

---

Giornate Itineranti SoGeI 2012

**La valutazione del rischio geochimico:  
nuovi strumenti per una  
gestione sostenibile del territorio**

Roma, 29-30 marzo 2012

**Il ruolo della geochimica nel  
monitoraggio ambientale**

Perugia, 5-6 luglio 2012

---

A cura di  
Giulio Ottonello, Giovanna Armiento, Francesco Frondini



Società Geochimica  
Italiana



Università  
degli Studi  
di Perugia

**ENEA**

Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,  
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile



Giornate Itineranti SoGeI 2012

La valutazione del rischio geochimico: nuovi strumenti per una gestione sostenibile del territorio”  
Roma, 29-30 marzo 2012

Il ruolo della geochimica nel monitoraggio ambientale  
Perugia, 5-6 luglio 2012

*A cura di Giulio Ottonello, Giovanna Armiento, Francesco Frondini*

2013 ENEA  
Agenzia per le Nuove tecnologie  
l’Energia e lo sviluppo economico sostenibile

Lungotevere Thaon di Revel, 76  
00196 Roma

ISBN 978-88-8286-282-4

## INDICE

Presentazione (G. Ottonello)	5
La valutazione del rischio geochimico: nuovi strumenti per una gestione sostenibile del territorio (C. Cremisini)	7
Il ruolo della geochimica nel monitoraggio ambientale (F. Frondini)	9
Geochimica e gestione del territorio (G. Armiento)	11
Metodi di captazione sostenibili in un acquifero naturalmente contaminato da arsenico: il caso dell'area vulcanica cimino-vicana (Italia centrale) (V. Piscopo)	13
Ruolo della speciazione nella valutazione del rischio sanitario ambientale (N. Calace)	15
Mercurio nell'area costiera del Friuli Venezia Giulia: conoscenze attuali, problematiche ambientali e possibili accorgimenti (S. Covelli)	17
Le vie dell'Arsenico: dal comparto abiotico a quello biotico (S. Menegatti)	23
Geochimica delle acque sotterranee nel settore settentrionale dei Monti Vulsini (F. Frondini, F. Francesconi, S. Fratini, R. Checcucci)	27
Valori di fondo ed impatto antropico in aree minerarie: il caso studio di Furtei, Sardegna (R. Cidu)	33
The role of wetland: the case of Massaciuccoli (Tuscany) (I. Baneschi)	35
La modellizzazione termodinamica <i>ab initio</i> in geochimica (D. Belmonte)	43
La contaminazione degli acquiferi alluvionali umbri da composti organo-clorurati: cause, diffusione, prospettive (N. Morgantini, L. Peruzzi)	47
Valutazione delle emissioni di gas serra da aree umide temperate: il caso del Lago di Massaciuccoli (T. Loni, I. Baneschi, M. Guidi)	53
Monitoraggio geochimico di processi di deformazione crostale: l'esperimento del Friuli (R. Petrini, F. Slejko, D. Slejko, A. Riggio, F. Italiano, A. Buccianti)	59
Geochimica dei fluidi vulcanici e idrotermali: origine delle componenti organiche e loro impatto ambientale (F. Capecchiacci)	65
Geochimica dei composti organici volatili per il monitoraggio di sistemi vulcanici e di aree ad elevato impatto antropico (F. Tassi)	69
La geochimica organica in una compagnia petrolifera: caratterizzazione delle rocce madri e degli idrocarburi (A. Riva)	71

Si ringraziano L'ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI e  
l'ACCADEMIA DELLE SCIENZE (detta dei XL) per il patrocinio e  
il loro illustre socio Prof. Annibale Mottana per il  
supporto al Convegno tenutosi a Roma.



## PRESENTAZIONE

Fin dalla seduta di insediamento, il Collegio di Presidenza della Società Geochimica Italiana (*SoGeI*) ha deciso di promuovere l'interazione tra il comparto ricerca, i vari Enti preposti al controllo ed alla tutela ambientale ed il mondo della Professione, attivando le “*Giornate Itineranti*”. La logica di questa tipologia di disseminazione della Scienza è disarmante nella sua semplicità ed estremamente efficace: poiché il territorio è vasto e variegato è la *SoGeI* che si sposta presso le varie sedi di ricerca (Universitarie ed altro) per allestire in loco giornate di studio dedicate a problemi con valenze peculiari per il territorio interessato. L'iniziativa, culturalmente molto incisiva, ha beneficiato, oltre che della solerzia dei membri del Consiglio di Presidenza, anche della benevolenza di Enti di ricerca e tutela ambientale nonché del patrocinio di prestigiose associazioni scientifiche quali l'Accademia Nazionale dei Lincei e l'Accademia Nazionale delle Scienze (detta dei XL).

La prima “*Giornata*” del 2012, curata dalla Dr.ssa Giovanna Armiento (ENEA, Roma), si è svolta il 29-30 marzo presso la sede capitolina ENEA e verteva sulla valutazione del rischio geochimico e sulla proposizione di nuovi strumenti per una gestione sostenibile del territorio. La seconda “*Giornata*”, curata dal Prof. Francesco Frondini (Università di Perugia) si è svolta il 5 e 6 luglio 2012 presso il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università, con la sponsorizzazione dell'ARPA Umbra e verteva sul ruolo specifico della metodologia geochimica nel monitoraggio ambientale.

Anche se è in qualche modo tautologico affermare che i rischi naturali di tipo geologico/geochimico possono creare problemi notevoli per l'uomo e per la gestione del territorio, è importante sottolineare che è necessario ed impellente portare un contributo alla chiarezza in un ambito che spesso diventa terreno di divulgazione non corretta, talora eccessivamente allarmante, suscitando confusione nei cittadini e perdita di risorse da parte di chi ha la responsabilità della gestione.

Come Geochimici non possiamo esimerci inoltre dal sottolineare che il “motore” alla base di qualunque decisione è costituito dal corretto monitoraggio chimico-fisico delle varie matrici interessate da impatto antropico o comunque soggette a sfruttamento ambientale e che tale monitoraggio necessita di operatori dotati di una formazione culturale che solo una buona preparazione universitaria in ambito Geologico è in grado di assicurare.

Le prime due giornate, di cui questo volume raccoglie molti interventi salienti, hanno beneficiato non solo di relazioni scientifiche di ricercatori già affermati ma anche di contributi da parte di giovani che si affacciano al mondo della ricerca. Se alcune relazioni ci hanno francamente allarmato per l'urgenza che richiamano di interventi spesso problematici in un Paese dialettico e conflittuale quale il nostro, altre ci fanno ben sperare, associando allo spirito critico l'ottimismo della buona volontà.

Nel ringraziare il Servizio Comunicazione dell'ENEA per l'ospitalità concessaci, e quanti si sono prodigati per una buona riuscita dei due primi eventi, formulo l'augurio di una buona prosecuzione delle *Giornate Itineranti SoGeI*.

Giulio Ottonello



## **La valutazione del rischio geochimico: nuovi strumenti per una gestione sostenibile del territorio**

Carlo Cremisini

*ENEA, Unità Tecnica Caratterizzazione, Prevenzione e Risanamento Ambientale*

Il tema generale dei rischi naturali assume nei nostri giorni una sempre maggiore rilevanza. In questo ambito recentemente ha preso più consistenza il problema del “rischio geochimico”. Il termine ha una valenza generale ma più specificamente è riferito alla presenza in natura di aree nelle quali uno o più elementi (o composti) potenzialmente tossici presentano un livello di concentrazione “naturalmente” elevato, con un conseguente potenziale rischio per l’uomo. Questo fenomeno può creare problemi notevoli per l’uomo e per la gestione del territorio imponendo riflessioni ed interventi sia dal punto di vista sanitario/ambientale che, conseguentemente, normativo.

Un caso emblematico è il problema che si è venuto a creare a causa dell’abbassamento *ope legis* del valore limite di arsenico nelle acque potabili (limite abbassato nel 2001 da 50 a 10 microgrammi per litro). Ciò ha creato notevoli difficoltà di gestione della risorsa idrica, divenuta improvvisamente fuori norma, per i molti Comuni italiani il cui territorio insiste su zone caratterizzate da valori relativamente alti di fondo naturale di arsenico e molte amministrazioni locali, tuttora, non hanno trovato una soluzione economicamente accettabile. Complicazioni simili s’incontrano spesso anche nella gestione dei siti contaminati ed addirittura nella definizione stessa di sito contaminato. La mancanza di procedure codificate comporta spesso che ampie porzioni di territorio siano mantenute inutilizzate od improduttive a causa di difficoltà a dirimere i dubbi sulle eventuali autorizzazioni legate al superamento dei valori soglia per alcuni parametri non dovuti ad impatto antropico, ma a cause legate alla geologia/geochimica del territorio.

La valutazione del rischio connesso a questi fenomeni richiede un esame preliminare degli aspetti mineralogici e dei processi bio-geochimici operanti a vari livelli nei suoli e nei sedimenti, ed una attenta valutazione della possibilità di trasferimento in falda (acqua potabile) e nella catena alimentare, ma gestire in modo scientifico questi problemi, trovando il necessario compromesso per una sostenibilità anche dal punto di vista socio-economico, è cosa ancora non acquisita nelle procedure correnti.

ENEA ha ritenuto utile, insieme alla Società Geochimica Italiana, offrire un’occasione di incontro e discussione tra Istituzioni, Enti di Ricerca, Università, Amministrazioni Locali per avviare un processo interattivo di scambio di informazioni e opinioni tra mondo scientifico, istituzioni e addetti ai lavori, con l’obiettivo di aiutare le parti nel prendere decisioni sulla base di giudizi equilibrati, che riflettano elementi di fatto.

Inoltre, i temi dibattuti dovrebbero nel futuro offrire opportunità di lavoro a giovani laureati in geologia, in chimica ed in altre discipline attinenti. È infatti evidente la necessità di tali competenze a fronte delle esigenze di tutela della salute pubblica, di sviluppo sostenibile, tutela ambientale, pianificazione territoriale, amministrazione locale. Tali competenze oggi sono necessarie non solo a livello centrale, ma anche nelle piccole Amministrazioni Locali, così come è evidente che il nostro Paese deve rinnovare la sua capacità di studiare e comprendere il territorio, facendo di questa conoscenza la base del suo sviluppo futuro.



## **Il ruolo della geochimica nel monitoraggio ambientale**

Francesco Frondini

*Dipartimento di Scienze della Terra, Università degli Studi di Perugia*

Il percorso di scambio e di collegamento tra mondo scientifico, istituzioni, industria e liberi professionisti è proseguito con le giornate di studio di Perugia. Il tema principale delle giornate è stato il “ruolo della geochimica nel monitoraggio ambientale”. È nota a tutti gli operatori del settore l'importanza che negli ultimi decenni hanno assunto gli strumenti offerti dalla Geochimica per il monitoraggio ambientale, sia da un punto di vista analitico che dal punto di vista interpretativo. Nel corso delle giornate di studio SoGeI sono stati considerati diversi aspetti del monitoraggio geochimico, dalla valutazione della qualità delle acque sotterranee al monitoraggio dei siti di discarica, dal monitoraggio di aree sismogenetiche al monitoraggio geochimico nell'ambito della sorveglianza vulcanica. Oltre agli interventi sul tema del monitoraggio, a chiusura delle due giornate di studio, è stata presentata una relazione sul ruolo della geochimica organica nell'industria del petrolio.

