

S. GRASSI (\*), P. SQUARCI (\*)

## LA CONTAMINAZIONE DA BORO LUNGO IL FIUME CECINA

**Riassunto** - Le acque di subalveo del Fiume Cecina, il cui bacino è sede di larga parte del campo geotermico di Larderello, presentano contenuti in boro sino a circa 7 mg/l. Nel periodo settembre/ottobre 1995 è stato effettuato il prelievamento di circa 40 campioni di acque di subalveo e superficiali, su cui sono state eseguite analisi chimiche ed isotopiche ( $^{18}\text{O}$  e tritio). I dati ottenuti hanno consentito, oltre alla definizione delle principali caratteristiche geochemiche delle acque, che, fra l'altro, risentono sensibilmente dell'azione antropica legata agli scarichi industriali della zona di Saline di Volterra, di mettere in luce che il boro non è correlabile con alcun parametro chimico. Buona parte di esso deriva infatti dal Torrente Possera, affluente di sinistra del F. Cecina, nel quale, presso la confluenza con il corso principale, si raggiungono concentrazioni di circa 13 mg/l. Successive indagini effettuate essenzialmente nel 1996 lungo questo torrente hanno evidenziato che nella zona di Larderello esiste tuttora un rilascio di boro, di origine non definita, che sembra essere la fonte primaria della contaminazione del T. Possera.

**Parole chiave** - Boro, contaminazione, Fiume Cecina, idrologia, acque di pozzo.

**Abstract** - *Boron contamination in the Cecina River.* The shallow groundwater of the Cecina River, whose catchment basin encompasses a large part of the Larderello geothermal field, show boron concentrations up to 7 mg/l. During the period September/October 1995 about 40 water samples were collected from river and wells. Further to the definition of the main geochemical characteristics of the waters, which are remarkably affected by the industrial waste waters of Saline di Volterra, the chemical and isotope data ( $^{18}\text{O}$  and tritium) have allowed to highlight that boron has no correlation with any chemical parameter. A significant amount of boron derives actually from the Possera creek, a tributary of the Cecina River, where a boron concentration of 13 mg/l was measured close to its confluence with the main stream. Further investigations carried out essentially during 1996 along this creek have evidenced a release of boron of undefined origin close to Larderello village, which seems to be the primary source of the Possera creek contamination.

**Key words** - Boron, contamination, Cecina River, hydrology, well-waters.

### INTRODUZIONE

Il boro, presente in natura sia come acido borico che come borato, è ritenuto un importante micro-nutriente sia del mondo vegetale, sia di quello animale ed è considerato essenziale per la salute umana (Mertz, 1993; World Health Organization, 1996). Effetti benefici si

riscontrano alle basse dosi, mentre le alte dosi sembrano produrre effetti indesiderati (O'Sullivan *et al.*, 1983; Litovitz *et al.*, 1988), fondamentalmente a spese dell'apparato riproduttivo dell'uomo fino a portare, in casi estremi, anche alla morte (ref. 1). Essendo questione ancora aperta la valutazione del bilancio rischi/benefici per la salute umana relativo all'assunzione del boro attraverso il cibo e l'acqua (European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals, 1995; Moore, 1997), non esistono normative univoche per quanto riguarda i limiti di concentrazione per le acque ad uso umano. In Canada (ref. 1) ad esempio si considera un limite di 5 mg/l, mentre in USSR esso è inferiore a 0,5 mg/l. Negli USA, in cui il boro viene classificato dall'EPA (ref. 2) in categoria D, ovvero nella categoria delle sostanze di cui non è comprovata la carcinogenesi, viene indicata una dose di riferimento di 0,9 mg/kg/giorno per una persona di 70 kg. Murray (1995), in base ad una «accettabile» dose di riferimento giornaliera di 18 mg (= 0,3 mg/kg/giorno) di boro, calcola che, giornalmente, si possano bere 2 litri di acqua con 8,25 mg/l di B, senza rischi per la salute. Nonostante ciò, molti Stati americani hanno comunque introdotto linee guida che indicano contenuti di boro per le acque ad uso umano variabili da 0,006 mg/l (Colorado) a 1 mg/l (ref. 1). In Italia, in base alla normativa vigente (vedi Gazzetta Ufficiale n. 52 del 3 marzo 2001), il limite del B delle acque per il consumo umano è di 1 mg/l.

Il boro, che trova svariate applicazioni in campo industriale (lavorazione del vetro, prodotti ceramici, detersivi e fertilizzanti), in natura si trova frequentemente in rocce e sedimenti di origine marina, come anche in rocce ultramafiche oceaniche (Leeman & Sisson, 1996). Il boro, come acido borico, è anche uno dei tipici composti dei fluidi geotermici, fluidi a cui si devono i principali depositi di borati (Smith, 2001). Il primo sfruttamento industriale dell'area geotermica Toscana, non a caso nota anche come area boracifera, è stato infatti l'estrazione del boro delle manifestazioni naturali o del vapore di piccoli pozzi superficiali nel XIX secolo.

Il bacino del F. Cecina, che è sede di larga parte del campo geotermico di Larderello, è stato interessato negli anni da circolazioni di fluidi ricchi in boro, i quali andando a confluire nel F. Cecina, ne hanno causato significative contaminazioni. Tali contaminazioni hanno origine sia naturale nonché antropica, legata, cioè, alle attività industriali che si sono succedute negli anni all'interno del bacino.

(\*) Istituto di Geoscienze e Georisorse CNR, via Moruzzi 1, 56126 Pisa.

La contaminazione naturale è connessa con l'erogazione delle manifestazioni geotermiche naturali, ormai scomparse per lo sfruttamento intensivo del campo, e con il dilavamento di depositi sedimentari marini Mio-Pliocenici, caratterizzanti ampie aree del bacino. Contributi possono provenire anche dagli ammassi ofiolitici e dalle loro possibili mineralizzazioni ricche in boro come la datolite. La contaminazione di tipo antropogenico, oltre che alla citata utilizzazione dei fluidi geotermici nel 1800 per la produzione del boro, è legata sia allo sfruttamento del campo geotermico, per scopi energetici, iniziato intorno al 1920, sia alla lavorazione della colemanite  $\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , minerale proveniente dalla Turchia, per l'estrazione del boro.

