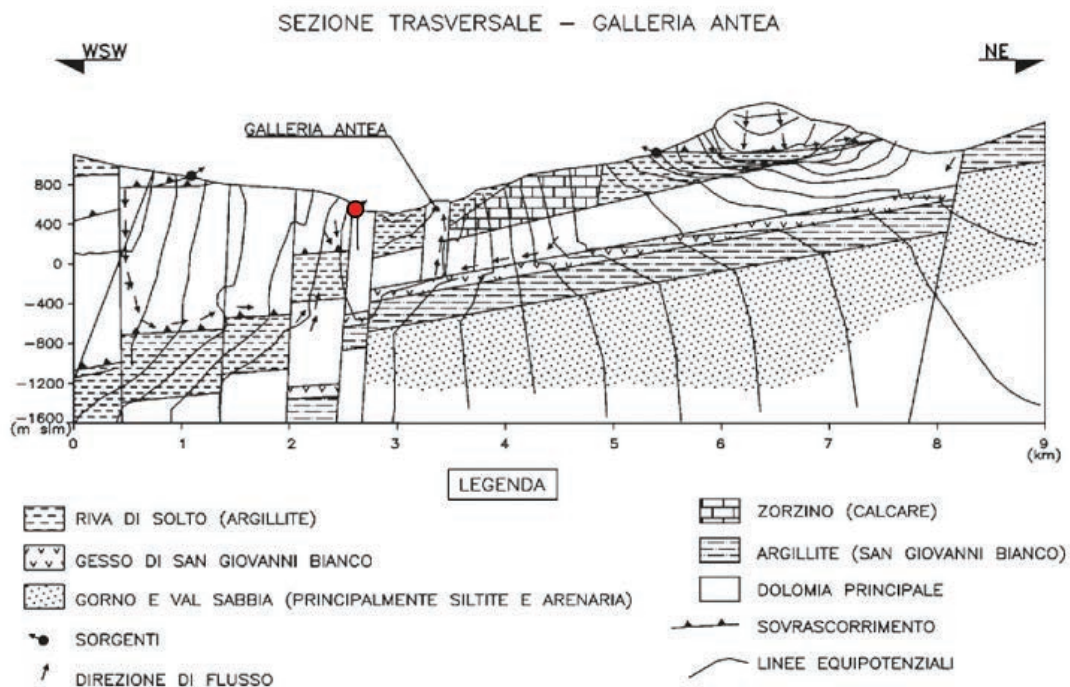
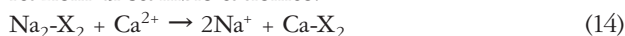


Fig. 19 - Modello idrogeologico rappresentativo trasversale alla galleria Antea. Risultati numerici ottenuti in condizioni di flusso stazionario, espressi in termini di linee equipotenziali e di direzioni di flusso idraulico. (da Sviluppi nell'analisi progettuale delle opere in sotterraneo. Barla G. - Rivista Italiana di Geotecnica, 3/2005). Il punto rosso indica la sorgente termale di San Pellegrino.

Fig. 19 - Representative hydrogeological model transversal of Antea tunnel. Numerical results obtained in stationary flow conditions, expressed in terms of equipotential lines and hydraulic flow directions. (from Sviluppi nell'analisi progettuale delle opere in sotterraneo. Barla G. - Italian Geotechnical Magazine 3/2005). The red point indicates the thermal spring.

tutte un forte eccesso di Na rispetto a Cl; caratteristica che vale per tutte le acque sulfuree eccettuate quelle sulfureo-salse di Trescore che hanno una decisa componente Na-Cl con rapporto  $\approx 1$  attribuibile verosimilmente ad apporti di acque marine fossili.

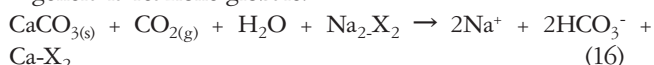
Le acque sulfuree con composizioni estreme  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  e pH molto basici (in particolare le fonti di Gaverina) scaturiscono dalla formazione delle Argilliti di Riva di Solto e derivano da acque bicarbonato (solfato) - calciche (magnesiache) che vengono a contatto con i livelli argillosi dove avvengono reazioni di scambio cationico:



questa reazione combinata con la dissoluzione della calcite in presenza di  $\text{CO}_2$ :



genera la reazione globale:



La reazione di scambio rimuove il calcio dalla soluzione che viene rimpiazzato dal sodio, tale rimozione determina la sottosaturazione rispetto alla calcite eventualmente presente che si dissolve portando in soluzione  $\text{HCO}_3^-$  ed altro Ca che alimenta il processo di scambio sino al consumo di tutto il calcio disponibile. Questo processo implica anche il consumo di  $\text{CO}_2$  con il conseguente aumento del pH e dell'alcalinità (Eberts and George 2000).