Le giornate di studio di Perugia hanno visto una notevole partecipazione di giovani laureati, liberi professionisti e tecnici delle amministrazioni locali, a conferma del crescente interesse della società civile e del mondo del lavoro verso i temi della salute pubblica e della tutela ambientale, temi su cui i “geochimici” potranno avere un ruolo centrale nel prossimo futuro, grazie alla loro “naturale” capacità di comprendere e analizzare le problematiche ambientali e territoriali.



## Geochimica e gestione del territorio

Giovanna Armiento

ENEA, Laboratorio di Biogeochimica Ambientale

La geochimica ambientale si occupa dell'abbondanza, distribuzione e mobilità degli elementi nei materiali della superficie terrestre ed è in grado di fornire informazioni essenziali per la gestione ambientale, la pianificazione territoriale, nonché per la tutela della salute. Le rocce, i suoli, i sedimenti e le acque della superficie terrestre giocano, infatti, un ruolo fondamentale come sorgenti, recettori e mezzi reattivi per gli elementi in traccia. La disomogeneità, che deriva dai cicli biogeochimici che coinvolgono tutti gli elementi presenti sulla crosta terrestre, produce aree caratterizzate da livelli di concentrazione variabile che possono provocare effetti biologici causati sia da tossicità che dalla carenza di un elemento. È noto, ad esempio, che elementi potenzialmente nocivi come arsenico, cadmio e piombo possono avere effetti fisiologici nocivi anche a basse concentrazioni mentre altri elementi come selenio, iodio, fluoro possono essere essenziali o pericolosi a seconda della loro concentrazione, forma e biodisponibilità.

A causa, quindi, della diversità di substrati e dei processi che li modificano, i livelli naturali di concentrazione di elementi potenzialmente nocivi possono essere talmente variabili da essere più alti di quelli causati da immissioni antropiche, dando origine a un potenziale rischio.

Da queste premesse emerge chiaramente la considerazione che l'uso di un generico valore soglia (come quelli dettati spesso dalla normativa), unico per tutto il territorio di un Paese, per definire la contaminazione di un sito, può non essere adeguato, mentre sarebbe più corretto farlo in considerazione della variabilità locale del territorio.

Tutto ciò, ovviamente, può interferire con la gestione e la pianificazione territoriale, creando incertezze nella definizione stessa di contaminazione e, se si pensa agli ingenti investimenti che richiede la sola fase di caratterizzazione di un sito contaminato, diventa chiaro quanto rilevante siano le conoscenze geochemiche del territorio. Il background o fondo geochemico naturale (abbondanza naturale geogenica di un elemento) dovrebbe essere un dato noto ed accessibile per tutto il territorio in modo che i semplici "valori soglia" attualmente usati come riferimento possano essere superati da valori sito-specifici.

Le Amministrazioni spesso sono costrette ad affrontare la necessità di avere valori di riferimento sito-specifici ricorrendo ad azioni individuali a causa della mancanza di dati di riferimento disponibili. Il mancato studio dei valori di fondo geochemico naturale di elementi potenzialmente tossico/nocivi, con particolare riferimento agli elementi considerati nelle leggi che codificano le procedure di caratterizzazione e la bonifica di siti contaminati, può portare le Amministrazioni competenti ad avviare azioni di rivalsa sui gestori di siti produttivi (industrie, discariche ecc.) per l'adozione del piano d'intervento, senza che ciò sia effettivamente necessario.

Tutto questo limitandosi alla considerazione del solo contenuto totale degli elementi, mentre è da tutti riconosciuta, ma non acquisita dalla normativa, anche l'importanza della valutazione della mobilità degli elementi nei suoli e quindi nelle acque. Tenere conto di questo aspetto ha una doppia valenza, rispetto alle problematiche legate ai siti contaminati: 1) la reale pericolosità della presenza di una concentrazione elevata è realmente valutabile solo valutando la mobilità e (bio)disponibilità dell'elemento, 2) è utile a pianificare corrette azioni di bonifica, che altrimenti potrebbero rivelarsi inutili o dannose. Ad esempio, non è ammissibile proporre un trattamento di *soil washing* come metodo di bonifica per abbattere la concentrazione di metalli in un suolo senza un preliminare studio di fattibilità basato sulla speciazione dei metalli. Pertanto, per valutare e definire il metodo migliore di intervento in una bonifica bisognerebbe utilizzare metodi di valutazione della mobilità.

Il successo della pianificazione di una bonifica si basa, più in generale, sulla qualità della pianificazione, caratterizzazione e sulla significatività dei dati raccolti.

Un aspetto fondamentale legato alle fasi della caratterizzazione dei siti contaminati, che può essere affrontato con un corretto studio “geochimico”, è la significatività dei dati ottenuti durante la caratterizzazione ad un costo accettabile. Tutto questo ha a che fare con una scelta corretta e “orientata” sia del numero di campioni che del numero di analiti. Spesso si richiede un numero enorme di parametri di cui molti non significativi, invece che i pochi realmente rilevanti. Di solito non si opera una scelta, ma semplicemente viene richiesto l’intero set di elementi e sostanze previsto dalla legge.

Per diminuire i costi legati al numero di campioni dovrebbero essere sviluppate tecniche di misura *in situ* rapide, convenienti e *user friendly*, che facciano arrivare solo pochi campioni alla validazione con le tecniche classiche da laboratorio.

Per le acque di falda, invece, un obiettivo è quello di esaminare le relazioni tra qualità e quantità delle risorse idriche al fine di ottimizzare l’uso attuale delle risorse e individuare fonti alternative idropotabili mediante nuovi approcci nella localizzazione e nel modo di captazione di risorse idriche con contenuti dei contaminanti (di origine naturale) al di sotto del valore limite.

L’alternativa a questo approccio scientifico è che lunghi tempi e costi di intervento causino pesanti limitazioni all’uso del territorio con conseguenti danni economici insostenibili. Studi geochimici mirati e corretti possono, invece, fornire le necessarie informazioni di base. Di grande utilità sarebbe la produzione di nuovi dati, organizzati in database di facile accesso ed utilizzo, di carte geochimiche, a cui va riconosciuto lo stesso valore di quelle geologiche, geofisiche o topografiche. Un primo facile passo potrebbe essere quello di condividere e rendere pubblici i numerosi dati già esistenti.

Si raggiungerebbe così l’obiettivo di soddisfare l’esigenza, tipica delle fasi preliminari delle attività di bonifica, di risposte attendibili e tempestive a costi socialmente ed economicamente accettabili, armonizzando le esigenze relative alla valutazione del rischio con quelli relative alla sua gestione.

## **Metodi di captazione sostenibili in un acquifero naturalmente contaminato da arsenico: il caso dell'area vulcanica cimino-vicana (Italia centrale)**

Vincenzo Piscopo

*Dipartimento di Scienze Ecologiche e Biologiche, Università degli Studi della Tuscia, Viterbo*

La presenza di arsenico nelle acque sotterranee delle aree vulcaniche dell'Italia centrale e meridionale è nota da circa trenta anni. Dopo la recente revisione dei requisiti di qualità delle acque potabili (Decreto Legislativo 31/2001), cioè l'abbassamento della concentrazione massima ammissibile (MCL) da 50 a 10 µg/L, l'arsenico è diventato un problema non solo per la salute ma anche per le sue ricadute socio-economiche. Di conseguenza le agenzie e gli enti preposti alla gestione delle acque si sono ritrovate ad investire risorse per assicurare i requisiti della nuova normativa.

Questo studio riguarda la presenza di arsenico nelle acque sotterranee dell'area vulcanica del Cimino-Vico (Italia centrale), ampiamente utilizzate per il locale approvvigionamento idrico potabile e irriguo. Lo scopo è quello di fornire un supporto idrogeologico per meglio indirizzare la gestione delle risorse idriche sotterranee. Attualmente, le risorse idriche sotterranee del sistema vulcanico forniscono acque potabili ad una popolazione di circa 170000 abitanti. Le acque sotterranee sono captate attraverso numerosi pozzi e sorgenti individuate sulla base della prossimità alle utenze e della loro portata.

Le vulcaniti del Cimino e del Vico costituiscono un sistema idrogeologico in cui sono stati riconosciuti un acquifero basale continuo e diverse falde sospese in relazione alla complessa idrostratigrafia. Le falde sospese sono di limitata estensione ed hanno recapito in numerose sorgenti ubicate a quote elevate e caratterizzate da ridotta portata. L'acquifero basale è caratterizzato da una falda radiale divergente ed interessa l'intero sistema che ha recapito principalmente nei torrenti e nelle sorgenti ed alimenta flussi idrici sotterranei verso l'acquifero alluvionale della Valle del Tevere.

Il rendimento medio in acque sotterranee del sistema è stato stimato tra 5 e 7 m<sup>3</sup>/s.

Nel settore occidentale del sistema emergono anche acque termali da sorgenti e pozzi relativamente profondi. Le acque termali sono di tipo solfato-alcalino-terroso, hanno temperatura tra 50 e 62 °C, conducibilità elettrica tra 2700 e 3400 µS/cm ed alto contenuto in gas (CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S). Invece le acque delle falde sospese e della falda di base delle vulcaniti comprendono acque poco mineralizzate (conducibilità elettrica tra 200 e 900 µS/cm) e fredde (temperatura tra 13 e 20 °C) di tipo bicarbonato-alcalino.

La presenza di elementi minori tossici nelle acque sotterranee dell'area vulcanica del Cimino-Vico, tra cui l'arsenico, è stata documentata in diversi studi. La concentrazione di arsenico nelle acque sotterranee del sistema Cimino-Vico varia da valori minori a 1 µg/L fino a 370 µg/L nei diversi punti d'acqua, comprendenti sorgenti e pozzi (da qualche metro fino a diverse decine di metri) della falda di base e delle falde sospese, sorgenti e pozzi di acque termali. La concentrazione di arsenico nelle acque destinate al consumo umano supera spesso la MCL.

La presenza di arsenico nelle acque sotterranee è principalmente connessa con la risalita di fluidi profondi che caratterizzano il sistema idrotermale attivo. Le più alte concentrazioni di arsenico (da 180 a 370 µg/L) sono state trovate nelle acque termali (temperatura da 50 a 62 °C) alimentate da circuiti relativamente più profondi nel substrato delle vulcaniti. Nell'acquifero vulcanico relativamente più superficiale, la distribuzione dell'arsenico è funzione della locale idrostratigrafia, dell'assetto strutturale e della direzione orizzontale del flusso.

Questo studio si basa su dati pubblicati e inediti riguardanti la concentrazione di arsenico nelle acque sotterranee. L'insieme dei dati considerati comprende 183 diversi punti d'acqua dei quali 103 captati per scopi potabili. L'attenzione è stata focalizzata sull'acquifero basale, di estensione pari all'intero sistema e oggetto principale dei prelievi idrici.

Dalla interpolazione dei dati puntuali mediante *kriging* risulta che la concentrazione di arsenico nelle acque sotterranee dell'acquifero basale non è omogenea. I valori più alti (da 20 a 100 µg/L) risultano in un'area allungata in direzione NW-SE, mentre valori inferiori a 10 µg/L caratterizzano le acque sotterranee dei settori settentrionali e orientali dell'acquifero basale. La distribuzione del contaminante geogenico è stata confrontata con quella dei prelievi idrici dalla falda di base, considerando i volumi annui captati per ogni comune. Risulta che anche gli attuali prelievi idrici potabili risultano non omogeneamente distribuiti sul territorio, inoltre dal confronto con la distribuzione dell'arsenico nelle acque della falda di base è evidente che i comuni con un alto prelievo sono spesso caratterizzati da un'alta concentrazione di arsenico nelle acque captate, viceversa, i comuni con una bassa percentuale di prelievi presentano una bassa concentrazione di contaminazione naturale delle acque sotterranee. Quest'ultima condizione riguarda il settore orientale del sistema Cimino-Vico dove esistono significativi flussi dall'acquifero vulcanico basale verso quello alluvionale della Valle del Tevere.