Dagli anni '20 sino al 1980, epoca in cui è iniziata la reiniezione nel serbatoio geotermico delle acque di condensa delle centrali geo-termo-elettriche, questi reflui venivano rilasciati in quantità sino a  $4 \text{ Mm}^3/\text{anno}$  nella rete idrografica del bacino del Cecina e di quello del Cornia. Nel bacino del F. Cecina essi venivano rilasciati fondamentalmente lungo il T. Possera, affluente di sinistra del F. Cecina. Lungo questo torrente, inoltre, dal 1968 al 1975 sono state scaricate anche circa 70.000 tonnellate/anno di fanghi derivanti dalla lavorazione della colemanite. Questi fanghi, a partire dal 1975, vengono condizionati nella discarica del Bulera. Il massimo della contaminazione si ebbe, probabilmente, negli anni '70, quando alcuni pozzi dell'acquedotto di Volterra-Pomarance, noto come acquedotto di Poretta, ubicato lungo le alluvioni del F. Cecina, mostrarono concentrazioni in B notevolmente elevate dovute ai contributi del Torrente Possera. La costruzione di un costoso diaframma sotterraneo impermeabile risolse il problema.

Il lavoro in oggetto presenta i risultati della prima fase di uno studio, iniziato nel 1995 e tuttora in corso sul contenuto in boro delle acque superficiali e sotterranee del F. Cecina. Più esattamente vengono di seguito discussi i dati relativi al campionamento effettuato nel periodo settembre/ottobre 1995 di circa 30 pozzi ubicati lungo le alluvioni grossolane del fondo valle, fra la confluenza con il T. Possera e la foce (Fig. 1). Su questi campioni e su 10 acque superficiali del F. Cecina e dei suoi affluenti, oltre al boro furono analizzati gli ioni maggiori e il contenuto in  $^{18}\text{O}$ ; su un numero limitato di campioni fu misurato anche il contenuto di tritio. Oltre a ciò vengono presentati anche i dati di B raccolti lungo il T. Possera essenzialmente nel 1996. Questi elementi conoscitivi, che di per se non esauriscono certamente l'argomento relativo alla contaminazione da boro, consentono tuttavia di darne il quadro della distribuzione e di individuare le principali sorgenti contaminanti.

#### CARATTERISTICHE GEOLOGICHE E IDROGEOLOGICHE DEL BACINO

Il bacino del F. Cecina, che alla foce occupa una superficie di  $904 \text{ km}^2$ , è costituito fondamentalmente da affioramenti poco permeabili. Essi sono rappresentati

da formazioni argilloso marnose con livelli calcarei (Cretaceo-Eocene) generalmente in *facies* di *flysch*, alle quali si sovrappongono, in maniera discontinua, sedimenti Neogenici prevalentemente argillosi, di origine lacustre nella parte basale e marina in quella superiore. Nella parte intermedia della successione neogenica sono presenti sedimenti evaporatici, costituiti in affioramento da gessi e nel sottosuolo da anidriti e salgemma di età Messiniana. Si distinguono, inoltre, all'interno della successione *flyschoid*e grosse masse di ofioliti spesso affioranti, costituite da serpentiniti e basalti. Scarsi sono gli affioramenti carbonatici mesozoici, che sono presenti solo nella parte montana più meridionale del bacino. Date le caratteristiche di scarsa permeabilità delle varie formazioni (Petracco & Squarci, 1975; Raggi & Bicchi, 1985) e dei rapporti geometrici tra esse intercorrenti, non esistono condizioni idrogeologiche favorevoli allo sviluppo di sistemi sorgivi di particolare rilievo. Il principale acquifero utilizzabile è costituito dai depositi di ghiaie e sabbie del riempimento della paleovalle del F. Cecina e degli affluenti maggiori.

Questo acquifero, che nell'area di studio poggia fondamentalmente sui depositi neogenici messiniani nella parte alta e quaternari presso la pianura costiera, è costituito da ghiaie grossolane nella parte intramontana e da ghiaie e sabbie grossolane nei primi 10 km dalla costa. In questa zona sono presenti anche intercalazioni di limi ed argille. Nel tratto terminale i conglomerati e le sabbie diminuiscono e vanno a costituire intercalazioni di qualche metro all'interno di un deposito prevalentemente limo argilloso.

Il materiale grossolano, entro cui sono stati perforati tutti i pozzi presi in esame in questo studio, presenta in genere alta trasmissività, con valori intorno ai  $10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$  ed è caratterizzato da spessori che vanno dai 10-15 m all'altezza della confluenza del T. Possera, ai 25-30 m all'altezza della confluenza con il T. Trossa, sino ad arrivare a 35-40 m nella pianura costiera.

Date le caratteristiche del bacino, il Fiume Cecina, dal punto di vista idrologico, è caratterizzato da un regime torrentizio, con piene anche notevoli e magre estreme. È frequente, infatti, trovare tratti di alveo completamente asciutti durante i mesi estivi. Ciò non esclude, tuttavia, l'esistenza di una circolazione di subalveo, a nostro avviso anche considerevole. Le massime portate si registrano, in genere, fra dicembre e febbraio, mentre le minime fra luglio ed agosto.