Nel grafico di figura 21 che contrappone la differenza (Na-Cl) alla differenza ( $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ ) in meq/l dove la prima variabile rappresenta la concentrazione di Na depurata dalla componente Na-Cl mentre la seconda rappresenta il  $\text{HCO}_3^-$  depurato del Ca legato a dissoluzione di calcite, le acque affette dal processo di scambio cationico si dispongono correttamente lungo una linea 1:1.

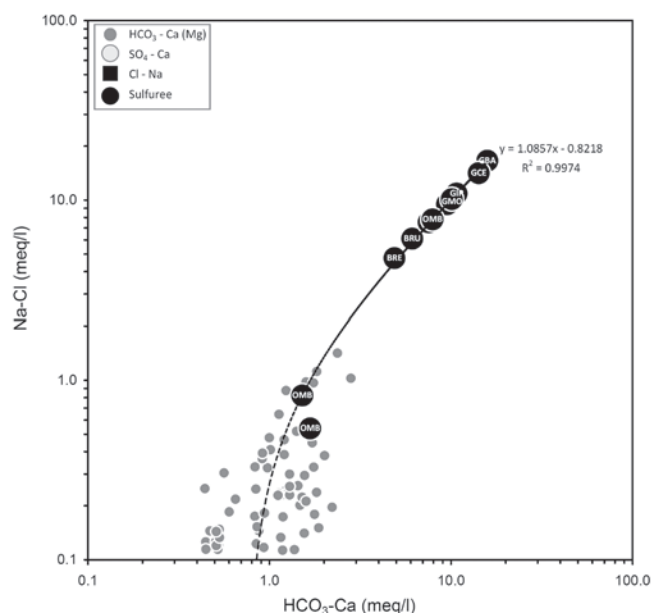
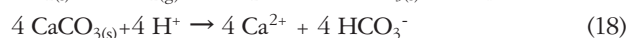
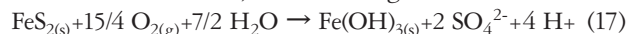


Fig. 21 - Grafico ( $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ ) vs. ( $\text{Na-Cl}$ ).

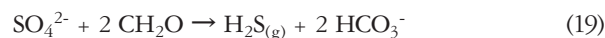
Fig. 21 - ( $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ ) vs. ( $\text{Na-Cl}$ ) graph.

Il carattere sulfureo delle acque presuppone una sorgente di zolfo rappresentata da solfati disciolti che possono derivare da dissoluzione di gesso o anidrite (rinvenibili nelle formazioni evaporitiche ma anche in lenti anche nel Calcare di Zu, Jadoul et al. 2008) o da ossidazione della pirite (presente nella formazione delle Argilliti di Riva di Solto) ad opera di ossigeno o di altri ossidanti come  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , accompagnata da dissoluzione di calcite, secondo le seguenti reazioni:



In effetti, le acque non sulfuree dei pozzi di Gaverina fonte Centrale hanno un rapporto  $\text{HCO}_3/\text{SO}_4=2/1$  coerente con le due reazioni sopra riportate; l'apporto di solfati a queste acque può essere quindi spiegato dal processo di ossidazione della pirite seguito dalla formazione di ioni  $\text{SO}_4$  e neutralizzazione degli ioni  $\text{H}^+$  da parte dei carbonati presenti nell'acquifero.

Il lento flusso di acque ricche in solfato in acquiferi poco permeabili in rocce argillitiche, dove vi è un'importante presenza di sostanza organica, di batteri solfo-riduttori (Casati 1971, Appelo and Postma 1999) e scarsità di ossigeno, promuove la riduzione dei solfati secondo reazioni quali:



La reazione di riduzione comporta il consumo di solfato con produzione di  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HS}^-$  o  $\text{H}_2\text{S}$ , a seconda del pH, con  $\text{HCO}_3^-$  che diviene l'anione principale della soluzione.