Da questo confronto risulta che l'attuale gestione delle risorse idriche sotterranee non sembra essere sostenibile, nello stesso tempo possono essere fornite alcune indicazioni per un indirizzo futuro della gestione delle risorse. Innanzitutto, la distribuzione e la quantità dei prelievi alla scala di sistema idrogeologico dovrebbero essere riconsiderati mediante: a) una dettagliata valutazione della portata delle falde sospese caratterizzate dal più basso contenuto di arsenico; b) un dettagliato piano di prelievo nei settori settentrionali e orientali del sistema. In secondo luogo, per le aree critiche con concentrazioni sopra i 10 µg/L, dovrebbe essere sempre verificato che l'effetto del pompaggio sulle componenti orizzontali e verticali del flusso contenga il mescolamento tra circuiti sotterranei superficiali e profondi. In quest'ultimo caso, possono essere testate nuove tecniche di pompaggio dall'acquifero vulcanico, come: a) pozzi incompleti con portata di pompaggio tale da incrementare l'estensione orizzontale della zona di cattura nella parte più superficiale dell'acquifero; b) pozzi funzionanti a carico costante che minimizzino l'impatto del pompaggio sulla locale potenzialità dell'acquifero, in quanto il prelievo risulterebbe modulato in base al volume di acqua immagazzinata dall'acquifero. Queste tecniche potrebbero evitare di stimolare i circuiti idrici sotterranei relativamente più profondi caratterizzati da una più alta concentrazione di arsenico.

## **Ruolo della speciazione nella valutazione del rischio sanitario ambientale**

Nicoletta Calace

*Dipartimento di Difesa del Suolo e Servizio Geologico d'Italia, Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (Ispra)*

Il termine "speciazione" è stato spesso utilizzato in maniera confusa per riferirsi sia alla determinazione dell'attività di una specifica specie chimica che alla determinazione della distribuzione di un elemento o composto chimico nelle matrici ambientali. Per evitare tale confusione, la International Union for Pure and Applied Chemistry (IUPAC, 2000) ha raccomandato di utilizzare il termine "analisi di speciazione" quando ci si riferisce alla determinazione della specifica attività chimica di una specie, mentre consiglia di utilizzare il termine "analisi di frazionamento" quando si intende analizzare la distribuzione delle specie in un particolare campione o matrice. Nell'ambito dell'applicazione dell'analisi di rischio sanitario ambientale (AdR), che svolge un ruolo cardine nella definizione di sito contaminato con l'entrata in vigore del D.Lgs. n. 152/2006 e s.m.i., l'analisi delle forme in cui un contaminante è presente in natura assume un ruolo fondamentale.

La tossicità di una sostanza chimica può infatti dipendere da una specie chimica specifica come nel caso, ad esempio, del cromo la cui sola forma tossica è quella del Cr(VI), oppure può dipendere da come la specie chimica risulta distribuita nella matrice e pertanto dalla sua mobilità. Dato che lo strumento dell'analisi di rischio è basato anche sulla definizione dei percorsi ambientali in cui possono essere coinvolti i contaminanti, la determinazione della loro effettiva mobilità fornisce una stima più robusta del loro rischio sanitario. È ormai noto dalla letteratura scientifica che la tossicità di un composto chimico dipende, in buona parte, dalla frazione che viene effettivamente assorbita dal recettore (bioaccessibilità/bio-disponibilità). I parametri di tossicità utilizzati nelle valutazioni del rischio sanitario sono generalmente riferiti alla dose ingerita da matrici acquose poiché espressi come dose orale di riferimento (RfD) per le sostanze tossiche e come pendenza della curva dose-risposta per le sostanze cancerogene (SF); nel caso di matrici solide risulta pertanto di importanza fondamentale la stima della quantità di sostanza chimica che nel percorso di ingestione viene effettivamente solubilizzata dai succhi gastrici.

Negli ultimi decenni sono stati proposti in letteratura molti metodi alternativi per la valutazione della frazione "biodisponibile/bioaccessibile" basati su estrazioni chimiche, sia singole che a vari *step* (schemi di estrazione sequenziale) e su estrazioni basate sulla simulazione dei meccanismi estrattivi che intervengono nell'apparato gastrointestinale (metodi "*in vitro*"). I primi, in effetti, valutano la mobilità dei contaminati nell'ambiente, che può dipendere da variazioni dei parametri chimici e fisici e risultano, pertanto, significativi nelle valutazioni del rischio associato ai percorsi di volatilizzazione o di lisciviazione ma non nei percorsi di contatto diretto; i secondi, pur essendo basati su alcuni degli effetti chimici presi in considerazione dalle estrazioni chimiche, sono strettamente legati alle caratteristiche fisiologiche dell'organismo recettore (nel caso specifico dell'uomo) e al percorso di ingestione.

Per quanto detto, utilizzare, ad esempio, in via cautelativa, la concentrazione totale di arsenico potenzialmente cancerogeno, come dato di *input* nell'elaborazione della concentrazione soglia di rischio (CSR) può produrre un valore di concentrazione soglia di rischio (CSR) eccessivamente restrittivo rispetto alla potenziale concentrazione in grado di interagire con il recettore; inoltre, deve essere considerato che l'arsenico è un elemento naturale della crosta terrestre e che, pertanto, è presente nel terreno e nelle acque in forme chimiche non cancerogene.

Il mercurio è un altro esempio di contaminante, che pur essendo caratterizzato da un'elevata complessità chimica, è tossico esclusivamente in una sola forma chimica ovvero quella volatile in ambiente terrestre e in forma organica in ambiente acquatico. Anche in questo caso valutare il rischio sanitario sulla base della concentrazione totale può risultare eccessivamente cautelativo.

Nel caso della necessità di valutare, invece, la frazione mobilizzabile, in termini di trasporto in soluzione, nella letteratura scientifica internazionale sono presenti un numero elevato di metodiche analitiche proposte per l'analisi di frazionamento ambientale (schemi di estrazione selettiva, *test* di estrazione singola basati su reagenti selettivi ecc.) dei metalli sia nei suoli che nei sedimenti.

In conclusione l'elaborazione dell'analisi di rischio sanitaria andrebbe effettuata utilizzando un approccio alla caratterizzazione chimica più approfondito, basato su analisi di frazionamento nel caso di contaminazione da elementi in traccia.

## **Mercurio nell'area costiera del Friuli Venezia Giulia: conoscenze attuali, problematiche ambientali e possibili accorgimenti**

Stefano Covelli

*Dipartimento di Matematica & Geoscienze, Università degli Studi di Trieste,*

*V. E. Weiss 2, 34128 Trieste, covelli@units.it*

### L'origine del mercurio

In Italia non vi è un'area costiera come quella del Friuli Venezia Giulia, ove cioè sia riscontrabile un così elevato, e spazialmente esteso, grado di "anomalia" in relazione alle concentrazioni di mercurio (Hg) nei sedimenti, nelle acque e nel biota. La causa è una duplice fonte di contaminazione legata ad attività antropiche, mineraria ed industriale, avvenute con modalità e tempi differenti. Mentre la prima fonte, la miniera di Idria in Slovenia, è localizzata nel bacino idrografico del fiume Isonzo a circa un centinaio di km dalla sua foce, nel Golfo di Trieste, la seconda, il polo industriale di Torviscosa in provincia di Udine, è identificata nel sistema fluviale Aussa-Corno immissario della Laguna di Marano e Grado.

Ad Idria, poco più di 5 milioni di tonnellate di roccia mineralizzata a Hg (essenzialmente cinabro, HgS, ma anche Hg nativo) sono state estratte. L'attività estrattiva della seconda più importante miniera di Hg al mondo si è protratta per circa 500 anni riducendosi gradualmente dopo il secondo conflitto mondiale, fino alla sua definitiva chiusura nel 1996. È stato stimato che solamente il 73% delle complessive 144.000 tonnellate del metallo estratto sia stato recuperato (Gosar et al., 1997), mentre la restante quantità è stata dispersa nell'ambiente circostante, rilasciata nell'atmosfera dai condotti di ventilazione della miniera, dai camini dell'impianto di trattamento della roccia mineralizzata, perduta con i residui di lavorazione del minerale abbandonati in prossimità degli impianti, lungo le sponde del corso d'acqua. Il sistema fluviale Isonzo-Idrijca come il Golfo di Trieste sono pertanto significativamente contaminati da Hg. Concentrazioni fino a 25-30  $\mu\text{g g}^{-1}$ , due ordini di grandezza superiori al background naturale per l'area (0.13  $\mu\text{g g}^{-1}$ , Covelli et al., 2006), sono state riscontrate alla foce dell'Isonzo e decrescono esponenzialmente in funzione della distanza dalla bocca fluviale verso il mare aperto (Figura 1a, Covelli et al., 2001). Gli apporti solidi sospesi isotini, dispersi nelle acque del Golfo di Trieste verso occidente, per effetto del prevalente sistema di circolazione antiorario delle correnti (Covelli et al., 2007), sono anche la principale causa della presenza di Hg nei sedimenti lagunari (Figura 1b, Acquavita et al., 2012a). Malgrado la sospensione dell'attività mineraria di Idria, l'apporto di Hg nel Golfo, nell'arco dell'anno, è ancora significativo grazie al contributo di particellato in sospensione trasportato durante gli eventi di piena e veicolato in laguna dai flussi tidali (Covelli et al., 2007). In regime fluviale normale o di magra i quantitativi trasportati sono, al contrario, piuttosto modesti (Covelli et al., 2006).

L'impatto di questo elemento di origine antropica in particolare nel settore centro-occidentale della Laguna è stato successivamente amplificato dalla presenza dell'impianto soda-cloro del complesso industriale di Torviscosa, che ha contribuito sin dagli anni '30-'40 ad un ulteriore apporto di Hg legato allo sversamento incontrollato di reflui non trattati nel fiume Aussa, arrestatosi nel 1985 con l'adozione di metodi di recupero e depurazione adeguati (Daris et al., 1993). Tuttavia, il sistema fluviale è ancora "attivo" in termini di sorgente passiva del metallo (Covelli et al., 2009), favorito dall'ancora incompiuta messa in sicurezza dei terreni e dei sedimenti contaminati in prossimità dell'impianto.

## Speciazione, mobilità ed impatto del mercurio sull'ambiente costiero

L'attività di ricerca condotta in quest'area costiera negli ultimi 15 anni si è focalizzata in particolare sulla speciazione del Hg, ovvero sulla determinazione delle diverse forme chimiche con cui il metallo è presente nell'ambiente acquatico. Queste influiscono sulla mobilità dell'elemento dal sedimento, sulla sua biodisponibilità per il comparto biotico, e, infine, sui processi biogeochimici, in particolare la metilazione mediata dai batteri (es. Ullrich et al., 2001), che porta alla formazione della specie più tossica dell'elemento, il metilmercurio (MeHg). Il trasferimento del metallo dai sedimenti agli organismi acquatici è pertanto un aspetto prioritario soprattutto nell'ambiente lagunare, dove sono ampiamente diffuse la raccolta di bivalvi eduli, l'attività di pesca e vallicoltura relativamente a specie ittiche commerciabili (orate, spigole ecc.). L'insieme di queste attività rappresenta una risorsa economica importante ed imprescindibile per lo sviluppo e il sostentamento della filiera ittica regionale.