#### INQUADRAMENTO GEOCHIMICO DELLE ACQUE

La Tabella 1 riporta i dati chimici ed isotopici delle acque sotterranee e superficiali considerate, la cui ubicazione è mostrata in Figura 1. La salinità totale delle acque è in genere fra 500 e 1000 mg/l, con massimi fino a circa 7 g/l in corrispondenza del pozzo 28, situato in prossimità della confluenza del F. Cecina con il Botro S. Marta. Questo fossato, situato in prossimità di Saline di Volterra, condiziona fortemente le caratteristiche delle acque del F. Cecina e di quelle dei pozzi a causa degli scarichi della lavorazione industriale essen-

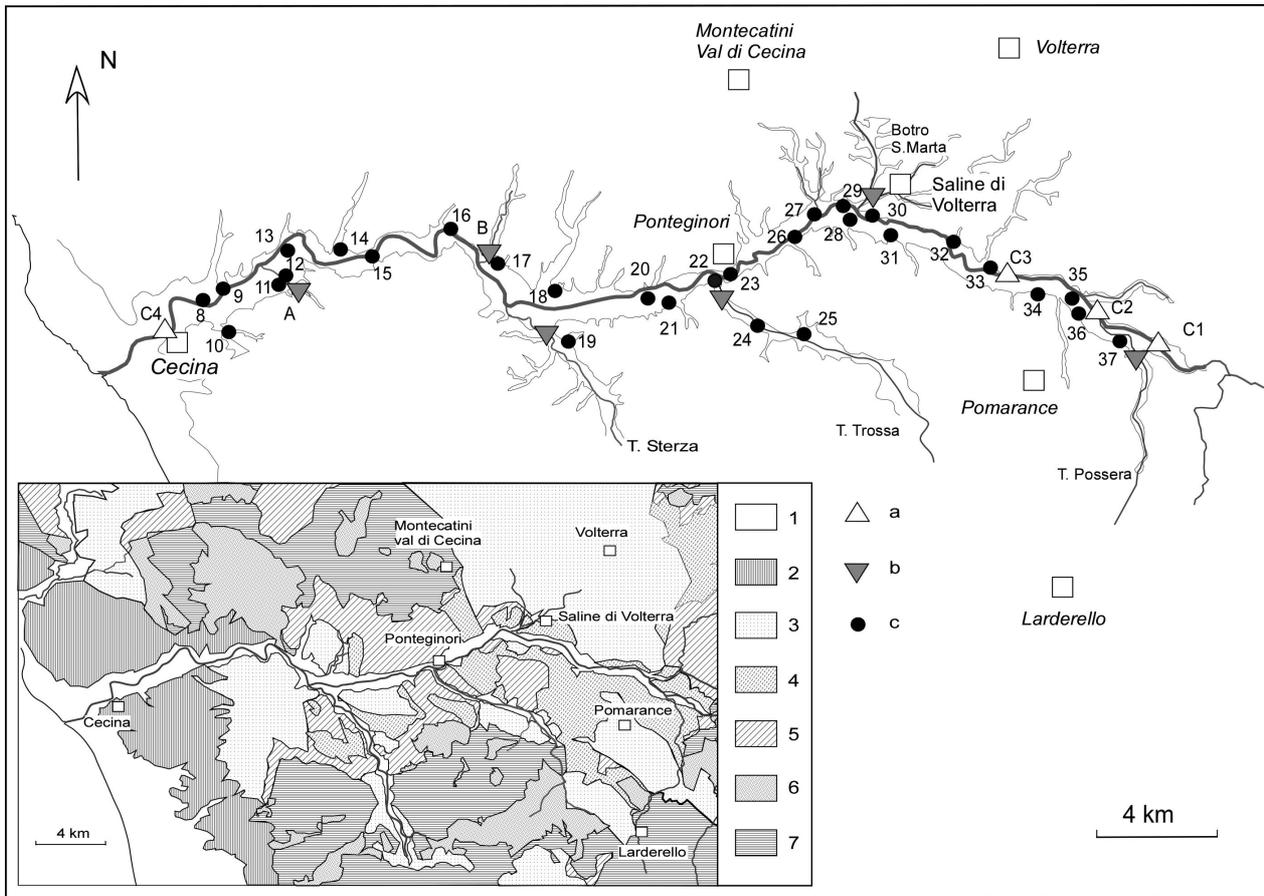


Fig. 1 - Ubicazione dei punti di campionamento lungo l'alveo del F. Cecina: a) F. Cecina; b) affluenti; c) pozzi. Schema geologico dell'area. 1) depositi alluvionali della valle del Fiume Cecina (Olocene attuale), depositi clastici delle pianure costiere (Pleistocene superiore); 2) sabbie, sabbie argillose e livelli conglomeratici di origine generalmente marina del Pleistocene; 3) depositi marini prevalentemente argillosi del Pliocene; 4) argille con sequenze evaporitiche marine del Miocene superiore (Messiniano); 5) argille prevalenti, arenarie e conglomerati di origine lacustre del Miocene superiore; 6) ofioliti (serpentiniti e basalti) del Giurassico superiore; 7) Complesso dei *flysch* argilloso marnoso arenacei del Cretaceo-Eocene.

zialmente di cloruri. Le acque, infatti, risultano fortemente influenzate dai contenuti in NaCl, come mostra il diagramma di Piper di Figura 2, che mette in evidenza le diverse *facies* geochimiche delle acque. Vi sono acque a composizione di tipo bicarbonato calcico e magnesiacio, acque con significativa presenza di solfati ed acque di tipo clorurato sodico. Il diagramma mette in evidenza possibili miscelamenti fra le diverse tipologie di acque, che assumono logicamente le loro caratteristiche oltre che dalla contaminazione dovuta alle attività antropiche, dalla interazione con le rocce con cui vengono a contatto. Queste sono rappresentate dagli affioramenti su cui si organizza la corvazione superficiale, nonché dai clasti costituenti l'alveo del F. Cecina. I diagrammi di Figura 3, che riportano rispettivamente Cl e SO<sub>4</sub> in funzione della distanza dal T. Possera, evidenziano chiaramente l'evoluzione delle caratteristiche delle acque lungo il corso del F. Cecina nella zona presa in esame. A partire dalla zona della

confluenza con il T. Possera in poi, le acque assumono progressivamente SO<sub>4</sub> e Cl, in relazione alla presenza di affioramenti evaporitici Messiniani. Se si escludono i pozzi 34 e 35, che probabilmente risentono di apporti locali, forse legati al piccolo torrente Arbiaia che drena le acque della zona di Pomarance, i massimi contenuti degli ioni anzidetti, per le acque sotterranee e per quelle superficiali, si riscontrano sempre in prossimità di Saline di Volterra. A partire da questa zona le concentrazioni di SO<sub>4</sub> e di Cl tendono progressivamente a diminuire, raggiungendo i minimi verso la foce del F. Cecina per il SO<sub>4</sub> e attestandosi invece fra 100 e 300 mg/l circa, dopo la confluenza con il T. Sterza per il Cl. È interessante osservare che, nei diagrammi presentati, le caratteristiche delle acque sotterranee seguono gli andamenti evidenziati dalle acque superficiali rispecchiandone, quindi, la loro composizione come d'altronde c'è da aspettarsi in un acquifero di subalveo, come quello in esame, costituito da