A  $\text{pH}>7$  normalmente la specie dominante è  $\text{HS}^-$  rispetto a  $\text{H}_2\text{S}$  (Drever 1988); questo anione non permane generalmente in soluzione perché la presenza di ossidi di ferro, disponibili nelle rocce sedimentarie, favorisce la ri-precipitazione di pirite secondo la reazione (Appelo and Postma 1999):

$2 \text{FeO}(\text{OH}) + 3\text{HS}^- \rightarrow 2\text{FeS}_2 + \text{H}_2\text{O} + 3\text{OH}^-$   
 questa reazione genera ioni  $\text{OH}^-$  che innalzano il pH della soluzione. In tutte le condizioni di pH si ha comunque perdita dello S originario per precipitazione di pirite o per degassamento dell' $\text{H}_2\text{S}$  formato.

La simulazione di questi processi è rappresentata nel grafico di figura 11 dove sono indicati i percorsi di reazione che partono da acque a solfato che interagiscono con un ambiente riducente ricco di sostanza organica. Sono stati ipotizzati tre punti di partenza del percorso di reazione che inizia con acque non sulfuree a differenti contenuti di solfato rappresentate dalle fonti Fausta di Boario, Gemma di Monasterolo e da uno dei pozzi fonte Centrale di Gaverina. Nel grafico sono mostrati i tre percorsi di reazione che si concludono sull'asse Y con  $\text{SO}_4=0$  in corrispondenza dei punti rappresentativi delle acque sulfuree dove, a seconda del contenuto iniziale in solfato, si osservano contenuti variabili in  $\text{HCO}_3^-$  in accordo con le reazioni (19) e (20). In particolare per la zona di Gaverina appare verosimile il percorso di reazione che parte dalla fonte Gemma e si conclude con la composizione delle sorgente sulfurea Centrale di Gaverina passando per la sorgente Foppa di Monasterolo. Le tre acque rappresenterebbero quindi tre stadi di uno stesso processo evolutivo che partendo da un'acqua

solfato-calcica (acqua Gemma) porta ad un'acqua bicarbonato-sodica sulfurea (fonte Centrale). Altrettanto verosimile appare il percorso che collega il pozzo della nuova fonte Centrale di Gaverina (non sulfurea) con il punto della fonte sulfurea Ippocastano sempre di Gaverina.

Il particolare contesto geologico dove si possono spiegare i processi descritti è rappresentato dai livelli argillitici ricchi di sostanza organica della formazione delle Argilliti di Riva di Solto. Il grado di progressione di questi processi è più avanzato nelle acque di Gaverina ed in particolare nelle acque della fonte Bassa con contenuti di  $\text{Na}^+$  di 387.7 mg/l, di  $\text{HCO}_3^-$  di 970.2 mg/l, di  $\text{HS}^-$  di 12 mg/l e pH pari a 9.04.

### **Le acque a composizione Cl-Na (gruppo [D])**

Alcuni brevi cenni sulle acque minerali di Trescore, non campionate nel corso di questo studio in quanto non pienamente inquadrabili nel contesto geologico prealpino, per un primo riconoscimento geochimico basato sui dati bibliografici disponibili. L'importante componente NaCl di queste acque, evidente nel grafico di figura 20, sembrerebbe spiegata dalla miscela di acque relativamente superficiali con acque salse profonde di tipo connato in un particolare ambiente redox di degradazione della sostanza organica rappresentata ad esempio dalle mineralizzazioni bituminose rinvenute sia nella Dolomia a Conchodon che nella la Dolomia di Zandobbio (Note illustrative della Carta Geologica d'Italia scala 1:50.000 - Foglio 98 Bergamo 2012).

### **Conclusioni**

Questo lavoro per la prima volta analizza in modo organico la geochimica delle sorgenti minerali delle Prealpi lombarde centro orientali. Lo studio condotto ha consentito di riconoscere i processi geochimici che generano queste acque attraverso l'elaborazione dei dati analitici con le tecniche della geochimica applicata e con l'ausilio del software di calcolo PhreeqcI.

Sono stati approfonditi i meccanismi genetici che originano le acque minerali di Boario, Angolo, Tartavalle e Salice di Prestine attraverso la simulazione dei percorsi di reazione della dedolomitizzazione ed è stato accertato che questo processo, in diversa misura, influenza il loro chimismo guidando alcune di queste acque verso uno stato di equilibrio con gesso, calcite e dolomite producendo composizioni solfato-calciche con elevati contenuti di magnesio. L'acqua minerale che rappresenta il raggiungimento di questo equilibrio è quella della fonte Fausta di Boario. La dimostrazione dell'incidenza attuale di questo processo geochimico può avere importanti implicazioni anche per lo studio delle formazioni calcaree e dolomitiche delle Prealpi.