Il Hg di origine mineraria nel Golfo di Trieste è presente fino a circa un metro di profondità (Covelli et al., 2006) ed è prevalentemente in forma detritica (cinabro) nei sedimenti siltoso-sabbiosi in prossimità della foce fluviale isontina e nei lidi costieri ad essa adiacenti (Biester et al., 2000). Nell'area centrale del Golfo, il Hg è invece associato alle particelle più fini (silt e argilla), probabilmente adsorbito sulla superficie dei minerali argillosi e/o parzialmente complessato dai colloidali e dalla sostanza organica. Nella colonna d'acqua il Hg è prevalentemente associato al particolato in sospensione, quindi scarsamente mobile, mentre nella fase disciolta è invece più reattivo e, quindi, potenzialmente riciclabile nei processi biogeochimici. Le concentrazioni più elevate di MeHg nella colonna d'acqua e nei sedimenti sono state individuate in aree anche distanti dalla foce fluviale isontina (Covelli et al., 2001). Da esperimenti condotti all'interfaccia acqua-sedimento, è emerso che almeno il 50% del MeHg rilasciato nella colonna d'acqua viene prodotto *in situ* come risultato della metilazione batterica (Covelli et al., 1999). Qualora subentrino condizioni di ipossia/anossia sui fondali, la produzione ed il rilascio di MeHg dal sedimento in colonna d'acqua incrementa notevolmente e si arresta solamente per effetto di processi di degradazione del composto che sono favoriti dal ripristino di condizioni ossidanti (Covelli et al., 2008; Emili et al., 2011). Condizioni anossiche spinte possono a loro volta privare la metilazione batterica del substrato necessario per la metilazione ( $\text{Hg}^{2+}$ ) favorendo piuttosto la precipitazione del metallo sotto forma di solfuro. Alla luce di queste evidenze i sedimenti del Golfo di Trieste, come quelli della Laguna di Marano e Grado, possono essere considerati una sorgente secondaria di forme chimiche di Hg mobili nell'ambiente costiero favorita da carenza di ossigeno oltreché dalla speciazione del metallo più che dalla concentrazione totale.

Specificatamente per l'area lagunare, la presenza di elevate quantità di Hg è stata accertata nei diversi anelli della catena trofica (organismi fito- e zoobentonici, molluschi, specie ittiche, avifauna) e messa in relazione alla presenza del metallo nei sedimenti (Brambati, 2001). Tuttavia, ai fini del bioaccumulo non è tanto importante la quantità di Hg presente nei sedimenti ma piuttosto la sua speciazione chimica e le condizioni ambientali (temperatura, quantità e qualità della sostanza organica, condizioni redox del sistema, attività batterica ecc.) che favoriscono la "produzione" e la biodisponibilità della forma metilata. Questo importante concetto non viene preso in considerazione dalla normativa specifica riguardante la qualità e/o lo stato di contaminazione dei sedimenti, che si affida piuttosto, in maniera più semplicistica, a fissare dei valori limite di concentrazione del metallo per regolamentare l'utilizzo delle aree marine e per gestire eventuali movimentazioni e trattamento di materiale proveniente, ad esempio, dal dragaggio periodico dei canali.

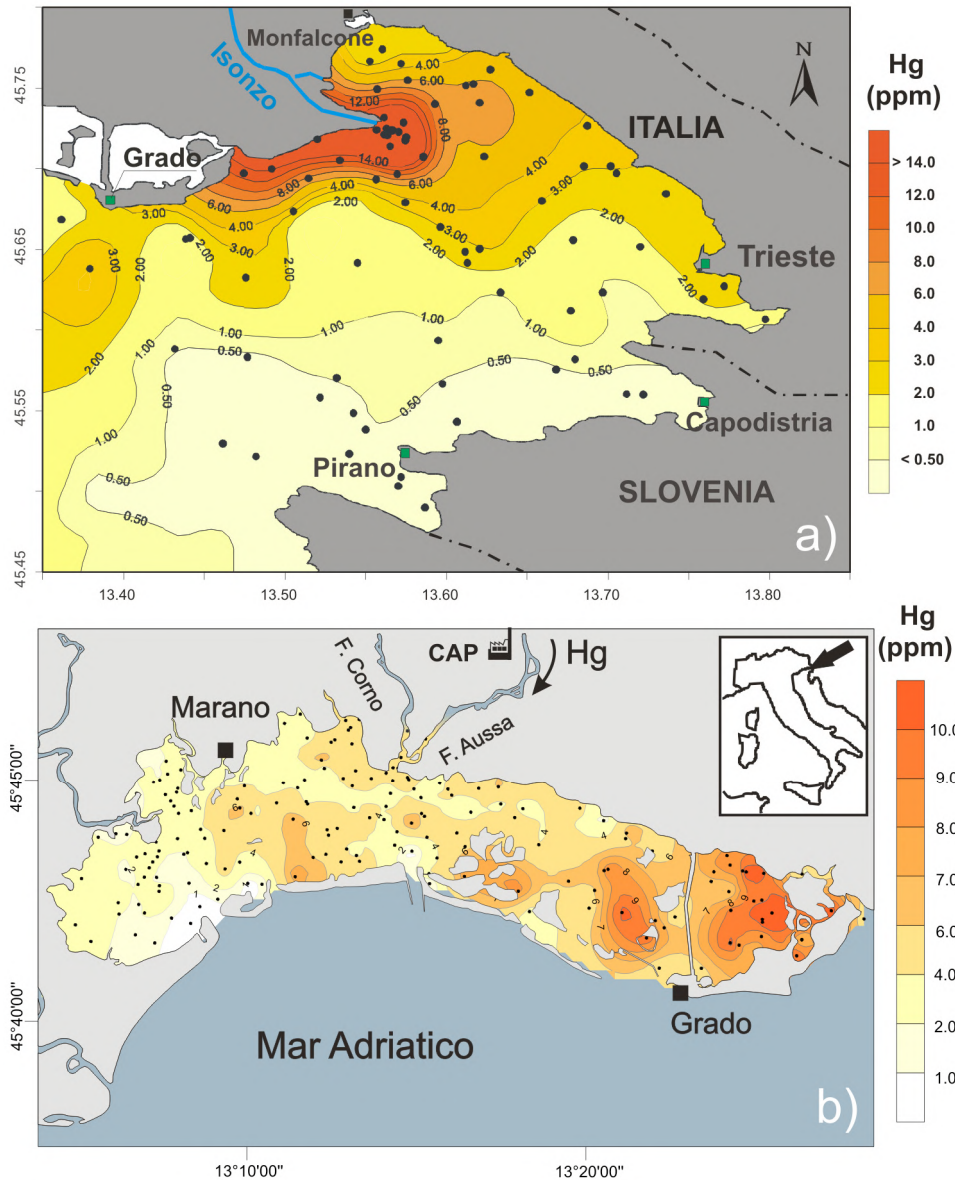


Fig. 1 – a) Distribuzione delle concentrazioni di mercurio (Hg) nei sedimenti del Golfo di Trieste (modif. da Covelli et al., 2001) e nell'adiacente Laguna di Marano e Grado (modif. da Acquavita et al., 2012a).

L'analisi speciativa, applicando la tecnica pirolitica di sui sedimenti, ha per esempio evidenziato che, mentre il Hg in forma di cinabro domina il settore centrale della Laguna, la componente non cinabrifera, legata prevalentemente alla sostanza organica ed alla componente fine dei sedimenti, è più abbondante alla foce dell'Aussa-Corno, all'interno dell'asta fluviale e nelle aree perilagunari. La distinzione tra le due forme ha permesso di identificare le aree lagunari caratterizzate da un Hg potenzialmente rimobilizzabile dai sedimenti di fondo alla colonna d'acqua e, perciò, maggiormente incline al bioaccumulo nella catena trofica (Piani et al., 2005).

Più recentemente, nel periodo 2008-10, nell'ambito del Progetto di Ricerca MIRACLE (*Mercury Interdisciplinary Research for Appropriate Clam farming in a Lagoon Environment*), finanziato dal Commissario Delegato per il Sito d'Interesse Nazionale, sono state acquisite nuove conoscenze sul "problema" Hg nella Laguna di Marano e Grado, attraverso un approccio scientifico multidisciplinare. Lo studio è stato finalizzato ad una problematica specifica, l'attività di venericoltura, e la sua possibile estensione in nuove aree assentibili, in coesistenza con la presenza del Hg nei sedimenti in quantità anomale. A tale scopo non ci si è limitati ad indagare solo i tenori del metallo nelle differenti matrici naturali (acqua, sedimento, biota) ma, anche, a definire la sua speciazione e mobilità in relazione ai processi biogeochimici che intercorrono nell'ambiente acquatico e che vedono coinvolti con un ruolo principale le comunità batteriche capaci di trasformare il mercurio nella sua forma più tossica. Il risultante bioaccumulo delle specie mercurifere è stato verificato, sia sui popolamenti naturali che sui semi trapiantati in laguna, in *Tapes philippinarum*, che rappresenta il bivalve più importante sia dal punto di vista commerciale che del consumo per la popolazione residente nell'area lagunare e nelle zone limitrofe.

I risultati hanno confermato la presenza di un gradiente nella concentrazione di Hg, decrescente da est ad ovest nei sedimenti superficiali, quale conseguenza del trasporto e dispersione dei contributi terrigeni isontini con spessori medi di sedimento contaminato dell'ordine di 50 cm. Una stima preliminare e grossolana, per difetto, fa ammontare ad almeno 250 tonnellate la quantità di Hg "intrappolato" nei sedimenti lagunari (Covelli et al., 2012). Sebbene una parte del Hg nei sedimenti è certamente non biodisponibile, il preferenziale bioaccumulo del Hg nei bivalvi è in accordo con tale gradiente. La mobilità del Hg in forma disciolta all'interfaccia acqua-sedimento è regolata dai flussi bentici (Emili et al., 2012) ma può essere determinata anche dalla risospensione degli stessi sedimenti indotta da fenomeni naturali così come, in maniera più circoscritta, da attività di dragaggio (Acquavita et al., 2012b). Nel sistema lagunare in conseguenza dell'elevato contenuto in Hg è stata evidenziata una presenza rilevante (fino al 70% dell'intera comunità) di batteri Hg-resistenti e Hg-tolleranti (Baldi et al., 2012) capaci di sottrarre Hg ai processi di metilazione. Tali processi, che avvengono in condizioni di anaerobiosi principalmente da parte dei batteri solfato-riduttori, sono stati confermati mediante l'uso di traccianti radioattivi che evidenziano una attiva metilazione della comunità batterica (Hines et al., 2012). Questa situazione potrebbe far supporre che l'intera laguna rappresenti una notevole fonte di MeHg disponibile per i processi di bioconcentrazione e biomagnificazione. Tuttavia, i batteri solfato-riduttori si accoppiano anche ai processi attivi di demetilazione che in laguna procedono in modo tanto rapido quanto osservato per la metilazione. Da questo studio emerge che il rapporto tra metilazione e demetilazione è più basso nel settore più occidentale (Marano) rispetto a quello orientale (Grado). Risulta evidente che, malgrado il livello di contaminazione, nelle vongole filippine, in accoppiamento con la comunità batterica, l'accumulo di Hg non supera, per le taglie commercializzate, i limiti imposti dalla legislazione vigente. Per questo motivo è ipotizzabile che altre aree, in particolare nel settore occidentale, attualmente non ancora sfruttate o non classificate ai fini della venericoltura, siano assentibili per l'allevamento risultando così una risorsa economica ed occupazionale per la popolazione residente.