Tab. 1 - Caratteristiche geochimiche delle acque considerate. Conduttività in  $\mu\text{Scm}^{-1}$ , concentrazioni in  $\text{mg/l}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  in per mille vs. SMOW, tritio in U.T. n.d.: non determinato. Conduttività e pH sono misure di campagna.

Campione	pH	Cond.	Na	K	Mg	Ca	Cl	SO <sub>4</sub>	HCO <sub>3</sub>	B	TDS	$\delta^{18}\text{O}$	Tritio
Pozzo	8	1272	101,6	3,6	52,0	82,6	152,4	71,2	463,6	1,02	929	-5,81	n.d.
	9	1302	98,5	4,0	51,0	88,2	148,9	58,2	475,8	0,21	935	-5,94	6,4
	10	1064	39,8	3,6	15,0	151,5	85,1	40,8	506,3	1,18	852	-5,78	n.d.
	11	1033	53,0	4,9	44,3	103,4	81,5	49,5	469,7	0,93	814	-6,02	6,7
	12	1105	52,3	5,2	42,8	117,8	85,0	49,5	488,0	0,47	871	-6,01	n.d.
	13	1420	119,3	2,2	64,7	81,0	187,8	104,6	439,2	1,43	1003	-5,85	7,4
	14	1175	55,2	3,2	82,7	85,8	78,0	69,8	604,0	0,66	982	-5,96	4,3
	15	2033	483,6	3,3	80,2	109,0	329,7	162,6	1134,6	0,41	2305	-5,83	7,2
	16	909	30,8	1,0	72,0	70,5	42,5	75,6	457,5	0,55	753	-6,02	9,2
	17	1175	58,8	2,1	30,1	154,7	85,1	226,4	402,6	1,56	962	-5,64	7
	18	1541	74,3	4,4	92,9	140,3	120,5	110,4	640,5	1,25	1185	-5,78	10,5
	19	2310	126,6	2,5	228,1	182,7	223,3	528,0	835,7	0,50	2132	-6,03	11,4
	20	1657	160,0	4,7	48,6	114,6	223,3	180,0	378,2	2,90	1115	-5,56	n.d.
	21	1690	200,8	4,3	33,6	100,2	205,6	191,6	408,7	2,29	1152	-5,59	7,2
	22	1065	38,8	1,9	64,7	105,0	63,8	180,0	372,0	0,62	832	-5,46	n.d.
	23	2400	292,0	8,6	45,7	150,7	439,6	218,4	421,0	1,99	1584	-5,47	7,6
	24	906	35,3	1,9	22,9	137,0	53,2	191,6	335,5	0,41	783	-5,40	n.d.
	25	690	27,4	2,1	46,7	82,6	38,9	101,7	335,5	0,81	641	-5,52	10,8
	26	3550	476,6	24,3	48,1	186,0	847,2	203,2	323,3	2,86	2114	-5,33	7,3
	27	5564	845,8	130,4	60,3	221,2	1396,7	99,0	610,0	2,02	3372	-4,94	n.d.
	28	11600	2227,0	95,5	73,4	180,4	3616,0	426,5	311,1	2,05	6941	-5,40	7,2
	29	2255	227,6	47,6	41,3	156,3	418,3	214,8	286,7	3,38	1401	-5,28	6,5
	30	1242	102,1	3,9	41,3	128,2	131,2	165,5	396,5	2,92	977	-5,24	6,8
	31	1625	106,0	5,8	68,1	193,2	163,0	354,0	469,7	1,49	1363	-5,81	n.d.
	32	1379	86,5	3,3	34,0	173,9	102,8	212,0	439,2	2,49	1065	-5,91	8,1
	33	1150	93,5	5,5	26,7	132,3	117,0	180,0	390,4	1,12	959	-5,28	6,7
	34	1760	87,0	5,5	85,6	254,1	106,3	484,5	542,9	2,74	1576	-5,82	7
	35	1696	92,8	2,9	79,7	264,5	109,8	513,5	506,3	3,85	1580	-5,78	5,9
	36	973	43,3	2,4	17,0	116,2	46,0	119,1	353,8	6,25	714	-5,64	6,5
	37	750	41,5	2,6	20,9	143,5	39,0	145,2	414,8	6,38	821	-5,78	6,1
Botro	A	991	76,4	5,3	24,8	129,0	113,4	58,2	390,4	0,68	809	-5,87	n.d.
	B	1020	42,8	2,4	49,6	130,7	78,0	180,0	353,8	0,85	840	-5,56	n.d.
S.Marta		5591	844,7	115,9	21,9	164,3	1251,4	455,5	250,1	2,45	3110	-4,82	7,5
Torrente Possera	7,27	788	54,5	3,8	15,6	90,6	56,7	168,4	274,5	13,41	691	-5,17	9,2
Trossa	n.d.	977	31,6	2,1	52,0	98,6	42,5	151,0	335,5	0,65	720	-5,15	n.d.
Sterza	7,61	1065	59,3	2,5	34,0	112,2	113,4	191,6	329,4	0,68	848	-5,20	n.d.
F. Cecina	C1	671	32,2	1,4	7,3	88,2	42,5	151,0	213,5	0,77	537	-5,06	n.d.
	C2	849	33,7	1,9	1,0	98,6	46,1	122,0	263,3	3,57	572	-5,04	8
	C3	967	51,4	2,9	40,8	125,0	70,9	243,8	299,0	3,27	842	-5,08	n.d.
	C4	1625	179,1	8,0	65,7	109,0	312,0	145,2	347,7	1,29	1170	-4,42	n.d.