Sono state caratterizzate anche le acque a composizione solfato-calcica più semplice delle sorgenti con regime pseudocarsico che scaturiscono dagli affioramenti gessosi delle valli Brembana e Camonica.

Utilizzando due diverse tecniche geotermometriche e simulando i processi di miscelazione tra acque termali ed acque fredde, è stata calcolata la temperatura del serbatoio

termale delle sorgenti minerali di San Pellegrino che è risultata di 46°C e, in base al gradiente geotermico locale, è stata stimata la sua profondità in circa 1400 m. E' stata altresì calcolata la composizione del termine termale puro che origina le acque di San Pellegrino.

Sono stati infine studiati e simulati i processi che originano le acque sulfuree basiche a composizione bicarbonato-sodica di Gaverina e delle valli Imagna e Brembilla. L'analisi geochimica condotta su queste acque ha evidenziato il verificarsi contemporaneo di processi di riduzione dei solfati e di scambio ionico favoriti dalla particolare litologia degli acquiferi contenuti nella formazione delle Argilliti di Riva di Solto.

I dati raccolti e le loro elaborazioni potranno essere utili per approfondimenti specifici che potranno avvalersi anche delle analisi isotopiche delle acque per determinare la quota delle aree di alimentazione delle sorgenti minerali (determinazione di  $^{18}\text{O}$  e  $^2\text{H}$ ) e l'origine dei solfati e dell'idrogeno solforato disciolti (determinazione della composizione isotopica dello zolfo).