### Considerazioni conclusive

Non è prevedibile che si verifichi, almeno a breve termine, una drastica riduzione degli apporti di Hg nel Golfo di Trieste e nella Laguna di Marano e Grado. La presenza di una tale quantità di metallo nei sedimenti costieri e, in particolare, la complessità dell'ecosistema lagunare rendono di fatto non percorribile la strada di una bonifica dell'area lagunare *in toto*, nel senso classico del termine.

Se, infatti, il decorticamento dei fondali contaminati da Hg potrebbe essere parzialmente operato all'interno delle valli da pesca, tale operazione è impensabile, sia da un punto di vista economico che ambientale, su una superficie così vasta. La presenza del Hg nell'ambiente lagunare è quindi da considerarsi permanente e il comportamento biogeochimico nel comparto sedimento-acqua del Hg dovrà essere valutato attentamente in futuro ogni qual volta verrà decisa una specifica destinazione d'uso delle aree lagunari.

## Bibliografia

Acquavita A., Covelli S., Emili A., Berto D., Faganeli J., Giani M., Horvat M., Koron N., Rampazzo F., 2012a. Mercury in the sediments of the Marano and Grado Lagoon (Northern Adriatic Sea): sources, distribution and speciation. *Estuarine, Coastal & Shelf Science*, in stampa, doi:10.1016/j.ecss.2012.02.012.

Acquavita A., Emili A., Covelli S., Faganeli J., Predonzani S., Koron N., Carrasco L., 2012b. The effects of resuspension on the fate of Hg in contaminated sediments (Marano and Grado Lagoon, Italy): short-term simulation experiments. *Estuarine Coastal & Shelf Science*, in stampa, doi:10.1016/j.ecss.2011.12.012.

Baldi F., Gallo M., Marchetto D., Fani R., Maida I., Horvat M., Fajon V., Zizek S., Hines M., 2012. Seasonal Hg transformation and superficial sediment detoxification by bacteria of Marano and Grado Lagoon. *Estuarine, Coastal & Shelf Science*, in stampa, doi:10.1016/j.ecss.2012.02.008.

Biester H., Gosar M., Covelli S., 2000. Mercury speciation in sediments affected by dumped mining residues in the drainage area of the Idrija mercury mine, Slovenia. *Environmental Science & Technology* 34, 3330-3336.

Brambati, A., 2001. Coastal sediments and biota as indicators of Hg contamination in the Marano and Grado Lagoons. *RMZ e Materials & Geoenvironment* 48, 165-171.

Covelli S., Faganeli J., Horvat M., Brambati A., 1999. Porewater distribution and benthic flux measurements of mercury and methylmercury in the Gulf of Trieste (northern Adriatic Sea). *Estuarine Coastal & Shelf Science* 48, 415-428.

Covelli S., Faganeli J., Horvat M., Brambati A., 2001. Mercury contamination of coastal sediments as the result of long-term cinnabar activity (Gulf of Trieste, northern Adriatic Sea). *Applied Geochemistry* 16, 541-558.

Covelli S., Fontolan G., Faganeli J., Ogrinc N., 2006. Anthropogenic markers in the Holocene stratigraphic sequence of the Gulf of Trieste (northern Adriatic Sea). *Marine Geology* 230, 29-51.

Covelli S., Piani R., Acquavita A., Predonzani S., Faganeli J., 2007. Transport and dispersion of particulate Hg associated with a river plume in coastal Northern Adriatic environment. *Marine Pollution Bulletin* 55, 436-450.

Covelli S., Faganeli J., De Vittor C., Predonzani S., Acquavita A., Horvat M., 2008. Benthic fluxes of mercury species in a lagoon environment (Grado lagoon, Northern Adriatic Sea, Italy). *Applied Geochemistry* 23, 529-546.

Covelli S., Acquavita A., Piani R., Predonzani S., De Vittor C., 2009. Recent contamination of Hg in an estuarine environment (Marano lagoon, Northern Adriatic, Italy). *Estuarine, Coastal & Shelf Science* 82, 273-284.

Covelli S., Langone L., Acquavita A., Piani R., Emili A., 2012. Historical flux of mercury associated with mining and industrial sources in the Marano and Grado Lagoon (northern Adriatic sea). *Estuarine, Coastal & Shelf Science*, in stampa, doi:10.1016/j.ecss.2011.12.038.

Emili A., Koron N., Covelli S., Faganeli J., Acquavita A., Predonzani S., De Vittor C., 2011. Does anoxia affect mercury cycling at the sedimentewater interface in the Gulf of Trieste (northern Adriatic Sea)? Incubation experiments using benthic flux chambers. *Applied Geochemistry* 26, 194-204.

Emili A., Acquavita A., Koron N., Covelli S., Faganeli J., Horvat M., Žižek S., Fajon V., 2012. Benthic flux measurements of Hg species in a northern Adriatic lagoon environment (Marano & Grado Lagoon). *Estuarine, Coastal & Shelf Science*, in stampa.

Daris F., Piani C., Mattassi G., Brisotto R., 1993. Distribuzione del mercurio in sedimenti e prodotti ittici delle Lagune di Grado e Marano. Reg. Aut. Friuli-V.G. (Ed.), *Atti Convegno: Il Mercurio nelle Lagune di Grado e Marano. Aspetti Igienico-Sanitari*, 24-45.

Gosar M., Pirc S., Bidovec M., 1997. Mercury in the Idrijca river sediments as a reflection of mining and smelting activities of the Idrija mercury mine. *Journal of Geochemical Exploration* 58, 113-125.

Hines M.E., Poitras E., Covelli S., Faganeli F., Emili A., Žižek S., Horvat M., 2012. Mercury methylation and demethylation in Hg-contaminated sediments (Marano & Grado Lagoons, Italy). *Estuarine, Coastal & Shelf Science*, in stampa, doi:10.1016/j.ecss.2011.12.021.

Piani R., Covelli S., Biester H., 2005. Mercury contamination in Marano Lagoon (Northern Adriatic sea, Italy): source identification by analyses of Hg phases. *Applied Geochemistry* 20, 1546-1559.

Ullrich S.M., Tanton T.W., Abdrashitova S.A., 2001. Mercury in the aquatic environment: a review of factors affecting methylation. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 31, 241-293.

## ***Le vie dell'Arsenico: dal comparto abiotico a quello biotico***

Stefania Menegatti  
*Politecnico di Torino*

L'attività di ricerca svolta ha riguardato lo studio sulla presenza di arsenico nelle acque e nei suoli e il suo accumulo nei vegetali utilizzati nell'alimentazione sia animale che umana. L'argomento trattato è di fondamentale importanza sia per la semplice conoscenza dello stato qualitativo delle acque sotterranee nelle aree investigate, sia per il potenziale accumulo degli stessi metalli nei vegetali che rappresentano la base della catena alimentare.

La ricerca effettuata è distinta in due parti strettamente complementari e che quindi rendono completo lo studio:

- a. Caratterizzazione geochemica di acque e suoli;
- b. Valutazione dell'accumulo di metalli in specie vegetali.

Per la caratterizzazione geochemica delle acque si è proceduto innanzitutto ad una ricerca e localizzazione, nel territorio della Regione Piemonte, delle attività minerarie che interessavano l'estrazione di minerali contenenti Arsenico il cui impatto sulle acque sotterranee risulta essere più elevato. Sono stati individuati quattro siti minerari [Miniera di Brosso (TO), Miniera dei Cani (VB), Pestarena (VB) e Miniera di Alagna Valsesia (VC)] dove sono state campionate le venute d'acqua all'interno delle miniere e, ove presenti, le acque dei corsi d'acqua limitrofi a monte e a valle dell'immissione degli apporti dalla miniera. Il campionamento è stato esteso a numerose sorgenti ubicate in aree dove, da una ricerca bibliografica risultavano presenti minerali che potenzialmente possono essere associati alla presenza di Arsenico (in particolare solfuri quali Pirite e Arsenopirite). Oltre le sorgenti e le acque provenienti dalle miniere sono stati considerati anche alcuni acquiferi di pianura sia liberi che confinati. In tutto si tratta di una notevole mole di dati elaborati al fine di ottenere la caratterizzazione geochemica delle risorse idriche sotterranee nelle aree campionate e la distribuzione del contenuto dei metalli presi in considerazione con particolare riguardo all'Arsenico.

Per tutte le acque sono stati determinati anche gli elementi maggiori (Calcio, Magnesio, Sodio, Potassio, Idrogenocarbonati, Carbonati, Cloruri, Solfati e Nitrati), gli elementi accessori (Ione Ammonio, Fluoruri, Bromuri, Bromati, Nitriti, Cloriti e Fosfati) e altri metalli (Alluminio, Cesio, Bario, Ferro, Manganese, Nichel, Piombo, Rame, Rubidio, Selenio, Stronzio, Uranio, Vanadio e Zinco).

Dallo studio della distribuzione dell'arsenico nelle acque della Regione Piemonte si evince che la maggior parte dei campioni d'acqua analizzati ha una concentrazione di arsenico inferiore o prossima ai 10mg/l.

Analizzando singolarmente i principali complessi idrogeologici presenti nella Regione Piemonte è stato possibile individuare quali di questi abbiano una propensione maggiore a rilasciare l'arsenico.

Nel complesso alluvionale principale la facies chimica che caratterizza le acque è *Bicarbonato Calcica*. La concentrazione di arsenico è nel maggior parte dei campioni d'acqua analizzati è al di sotto del limite di legge. In particolare i campioni d'acqua prelevati dai pozzi dei comuni di Alba e Bistagno hanno una concentrazione di arsenico in traccia, soltanto nel comune di Villastellone la concentrazione di arsenico necessita di monitoraggi futuri perché raggiunge i 9 mg/l in differenti pozzi, avvicinandosi quindi al limite di legge (10 mg/l).

Nel complesso morenico tutte le acque analizzate sono state campionate presso le sorgenti. In questo complesso idrogeologico sono state individuate 3 diverse facies chimiche: *Bicarbonato-calcico-Magnesiaca*, *Bicarbonato-Calcica* e *Bicarbonato-Solfato-Calcica*. La concentrazione di arsenico nel complesso morenico è inferiore a 5 mg/l.

Nel complesso delle alternanze le acque sono caratterizzate da una facies *Bicarbonato Calcica* ed hanno una concentrazione di arsenico sotto il limite di legge, ma non in traccia. La concentrazione di arsenico varia da 3 mg/l a 6 mg/l, questo dato è molto importante soprattutto quando il limite di legge verrà ridotto a 5 mg/l, in questo caso le acque del complesso delle alternanze dovranno essere poste sotto controllo.

Nel complesso argilloso sabbioso alcuni campioni d'acqua analizzati evidenziano una concentrazione di arsenico 3 e 5 volte il limite di legge. In questo caso sarebbe molto utile valutare la vera origine dell'arsenico, se naturale o antropica e definire di conseguenza la tecnica più idonea per ridurre la concentrazione.

Le acque del complesso terrigeno evaporitico sono state campionate in zone limitrofe a due cave di gesso. La facies chimica caratterizzante queste acque è *Solfato Calcica*. In questo complesso idrogeologico si è riscontrata la più alta concentrazione di arsenico che varia tra i 3 mg/l e i 10 mg/l, con alcuni picchi di concentrazione intorno ai 44 mg/l.

Le acque del complesso arenaceo marnoso hanno una concentrazione di arsenico inferiore al limite di legge, in particolare la concentrazione di arsenico è nella maggior parte dei campioni d'acqua analizzati presente solo in traccia. Le acque campionate in questo complesso idrogeologico non sono caratterizzate da un'unica facies chimica. Le facies chimiche individuate sono *Bicarbonato Calcica*, *Solfato Calcica*, *Bicarbonato Alcalina* e *Bicarbonato alcalino Magnesiacca*.