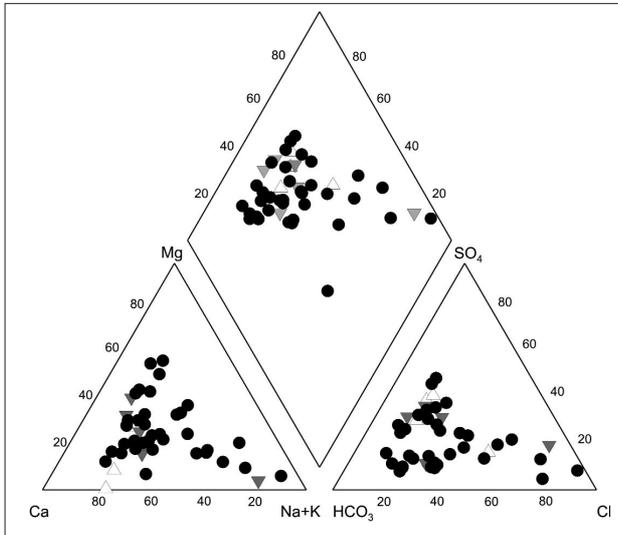


Fig. 2 - Diagramma di Piper per le acque considerate. Per i simboli vedi Figura 1.

ghiaie grossolane, fondamentale alimentato dalla circolazione del F. Cecina e dei suoi affluenti.

#### IL BORO

La Figura 4 riporta in forma sia grafica che numerica la matrice di correlazione di Pearson. Al di là delle ottime correlazioni fra TDS, Cl e Na e correlazioni meno definite fra Ca e  $\text{SO}_4$ , e Mg e  $\text{HCO}_3$  rispettivamente, non si evidenziano particolari relazioni binarie. Come si può osservare, il B non presenta alcuna correlazione con nessuno dei parametri analizzati.

Il boro caratterizza le acque in esame solo a valle del T. Possera, come mostra la Figura 5. Questo torrente, che presenta le massime concentrazioni misurate, può ritenersi, in prima ipotesi, il principale responsabile della contaminazione lungo tutto il sistema acquifero considerato. Contributi sembrano provenire dal Botro S. Marta. Si deve precisare, comunque, che buona parte della concentrazione osservata in questo fossato deriva dal F. Cecina stesso, in quanto gli impianti industriali di Saline prelevano acqua dal subalveo del F. Cecina a monte della sua confluenza con questo botro, nel quale poi la riversano come refluo.

Che la contaminazione da boro nei pozzi sia fondamentalmente regolata dal T. Possera o meglio dal suo miscelamento con le acque del F. Cecina è indicata dalla Figura 6 che riporta il  $\delta^{18}\text{O}$  in funzione del boro. In essa è evidente un processo di miscelamento a tre componenti i cui capostipiti sono: a) il T. Possera, con elevati contenuti in B e  $\delta^{18}\text{O} = -5,2$  per mille; b) il F. Cecina, con bassi contenuti in B e valori di  $\delta^{18}\text{O}$  leggermente più positivi; e c) un'acqua a bassa concentrazione di B e valori di  $\delta^{18}\text{O}$  intorno a  $-6$  per mille. Quest'acqua è verosimilmente riferibile alla circolazione di subalveo dell'acquifero delle ghiaie fluviali, fondamentale alimentata dalla circolazione inver-

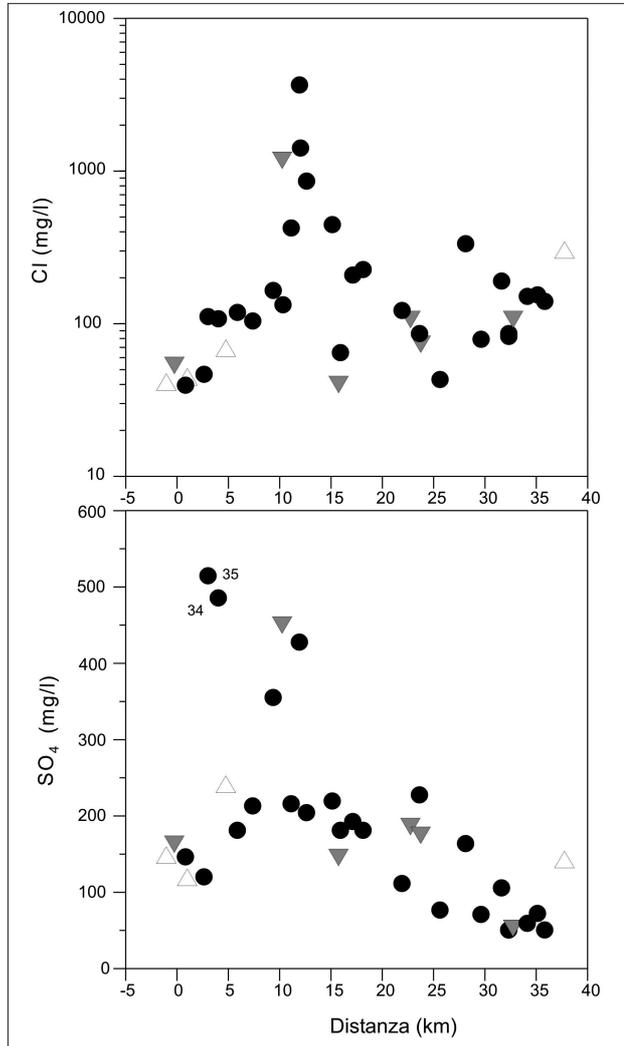


Fig. 3 - Andamenti del Cl e del  $\text{SO}_4$  in funzione della distanza dal T. Possera. Probabilmente i pozzi 34 e 35 risentono degli apporti in  $\text{SO}_4$  del T. Arbiaia che drena la zona di Pomarance. Per i simboli vedi Figura 1.