**Ringraziamenti:** Si ringraziano il Prof. Luigi Marini, Matteo Doveri e Federico Brozzo.



## BIBLIOGRAFIA

- Anorsson S, Gunnlaugsson E, Svavarsson (1983) The chemistry of geothermal waters in Iceland. III. Chemical geothermometry in geothermal investigations. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 47, 567-577.
- Appelo CAJ, Postma D (1999) *Geochemistry, groundwater and pollution*. A. A. Balkema. Rotterdam.
- Barla G (2000) Lessons learnt from the excavation of a large diameter TBM tunnel in complex hydrogeological conditions. International Conference on Geotechnical & Geological Engineering, Melbourne, Australia, 19-24 November 2000.
- Barla G (2005) Sviluppi nell'analisi progettuale delle opere in sotterraneo. *Rivista Italiana di Geotecnica*, 3/2005.
- Beretta GP (2014) Mineral waters in Italy: Quantity and quality aspects. *Geingegneria Ambientale e Mineraria*.
- Bertoldi D, Bontempo L, Larcher R, Nicolini G, Voerkelius S, Lorenz GD, Ueckermann H, Froeschl H, Baxter M., Hoogewerff J, Brereton P (2011) Survey of the chemical composition of 571 European bottled mineral waters. *Journal of food composition and analysis*.
- Bragagnolo G (1948) Le acque solfuree di Gaverina (Bergamo) "*Gaverina sulphurous waters*". *Annali di chimica applicata* Vol. 38, 47-52.
- Bragagnolo G (1948) Le fonti minerali della Val Cavallina (Bergamo) "*Val Cavallina mineral springs*". *Annali di chimica applicata* Vol. 38, 505-511.
- Brazzorotto C, Cortemiglia GC (1987) Integrazioni ed aggiornamenti sulle caratteristiche delle acque di produzione nazionale commercializzate in Italia nel periodo 1919-1987 "*Integrations and updates on characteristics of mineral waters sold in Italy in 1919-1987 period*". Quaderni dell'Istituto di Geologia dell'Università di Genova. Anno 8, n.6, 303-473.
- Capaccioni B, Didero M, Paletta C, Salvadori P (2001) Hydrogeochemistry of groundwaters from carbonate formations with basal gypsiferous layers: an example from the Mt. Catria - Mt. Nerone ridge (Northern Appennines, Italy). *Journal of Hydrology* 253, p. 14-26.
- Casati P, Cavazzoni V (1971) Le sorgenti solfuree delle Prealpi Bergamasche Occidentali "*Western Bergamo Prealps sulphurous spring*". *Geologia Tecnica* 18, 10-18.
- C.N.R. (1991) Structural Model of Italy, Scale 1:500.000: Quaderni de "La ricerca scientifica" n.114, vol. 3 "Progetto finalizzato Geodinamica".
- Coiro V (2013) Relazione analogico-bibliografica sulle peculiarità dell'acqua minerale Antica Fonte delle Terme di Boario per la caratterizzazione delle sue proprietà terapeutiche in prospettiva di utilizzo in idropinoterapia "*Analogical and bibliographical report on the peculiarities of Terme di Boario Antica Fonte mineral water for characterization of its therapeutic properties in view of its hydro-pinotherapy use*".
- Dadà G (2013) La qualità delle acque termali e la salubrità del bacino di provenienza: un bene da tutelare con sensibilità e attenzione. Terme di Boario, Convegno sostenibilità della natura alpina "*Quality of thermal waters and catchment healthiness. An asset to be protected with sensitivity and attention. Terme di Boario, conference on Alpine nature sustainability*".
- Dinelli E, Albanese S, Cicchella D, De Vivo B, Lima A, Valera P (2010) Hydrogeochemical analysis on Italian bottled mineral waters: effects of geology. *Journal of geochemical exploration*, vol. 107.
- Drever JI (1988) *The geochemistry of natural waters*, Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs. 437 p.
- Eberts SM, George LL (2000) Regional ground-water flow and geochemistry in the Midwestern basins and Arches aquifer system in parts of Indiana, Ohio, Michigan and Illinois. U.S.G.S. Professional paper 1423-C.
- Ford D, Williams P (1989) *Karst geomorphology and hydrology*. Unwin Hyman - London.
- Fournier RO (1981) Application of water geochemistry to geothermal exploration and reservoir engineering. In: L. Rybach and L.J.P. Muffler (Eds.) "*Geothermal Systems: Principles and Case Histories*", Wiley, 109-143.
- Gaetani M, Jadoul F (1979) The structure of the Bergamasc Alps. Atti della Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali, Rendiconti Lincei Matematica E Applicazioni LXVI(5):411-416.
- Giggenbach WF (1988) Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geothermometers. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 2749-2765.
- Jadoul F, Calabrese L, Orlandi GM, Berra F (2008) Aspetti geologici, stratigrafici e paleogeografici delle rocce evaporitiche triassiche del Bacino Lombardo "*Geological, stratigraphic and palaeogeographic aspects of Lombard basin Triassic evaporitic rocks*". *Evaporites: modern and ancient*; Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull., V. 69, p1013-10. Ministero dello sviluppo economico. <https://unmig.mise.gov.it/index.php/it/> (ultimo accesso 18/09/2019).
- Morselli L (1991) Deposizioni acide "*Acid depositions*". Ambiente Territorio (Collana di studi per l'igiene e la tutela dell'ambiente - Università di Bologna). Maggioli Editore, Rimini.
- Pacheco F, Szocsb T (2006) Dedolomitization reactions driven by anthropogenic activity on loess sediments, SW Hungary. *Applied Geochemistry*. Vol. 21, Issue 4, Pages 614-631.
- Parkhurst D, Appelo CAJ (1999) User's guide to Phreeqc (version 2) - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey.
- Plummer LN, Busby JF, Lee RW, Hanshaw BB (1990) Geochemical modelling of the Madison aquifer in parts of Montana, Wyoming and South Dakota. *Water resource research*, Vol. 26, Issue 9, P. 1981-2014.
- Reinman C, Birke M (2010) *Geochemistry of European bottled water*. Borntraeger Science Publishers.
- Saunders J, Toran L (1994) Evidence for dedolomitization and mixing in Paleozoic carbonates near Oak Ridge, Tennessee. *Groundwater*, Volume 32, Issue 2 p. 207-214.
- Servizio Geologico d'Italia (2012) Note illustrative della carta geologica d'Italia alla scala 1:50'000, Foglio 99, Iseo "*Geological map of Italy Illustrative notes, scale 1: 50'000, Sheet 99, Iseo*".
- Servizio Geologico d'Italia (2012) Note illustrative della carta geologica d'Italia scala 1:50'000, Foglio 98, Bergamo "*Geological map of Italy Illustrative notes, scale 1: 50'000, Sheet 98, Bergamo*".
- Vinaj G.S, Pinali R (1916) Le acque minerali e gli stabilimenti termali idroponici ed idroterapici d'Italia "*Mineral waters, hydroponic and hydrotherapy Spas of Italy*". Società Wasserman, Milano. Grioni Editore, Milano.
- Volpatti P (1977) Studio idrogeologico sull'area di Tartavalle "*Tartavalle area hydrogeological study*".