Le acque del complesso carbonatico evaporitico hanno una concentrazione di arsenico inferiore al limite di legge.

Le acque del complesso magmatico metamorfico hanno una concentrazione di arsenico che varia da una presenza in traccia fino al limite di legge. In questo complesso idrogeologico sono state individuate molte facies chimiche: *Bicarbonato solfato Calcica*, *Bicarbonato Calcica*, *Bicarbonato calcico Magnesiacca* e *Bicarbonato calcico Magnesiacca*.

Discorso diverso sono le acque delle miniere, infatti le acque considerate sono in maggioranza ricche di arsenico, l'unica eccezione è la miniera di Alagna che non risente più dell'attività estrattiva passata. Tutte le concentrazioni di arsenico riscontrate sono legate alle attività minerarie ed in particolare alla presenza di solfuri di arsenico interni alle miniere. La composizione idrogeologica in cui sono ubicate le sorgenti è l'ambiente più adatto in cui riscontrare concentrazioni di arsenico. Tra le sorgenti, quella dei Cani è la miniera con il più alto contenuto di arsenico, seguono Pestarena e Brosso.

Gli esperimenti condotti sulle specie vegetali hanno consentito di mettere in evidenza la capacità di accumulo e di traslocazione dei metalli in piante utilizzate come piante da foraggio e nell'alimentazione. Sono stati svolti test di varia natura analizzando differenti concentrazioni di arsenico, sperimentando diverse metodiche di analisi e di elaborazioni dati. I risultati ottenuti hanno permesso di osservare che l'uso in agricoltura di suoli ed acque inquinate da arsenico determinano l'assorbimento dell'elemento da parte delle specie vegetali impiegate per l'alimentazione, determinando l'ingresso del metallo nella catena alimentare e ponendo in serio rischio la salute dell'uomo.

È stato osservato che la risposta delle piante alla presenza di arsenico nel suolo varia in funzione della specie vegetale e delle condizioni di crescita. Nelle lattuga, in particolare, l'uso di acque inquinate da arsenico ha determinato il suo accumulo nelle parti più sensibili delle piante.

Visivamente appare evidente come la concentrazione dell'inquinante provochi nelle piante uno sviluppo più difficoltoso. Altri sintomi di tossicità, ma di modesta entità, sono apparsi alcune settimane dopo le prime somministrazioni dell'elemento tossico, ancora una volta in particolare sulle piante irrigate con la soluzione a più alta concentrazione. Inizialmente si è osservata la formazione di punti necrotici bruno-rossastri sulle foglie vecchie ed in seguito un loro rapido invecchiamento.

I sintomi di tossicità da arsenico, riportati in letteratura, sono variabili e vanno dalla perdita di vigore delle foglie alla comparsa di una colorazione violetta. Tuttavia, il sintomo più comune, è la riduzione della crescita.

Le piante di lattuga cresciute su suolo inquinato hanno accumulato arsenico, in quantità maggiori rispetto a quelle osservate nelle piante da foraggio studiate in bibliografia. In realtà la lattuga si è presentata anche più sensibile agli effetti fitotossici del metalloide, mostrando una crescita molto stentata e ridotta.

La differente tessitura del terreno ha condizionato il passaggio dell'arsenico dall'acqua alla lattuga soltanto quando l'apporto di arsenico era dovuto esclusivamente alla matrice suolo. Tra tutte le prove la lattuga ha sempre assorbito la maggior quantità di arsenico quando era sottoposta alla presenza del metallo sia dalla matrice suolo che dalla matrice acqua.



## Geochimica delle acque sotterranee nel settore settentrionale dei Monti Vulsini

Francesco Frondini, *Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Perugia*

Fabrizio Francesconi, Stefano Fratini, *GEOTECNA-Orvieto*

Roberto Checcucci, *Regione Umbria*

L'area di studio (Figura 1) è localizzata nella parte sud-occidentale della Regione Umbria ed è per buona parte occupata dal settore settentrionale del distretto vulcanico dei monti Vulsini, caratterizzato da una morfologia ondulata con quote variabili fra circa 300 m s.l.m. (sul livello del mare) nella zona orientale e circa 690 m s.l.m. nella parte sud-occidentale, vicino al confine con la Regione Lazio.

A nord-est il limite dell'altopiano vulcanico è definito da una ripida scarpata che si staglia sulla valle del Fiume Paglia dove affiorano i depositi terrigeni del Plio-Pleistocene e i depositi alluvionali.

Da un punto di vista idrologico, l'area ricade all'interno del bacino idrografico del Fiume Paglia e, solo nella sua porzione sud-occidentale, nel bacino del lago di Bolsena (Buonasorte et al., 1988).

La linea di spartiacque idrografico tra il bacino del Fiume Paglia e quello del Lago di Bolsena coincide con la parte più elevata dell'altopiano vulcanico all'altezza del confine con la Regione Lazio.

Le vulcaniti affioranti nell'area di studio (Figura 1) sono parte del grande distretto vulcanico Vulsino (circa 2300 Km<sup>2</sup>), il più settentrionale fra i numerosi apparati della Provincia Magmatica Romana.

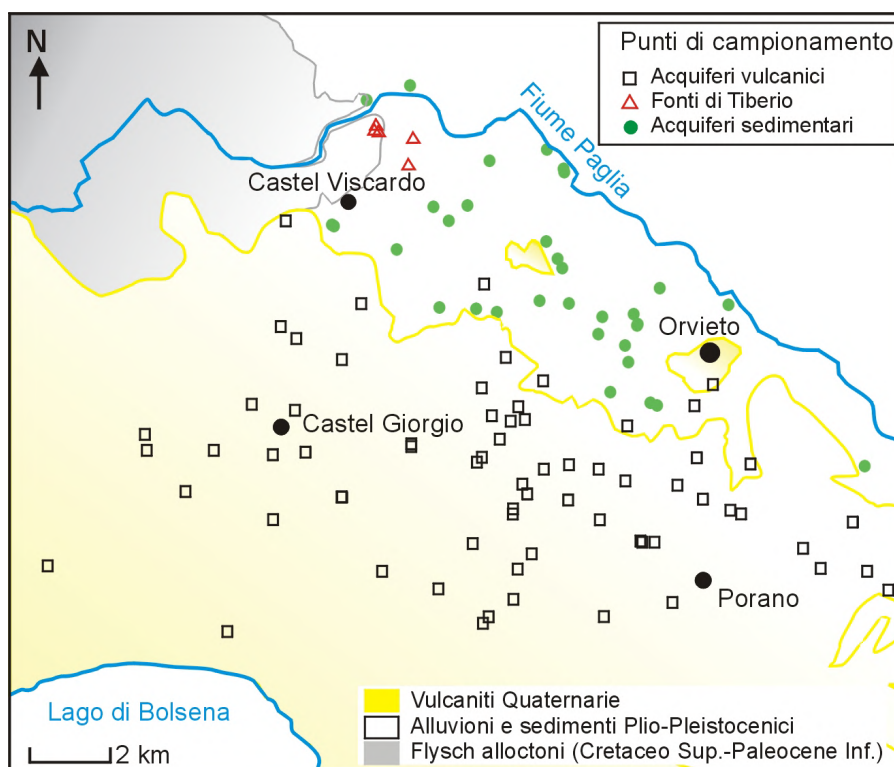


Fig. 1 – Area di studio e ubicazione dei punti d'acqua campionati.

I depositi vulcanici, costituiti sia da piroclastiti che da lave, presentano spessori complessivi che variano da qualche decina di metri, presso il margine orientale della struttura in esame, alle centinaia di metri, nelle zone interne.

Le vulcaniti poggiano su un substrato sedimentario costituito dall'alto verso il basso dai sedimenti (argille-sabbie) del Plio-Pleistocene, che formano il riempimento del graben del Paglia, e da flysch alloctoni ("Liguridi") del Cretaceo superiore - Paleocene inferiore, composti da alternanze di argille, marne, calcari marnosi e arenarie (Baldi et al., 1974).

Su gran parte dell'area di studio la coltre vulcanica poggia direttamente sulle formazioni Plioceniche, mentre nell'area a sud-est di Torre Alfina, sono le formazioni delle Liguridi a costituire il substrato.

Da un punto di vista idrogeologico, le principali strutture presenti all'interno del bacino sono l'acquifero vulcanico Vulsino e l'acquifero alluvionale del bacino del Fiume Paglia.

Sono inoltre presenti alcuni acquiferi minori all'interno dei livelli a maggiore permeabilità dei depositi Plio-Pleistocenici e un acquifero termale nella zona di Fonti di Tiberio, nel comune di Castel Viscardo (Chiodini e Giaquinto, 1982).

Tale sistema è ospitato dai livelli calcarenitici del Complesso delle Unità di facies Ligure (Cretaceo superiore - Paleocene inferiore) ed è probabilmente connesso con un sistema più profondo, nelle formazioni carbonatiche, collegato al reservoir geotermico di Torre Alfina (Buonasorte et al., 1988).

L'acquifero vulcanico è costituito da una sequenza di depositi piroclastici e colate laviche, con permeabilità differenziate in funzione della porosità e grado di fatturazione, sovrapposta ad un basamento sedimentario prevalentemente costituito dai terreni argillosi Pliocenici impermeabili.

All'interno del sistema vulcanico è possibile distinguere una falda di base, sostenuta direttamente dal substrato sedimentario, caratterizzata da portate complessive di 150-200 L/s (Boscherini et al., 2005), e alcune falde sospese, locali e discontinue, sostenute da livelli di lava compatta e caratterizzate da spessori e portate limitate.

L'andamento schematico della piezometria della falda di base (Figura 2) mostra la presenza di uno spartiacque sotterraneo con direzione NNW-SSE che separa i flussi fra il bacino del Fiume Paglia e quello del Lago di Bolsena.

Le quote piezometriche sono situate intorno ai 470 m s.l.m. a nord di Castel Giorgio, e decrescono fino a circa 300 m s.l.m. in corrispondenza del bordo orientale della struttura.

Le principali sorgenti alimentate dalla falda di base sono localizzate al piede della ripida parete che definisce il limite settentrionale dell'affioramento vulcanico, dove le vulcaniti mostrano il contatto con il substrato Plio-Pleistocenico.

Tra le sorgenti più importanti ci sono quelle di Sugano e Tione. Le acque della sorgente Tione vengono commercializzate come acque minerali in bottiglia, mentre le acque della sorgente di Sugano, con la loro portata praticamente costante di 90-100 L/s (Nucci, 2004), vengono utilizzate come captazione idropotabile.

Le acque delle falde sospese emergono da sorgenti di portata limitata o vanno ad alimentare per drenanza la falda di base. La presenza di pozzi profondi non condizionati facilita localmente la percolazione delle acque delle falde sospese verso la falda di base.