nale e caratterizzata, quindi, da valori di  $\delta^{18}\text{O}$  necessariamente più negativi e contenuti in B minori. È interessante osservare in figura come la maggior parte dei pozzi ricada nel campo definito dalle acque del F. Cecina a monte (C1) e a valle (C2, C3) della confluenza con il T. Possera e le acque di circolazione di subalveo di tipo «invernale». I pozzi (32, 34, 35, 36 e 37) situati invece immediatamente a valle della confluenza stessa, mostrano un'netta influenza del T. Possera, che sembra miscelarsi con le acque di subalveo senza subire particolari influenze da parte delle acque di circolazione superficiale del F. Cecina. Ciò, a nostro avviso, dipende dalla presenza del setto impermeabile che interrompe la continuità idraulica del subalveo tra la zona interessata dai pozzi dell'acquedotto di Purreta (ubicato in prossimità del punto

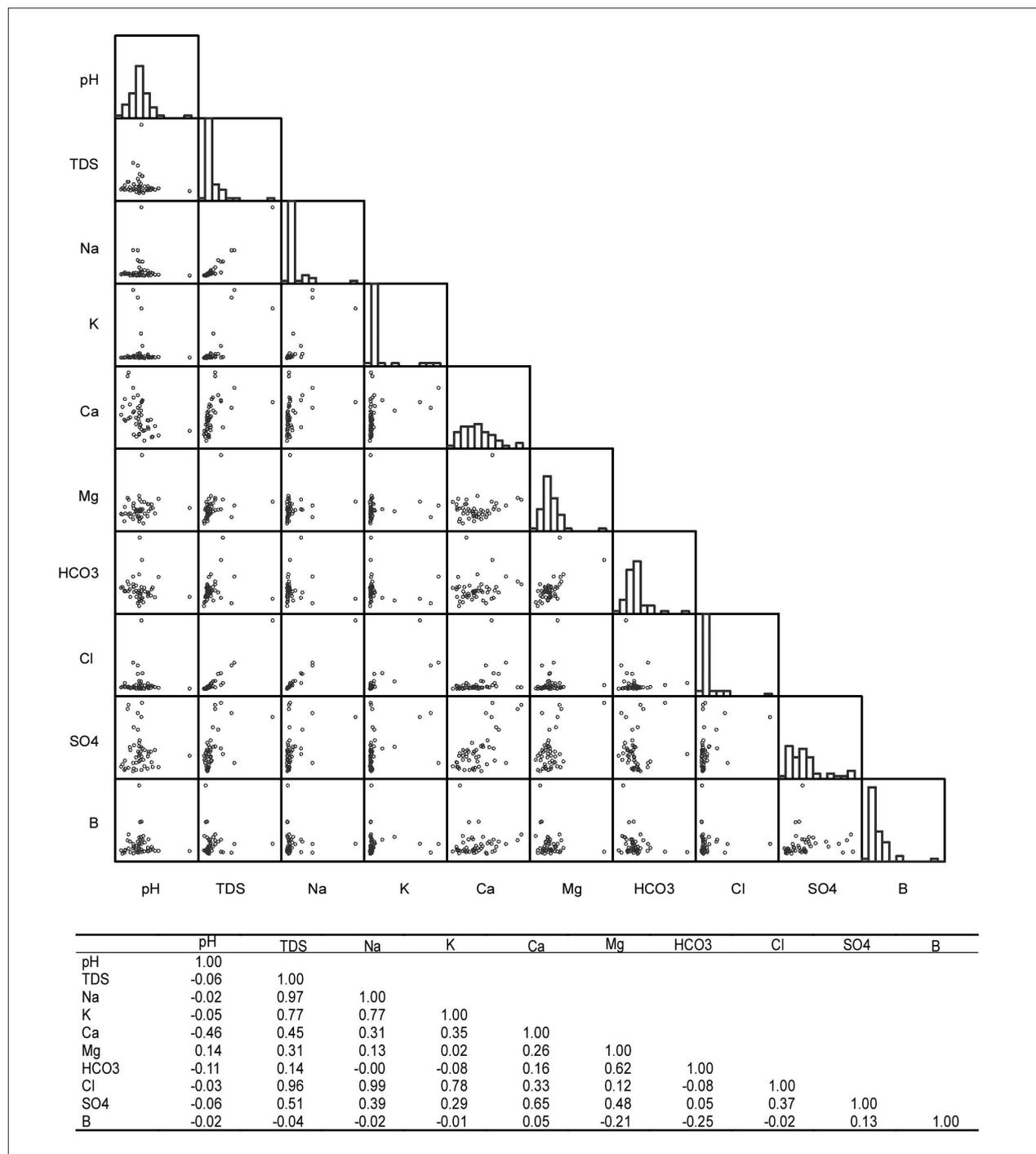


Fig. 4 - Matrice di correlazione di Pearson in forma sia grafica che numerica.

C1 in Fig. 1) e la zona a valle della confluenza F. Cecina/T. Possera, con un conseguente maggiore controllo del T. Possera sulla circolazione sotterranea immediatamente a valle della confluenza stessa.

Sembra, quindi, che sia il T. Possera ad esercitare la principale azione contaminante sulle acque del F. Cecina. Questo poi veicola la contaminazione lungo tutto il tratto di alveo a valle, andando a influenzare, in

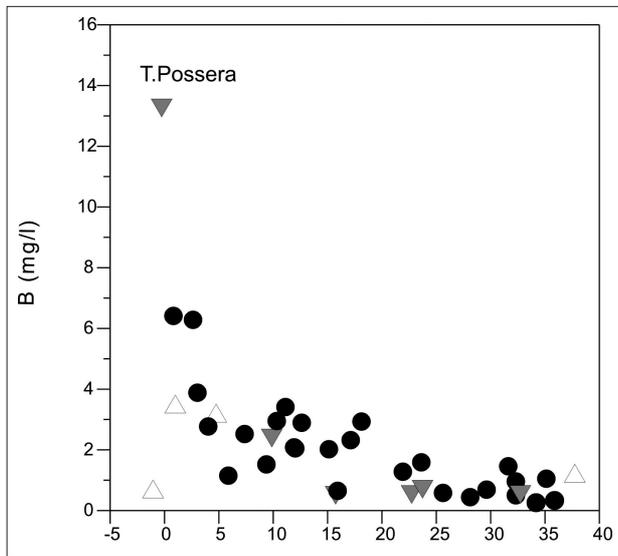


Fig. 5 - Andamento del B nelle acque di scorrimento superficiale e di subalveo in funzione della distanza dal T. Possera. Per i simboli vedi Figura 1.