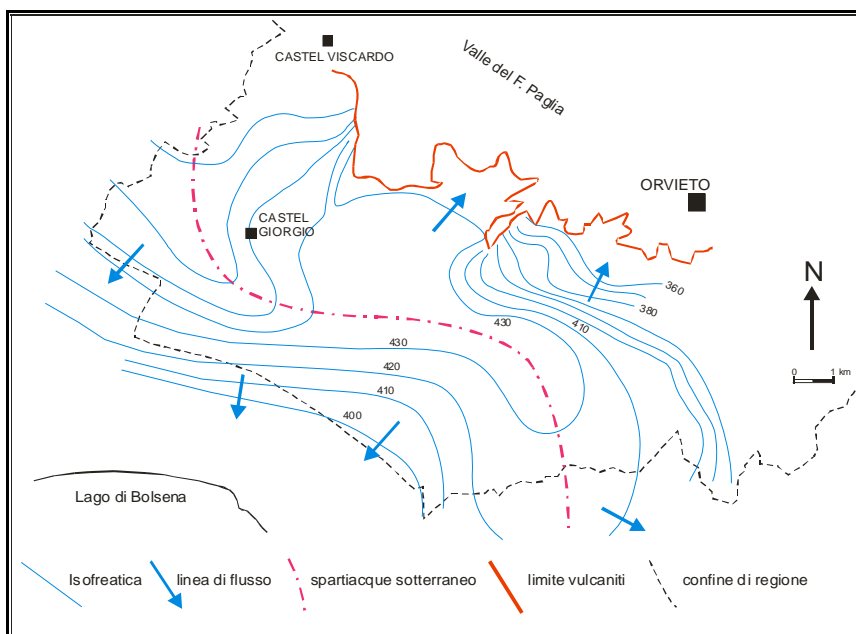


Fig. 2 – Carta piezometrica schematica dell'acquifero vulcanico dei Monti Vulsini.

Il diagramma classificativo di Piper (Figura 3A) permette di classificare le acque considerando i rapporti tra le sette specie chimiche principali disciolte nelle acque,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Cl}^-$ . Riportando i campioni dell'area di studio su tale diagramma è possibile distinguere:

1. i campioni degli acquiferi vulcanici, caratterizzati da una composizione variabile da bicarbonato-alcalina a bicarbonato-alcino terrosa;
2. i campioni degli acquiferi sedimentari che mostrano una composizione bicarbonato-calcica e un trend evolutivo verso termini solfatici;
3. i campioni del sistema termale di Fonti di Tiberio, caratterizzati da una composizione di tipo clorurato (bicarbonato)-alcalina.

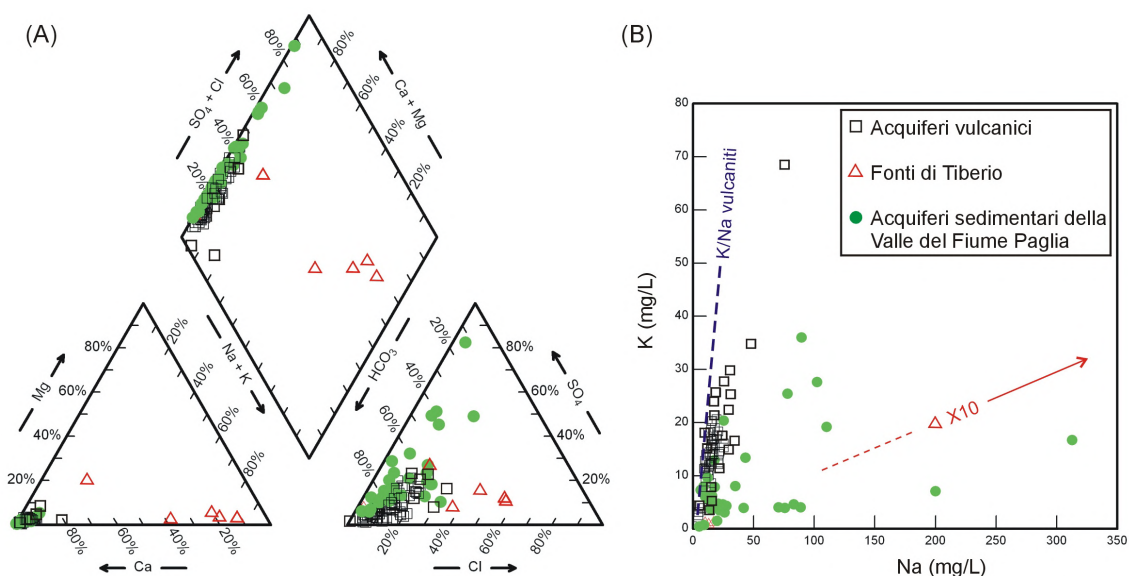


Fig. 3 – a) Diagramma classificativo di Piper; b) diagramma binario Na vs K. Nel diagramma è riportato per confronto il rapporto ponderale K/Na delle rocce vulcaniche.

Le acque che circolano nel sistema vulcanico hanno un chimismo che varia da bicarbonato-alcalino a bicarbonato-alcalino terroso. La salinità è bassa, generalmente inferiore a 300 mg/L. La conducibilità elettrica specifica mostra variazioni entro un intervallo limitato, con pochi campioni a conducibilità superiore ai 500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Il pH presenta valori vicino al punto di neutralità o debolmente alcalini (7-7.5). La pressione parziale di anidride carbonica ( $p\text{CO}_2$ ) varia tra  $10^{-3}$  e  $10^{-1.5}$  bar, ed è tipica di acque meteoriche che durante l'infiltrazione disciolgono la  $\text{CO}_2$  presente nel suolo.

La composizione delle acque che circolano nelle vulcaniti è legata alle reazioni di alterazione delle rocce vulcaniche, che a partire da un idrotipo bicarbonato calcico, rappresentativo delle acque meteoriche, portano a un idrotipo bicarbonato alcalino, rappresentativo delle acque che hanno significativamente reagito con le rocce del complesso vulcanico. Le reazioni di alterazione dei minerali e del vetro vulcanico producono nuove fasi solide e portano in soluzione cationi (K, Na, ma anche Mg, Fe e Ca) e acido ortosilicico ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ). La sequenza di reazioni di alterazione prosegue fino a che la soluzione non raggiunge la saturazione in quarzo o in un'altra specie della silice (per motivi cinetici, spesso è la silice amorfa a governare il sistema) e in idrossidi di ferro e alluminio. I calcoli termodinamici indicano che tra le nuove fasi solide prodotte le più importanti sono: caolinite e/o halloysite, alcuni minerali del gruppo delle smectiti (K-beidellite), alcuni tipi di zeoliti e vari idrossidi di Fe e Al (goethite, gibbsite). Gli idrossidi di Fe e Al, precipitano inizialmente come particelle colloidali di dimensioni nanometriche e solo successivamente cristallizzano come fasi cristalline vere e proprie. Durante la flocculazione gli idrossidi possono adsorbire molti metalli sottraendoli alla soluzione.

Il diagramma Na vs K (Figura 3b) mostra come il progressivo incremento in metalli alcalini (Na, K) avvenga con un rapporto Na/K quasi costante e molto vicino al rapporto ponderale medio delle rocce vulcaniche della zona.

Solo i campioni con i contenuti totali di metalli alcalini più elevati mostrano un rapporto Na/K leggermente più alto. Tale incremento è probabilmente legato all'interazione con i sedimenti Plio-Pleistocenici presenti alla base delle vulcaniti e/o alla rimozione differenziale di K e Na dalla soluzione durante la precipitazione dei minerali di alterazione.

Dallo stesso diagramma non si individuano significativi processi di miscela delle acque circolanti nelle vulcaniti con i fluidi profondi che caratterizzano i sistemi termali-geotermici di Fonti di Tiberio - Torre Alfina (nelle zone più meridionali dei Monti Vulsini, ad esempio nella zona di Latera-Canino, sono invece evidenti i processi di mixing tra acque superficiali e fluidi profondi – Chiodini et al., 1991; Chiodini e Giaquinto, 1982). Nella parte settentrionale dei Monti Vulsini, l'acquifero vulcanico è quindi completamente isolato rispetto alla circolazione profonda grazie alla presenza dei sedimenti argillosi del Plio-Pleistocene e delle Liguridi che a scala regionale agiscono da acquiclude.

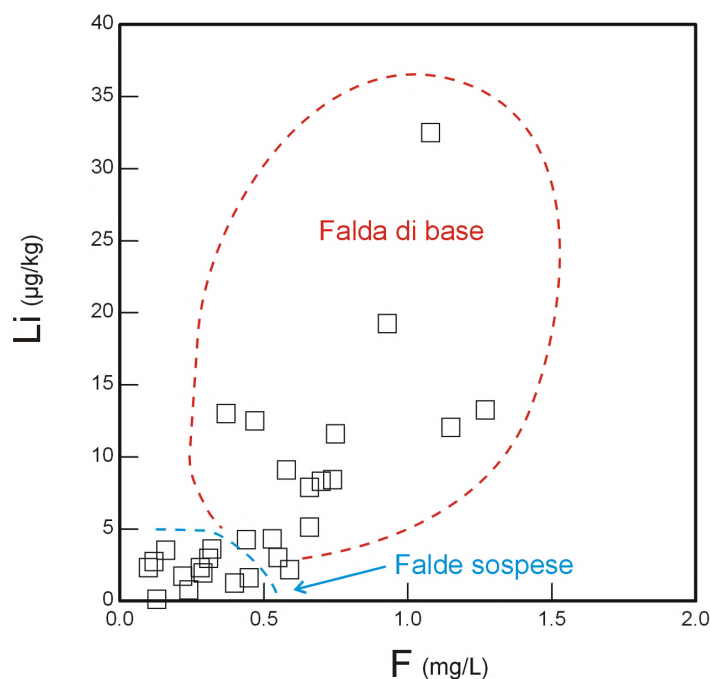


Fig. 4 – Diagramma F vs Li per le acque degli acquiferi vulcanici.

Nel sistema vulcanico si distinguono una falda di base, che rappresenta il maggior corpo idrico della regione, e alcune piccole falde sospese. Il chimismo dei due tipi di acquiferi è molto simile, le principali differenze sono: un contenuto in silice più elevato e concentrazioni più elevate di Na, Li, F e As nella falda di base. Gli elementi che variano in modo più significativo tra i due tipi di falda sono il litio, che aumenta quasi di un ordine di grandezza passando dalle falde sospese alla falda di base, e il fluoro che aumenta di un fattore 4-5 (Figura 4). Le differenze osservate sono causate sia dai tempi di interazione più lunghi delle acque che circolano nella falda di base sia della presenza dei sedimenti Plio-Pleistocenici alla base dell'acquifero. Il principale corpo idrico dell'area di studio è la falda di base ospitata dalle vulcaniti Vulsine. L'acquifero è completamente isolato rispetto alla circolazione profonda grazie alla presenza dei sedimenti argillosi del Plio-Pleistocene e delle Liguridi che a scala regionale agiscono da acquiclude.

Le acque circolanti nel sistema vulcanico sono di buona qualità, grazie alla bassa salinità e a un contenuto medio in nitrati inferiore a 30 mg/L. Solo l'8% dei campioni analizzati supera la concentrazione massima ammissibile di 50 mg/L. I maggiori problemi sono legati a fenomeni naturali e non dipendono da contaminazione antropica.

Molti campioni della falda di base sono infatti caratterizzati da valori di As superiori a 10 µg/l, fatto comune a gran parte degli acquiferi vulcanici dell'Italia centrale. Tali valori, considerati ammissibili fino al dicembre 2010 grazie a una deroga al D.Lgs 31/2001 sui tenori limite di As nelle acque sotterranee, concessa dal Ministero della Salute, non sono più ammissibili per un uso idropotabile della risorsa. Infatti, scaduta la deroga nel 2010, la concentrazione massima ammissibile di As è passata da 50 µg/l a 10 µg/l e molti campioni, precedentemente in regola con il vecchio valore di parametro (DPR236/1988), risultano ora non conformi con la nuova concentrazione limite definita dal D.Lgs 31/2001.