relazione alle fasi di magra, morbida e piena, le acque residenti nell'acquifero delle ghiaie, i cui pozzi, almeno in fase di magra, mostrano concentrazioni  $> 1$  mg/l per un tratto di circa 25 km a valle della confluenza Cecina/Possera (Fig. 5). Che ai processi di miscelamento non partecipino, comunque, componenti profonde, caratterizzate da lunghi tempi di circolazione è suggerito dai dati di tritio (Tab. 1), che indica per le acque sotterranee valori prossimi a quelli delle precipitazioni registrate a Pisa negli anni intorno al 1995 (IAEA/WMO, 2001).

L'elevata concentrazione di B osservata nelle acque del T. Possera trova spiegazione nel fatto che, nonostante la storia pregressa faccia supporre che tutte le sorgenti antropogeniche di boro siano state oramai eliminate, esiste tuttora un attivo rilascio di questo elemento lungo il Possera. Tale affermazione deriva dalle osservazioni compiute nel 1996-98 (verificate successivamente nel 2003), che hanno avuto come oggetto la valutazione della contaminazione da boro lungo il T. Possera, torrente nel cui bacino è contenuta la discarica del Bulera, in cui sono stoccati i fanghi provenienti dalla lavorazione della colemanite.

La Figura 7 riporta il diagramma relativo ai contenuti medi osservati in sei punti di osservazione ubicati come nello schema riportato in figura. Come si può osservare nel diagramma sembrerebbe, in prima istanza, che la principale fonte di contaminazione fosse il punto 4 relativo al fossato che drena la discarica anzidetta. Tuttavia, se si considerano i valori relativi ai punti 3 e 5, si deduce che, nonostante l'alta concentrazione delle acque provenienti dalla discarica, esse sembrano essere praticamente ininfluenti per quanto riguarda la contaminazione del T. Possera. Ciò deriva dal fatto che

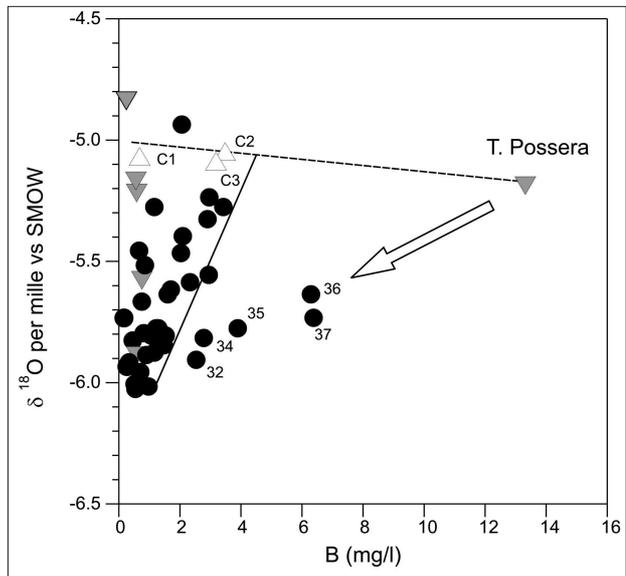


Fig. 6 -  $\delta^{18}O$  in funzione della concentrazione del boro. La linea tratteggiata indica il miscelamento fra acque del F. Cecina e T. Possera. La maggior parte dei pozzi erogano miscele di acque del F. Cecina del periodo estivo (arricchite in  $^{18}O$  e in B) e del periodo invernale (impoverite in  $^{18}O$  e in B). I pozzi situati immediatamente a valle del T. Possera e numerati in figura sono da questo in larga misura controllati. Nel diagramma non è riportato il campione C4 perché significativamente evaporato. Per i simboli vedi Figura 1.

la massa totale scaricata dal fossato è, con ogni probabilità, poca cosa rispetto a quella proveniente da monte dove, nella zona di Larderello, sembra evidenziarsi la principale sorgente della contaminazione da boro. L'origine di tale sorgente è al momento ignota.

È comunque doveroso anticipare che, in base ai risultati di circa 300 misure di portata istantanea effettuate nel 2000 insieme ad analisi della concentrazione in B delle acque lungo il F. Cecina ed i suoi maggiori affluenti, si può affermare che il T. Possera costituisce certamente la principale fonte di contaminazione in B del F. Cecina, ma non è la sola, considerato che il suo apporto rappresenta circa il 30% della massa totale di B trasportata dal fiume. Esistono, infatti, ulteriori fonti di contaminazione sia puntuale che diffusa, la cui individuazione è oggetto di un lavoro attualmente in preparazione.

## CONCLUSIONI

I dati raccolti nella prima fase di studio della contaminazione da boro delle acque del F. Cecina indicano chiaramente il T. Possera, dove nella zona di Larderello esiste tuttora uno scarico di reflui ricchi in B, come una delle principali fonti di contaminazione del fiume le cui acque di subalveo presentano concentrazioni di B superiori ad 1 mg/l per un tratto di circa 25 km a valle della confluenza T. Possera/F. Cecina.

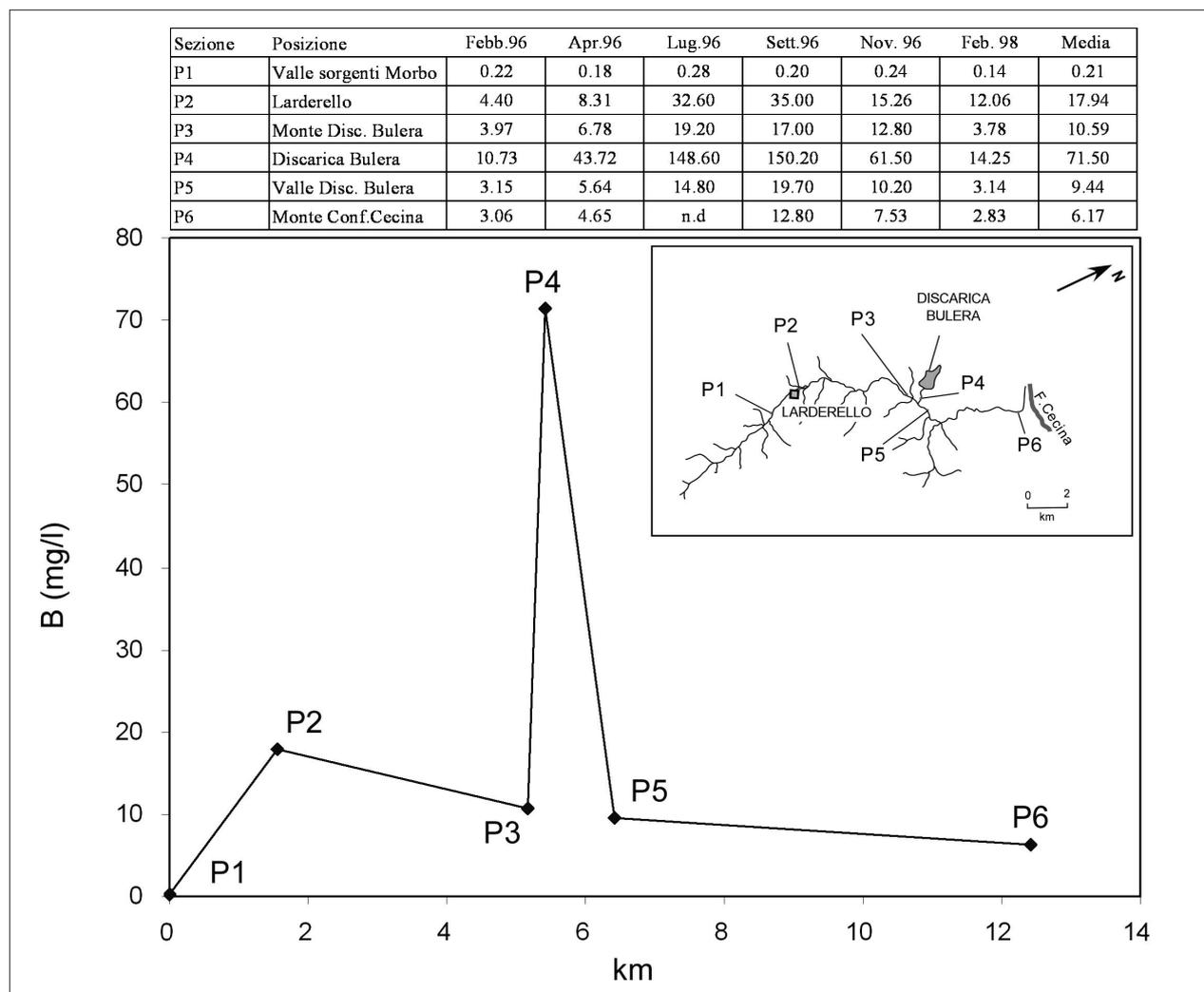


Fig. 7 - Andamento della concentrazione media di boro lungo il T. Possera in sei punti di campionamento ubicati come nello schema allegato. In tabella si riportano i dati di concentrazione misurati nelle singole campagne di osservazione.

#### BIBLIOGRAFIA

- [http://wlapwww.gov.bc.ca/wat/wq/BCguidelines/boron/boronreport-05.html#P615\\_21432](http://wlapwww.gov.bc.ca/wat/wq/BCguidelines/boron/boronreport-05.html#P615_21432).
  - <http://www.epa.gov/waterscience/drinking/standards/dwstandards.pdf>.
- European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals, 1995. Reproductive and general toxicology of some inorganic borates and risks assessment for human beings. Technical report n. 63.
- IAEA//WMO. Global Network of Isotopes in Precipitation. <http://isohis.iaea.org>.
- Leeman W.P., Sisson V.B., 1996. Geochemistry of boron and its implications for crustal and mantle processes. In: Grew E.S., Anovitz L.M. (eds.), Boron - Mineralogy, Petrology and Geochemistry, Reviews in Mineralogy, Vol. 33, pp. 645-707, Mineralogical Society of America.
- Litovitz T.L., Klein-Schwartz W., Oderda G.M., Schmitz B.F., 1988. Clinical manifestation of toxicity in a series of 784 boric acid ingestions. *Am. Jour. Emerg. Med.* 6: 209-213.
- Mertz W., 1993. Essential trace metals: new definitions based on new paradigms. *Nutr. Rev.* 51: 287-295.
- Moore J.A., 1997. An assessment of boric acid and borax using IEHR evaluative process for assessing human developmental and reproductive toxicity of agents. *Reprod. Toxicol.* 11: 123-177.
- Murray F.J., 1995. A human health risk assessment of Boron (boric acid and borax) in drinking water. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 22: 221-230.
- O'Sullivan K, Taylor M., 1983. Chronic boric acid poisoning in infants. *Arch Dis. Child.* 58: 737-749.
- Petracco C., Squarci P., 1975. Hydrogeological balance of Larderello geothermal region. Proc. 2<sup>nd</sup> U.N. Symp. Development Use Geothermal Resources, San Francisco, 1: 521-530.
- Raggi G., Bicchi A.R., 1985. Studio idrogeologico e geomorfologico dei bacini dei fiumi Cecina e Fine. Quaderni sull'assetto del territorio 1, Province di Pisa e Livorno, 50 pp.
- Smith R.A., 2001. Basic geology and chemistry of borate. *Ceramic Engineering and Science Proceedings* 22: 61-75.

(ms. pres. il 25 maggio 2004; ult. bozze il 28 settembre 2004)