Un secondo problema riguarda le falde sospese che in occasione di periodi molto piovosi vedono aumentare le concentrazioni di Al molto al di sopra della concentrazione massima ammissibile di 200 µg/l (D.Lgs 31/2001).

Non si tratta di alluminio disciolto come ione  $Al^{+3}$  ma di idrossidi di alluminio in particelle colloidali di dimensioni nanometriche, che vengono mobilizzate dai livelli superficiali alterati ad opera delle acque meteoriche. Dato che le falde sospese alimentano per drenanza la falda di base, nei periodi di massima contaminazione, anche le sorgenti della falda di base possono superare le concentrazioni massime ammissibili. Il processo di miscela tra acque della falda di base e acque delle falde sospese, varia in funzione della permeabilità locale. Tale processo a scala locale è molto importante per la qualità delle acque, infatti una contaminazione delle falde sospese può portare a un deterioramento della qualità anche nella falda di base, come è avvenuto in occasione della contaminazione da alluminio del 2010.

### Bibliografia

ARPA-Umbria (2000) Progetto interregionale sorveglianza e monitoraggio acque sotterranee "PRISMAS". Il sottoprogetto Umbria. Perugia, novembre 2000, pp. 37-49.

Baldi P., Decandia F.A., Lazzarotto A., Calamai A. (1974) – Studio geologico del substrato della copertura vulcanica laziale nella zona dei laghi di Bolsena, Vico e Bracciano. Mem.Soc.Geol.It., 13, 575-606.

Buonasorte G., Cataldi R., Ceccarelli A., Costantini A., D'Offizi S., Lazzarotto A., Ridolfi A., Baldi P., Barelli A., Bestini G., Bertrami R., Calamai A., Cameli G., Corsi R., Dacquino C., Fiordalisi A., Grezzo A., Lovari F. (1988) – Ricerca ed esplorazione nell'area geotermica di Torre Alfina (Lazio-Umbria). Boll.Soc.Geol.It., 107, 265-337.

Boscherini A., Checcucci R., Natale G., Natali N. (2005) – Carta idrogeologica della Regione Umbria a scala 1:100.000. Giornale di Geologia Applicata, 2, 399-404.

Chiodini G., Giaquinto S. (1982) – Valutazioni geotermiche sull'area del Fiume Paglia. In: Bacino del Fiume Paglia (Umbria-Toscana). Studi strutturali, idrogeologici e geochemici. CNR-Progetto Finalizzato Energetica. Eds.: Elias G., Panichi C., pp. 112.

Chiodini G., Giaquinto S., Frondini F., Santucci A. (1991) – Hydrogeochemistry and hydrogeology of the Canino hydrothermal system (Italy). Geothermics, 20, 329-342.

Chiodini G., Cardellini C., Amato A., Boschi E., Caliro S., Frondini F. and Ventura G. (2004) – Carbon dioxide Earth degassing and seismogenesis in central and southern Italy. GRL, 31, L07615, doi:10.1029/2004GL019480.

Chiodini G., Valenza M., Cardellini C., Frigeri A. (2008) – A New Web-Based Catalog of Earth Degassing Sites in Italy, Eos, 89, 341-342.

Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152. "Norme in materia ambientale", Gazzetta Ufficiale n. 88 del 14 aprile 2006 - Supplemento Ordinario n. 96.

Decreto del Presidente della Repubblica 24 maggio 1988, n. 236. "Attuazione della direttiva 80/778/CEE, concernente la qualità delle acque destinate al consumo umano", Gazzetta Ufficiale n. 152 del 30 giugno 1988.

## **Valori di fondo ed impatto antropico in aree minerarie: il caso studio di Furtei, Sardegna**

Rosa Cidu

*Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche, Università di Cagliari, via Trentino 51, 09127 Cagliari, Italy - cidur@unica.it*

In Sardegna, l'estensione di aree minerarie abbandonate diffuse su circa un quarto del territorio regionale comporta rilevanti problemi di contaminazione, specialmente a carico dei corpi idrici. Tenuto conto che i costi di riabilitazione, o quanto meno di riduzione del rischio, gravano sulle pubbliche amministrazioni, si rende necessario stabilire le priorità di intervento in funzione del livello di contaminazione naturale, quindi non imputabile all'attività mineraria.

Il presente lavoro illustra il caso studio della miniera aurifera di Furtei. Il deposito minerario, classificato come epitermale ad alto contenuto in solfuri, è ospitato nel complesso vulcanico calco-alcalino di età Oligocene-Miocene. La mineralizzazione primaria dominante comprende abbondante pirite, enargite, e minor quantità di altri solfuri. La zona di alterazione, con spessore 10–50 m, è composta da ossidi ed idrossidi di ferro, gesso, solfati misti e arseniati (Da Pelo et al 2009). Le riserve stimate ammontano a 2.15 milioni di tonnellate (t) con tenore medio di 2.82 g Au/t nella parte ossidata, 3.77 g Au /t e 1.05% Cu nella zona a solfuri. Le rocce ospitanti il deposito aurifero hanno subito alterazione idrotermale con quattro facies dominanti: silice massiva e vacuolare, argillica avanzata, argillica, e propilitica (Ruggieri et al 1997). L'alterazione è stata tanto rilevante da consentire lo sfruttamento del caolino nel periodo 1960-1970.

L'estrazione aurifera ha avuto inizio nel 1997 con coltivazione a cielo aperto. Oro e argento erano recuperati dal materiale ossidato attraverso il processo di cianurazione in CIL (carbon in leach) ed in cumulo, rispettivamente per i tenori in oro più e meno elevati. Dal 2002 al 2003, il deposito a solfuri è stato sottoposto al processo di flottazione per il recupero di un concentrato di rame. Dopo un periodo di stand-by, la società ha dichiarato fallimento nel mese di Dicembre 2008. La produzione totale ammonta a circa 4 t oro e 6 t argento, oltre ai concentrati di rame.

L'area di concessione mineraria ospita l'invaso artificiale di Santu Miali; subito a valle si trova l'invaso di Case Fiume, da cui l'acqua è distribuita al Campidano per usi irrigui ed in parte domestici. I due invasi costituiscono i principali recettori di potenziali contaminanti derivati dall'attività mineraria.

Nell'area di Furtei erano disponibili dati idrogeochimici relativi al periodo 1991-1994, ovvero precedente l'apertura della miniera (Cidu et al. 1997). I caratteri principali riferibili a quel periodo possono essere sintetizzati come segue. Le acque naturali mostravano una marcata variabilità nei valori di pH e componenti chimici disciolti. Le acque in contatto con le vulcaniti non alterate avevano pH prossimo alla neutralità, bassa salinità (<0.5 g/L), cloruro e bicarbonato prevalenti. L'interazione con le vulcaniti alterate produceva acque più saline (fino a 7 g/L) con solfato e cloruro dominanti. Il contatto con le rocce mineralizzate era marcato da acque acide (fino a pH: 2.3) ed elevate concentrazioni in contaminanti, con valori massimi di 20000 mg/L  $\text{SO}_4^{2-}$ , 2000 mg/L Al, 1700 mg/L Fe, 35 mg/L Mn, 29 mg/L Cu, 11 mg/L Zn, 4 mg/L Ni, 3 mg/L Co, and 0.4 mg/L As (Cidu et al 1997). Questi dati indicano una rilevante contaminazione delle acque causata da processi d'interazione tra acqua e minerali solfuri, non imputabile all'estrazione mineraria, quindi possono essere assunti come valori di fondo naturale.

L'estrazione aurifera ha comportato la mobilizzazione di elevate quantità di materiali solidi e la produzione di diversi materiali di scarto, lasciati sul posto dopo la cessazione dell'attività

mineraria. L'impatto potenziale dell'attività mineraria sul sistema idrico è stato valutato attraverso l'analisi di soluzioni (acque naturali superficiali e sotterranee, pit lakes e liquidi residui del processo di estrazione) e la caratterizzazione mineralogica e chimica di materiali solidi (rocce mineralizzate e non, materiale sterile abbancato, residui di cianurazione e flottazione).

Il livello di contaminazione delle acque che drenano l'area mineraria è stato monitorato sin dall'avvio dell'estrazione aurifera. Durante l'attività mineraria la composizione delle acque naturali si è mantenuta simile a quella osservata prima dell'apertura della miniera. Le variazioni osservate nella concentrazione di specifici componenti erano strettamente legate alle diverse condizioni climatiche in cui è stato effettuato il prelievo dei campioni d'acqua. In particolare, significativi aumenti e diminuzioni di salinità e concentrazione degli ioni maggiori sono stati osservati rispettivamente in acque prelevate dopo periodi siccitosi e piovosi. Prelievi effettuati subito dopo piogge abbondanti mostravano acque ricche in alcuni metalli, come Al, Fe, Mn, Cu e Zn, associati a particelle fini (<0.4 µm) e/o colloidali.

I residui di cianurazione e flottazione, altamente contaminati, erano scaricati in un bacino di raccolta con substrato di circa 5 m di argilla compatta. Nonostante la bassa permeabilità, perdite dal bacino si sono verificate a partire dal 1998, probabilmente a causa di fratture nella zona che ospita la diga. Tutte le perdite sono state raccolte e rimandate all'invaso; va precisato che il sistema di raccolta è stato mantenuto sempre in funzione anche dopo la chiusura della miniera. Le soluzioni derivate dal processo di cianurazione erano caratterizzate da pH alcalino (8-11), elevate concentrazioni in solfato, cianuro (100-300 mg/L), Cu e As. Le soluzioni derivate dal processo di flottazione avevano pH acido, concentrazioni ancora più elevate in solfato e metalli, mentre le concentrazioni in cianuro erano un ordine di grandezza inferiore. Sin dall'avvio della coltivazione, la potenziale contaminazione legata all'uso di cianuro ha rappresentato la maggior preoccupazione per la popolazione locale. Il sistema di raccolta delle perdite dall'invaso ha consentito di evitare la dispersione di soluzioni cianurate a valle della miniera. A tre anni di distanza dalla cessazione dell'attività mineraria, il cianuro è stato degradato per processi naturali. Tuttavia, nell'invaso permangono soluzioni acide, altamente contaminate da solfati e metalli in ambiente acido. Il confinamento di queste soluzioni dovrebbe limitare il rischio di dispersione dei contaminanti a valle; si rende però necessario effettuare controlli periodici sulla qualità delle acque per verificare l'efficienza del sistema di raccolta delle perdite dall'invaso.

Tra le altre potenziali sorgenti di rischio legate all'attività mineraria sono da ricordare gli scavi a cielo aperto ed i cumuli di materiale sterile ricco in solfuri. Gli scavi ospitano piccoli laghi dove l'acqua è molto acida (pH <3) e contiene concentrazioni estreme di contaminanti, tra cui Al, As, Cu, Fe, Mn, Ni e solfati. In caso di precipitazioni molto abbondanti, verificatesi con maggior frequenza negli ultimi anni, le acque contaminate potrebbero tracimare e disperdersi a valle. I cumuli di materiali di scarto ricchi in solfuri necessitano la messa in sicurezza per la loro elevata capacità di generare drenaggio acido e rilascio di metalli.

Le conoscenze acquisite sui processi di interazione tra acqua e materiali solidi, specialmente le modalità di mobilitazione e trasporto dei contaminanti, possono fornire indicazioni utili sulle priorità di intervento per minimizzare le sorgenti di rischio nell'area di Furtei.

### Bibliografia

Cidu R, Caboi R, Fanfani L, Frau F (1997) Acid drainage from sulfides hosting gold mineralization (Furtei, Sardinia). *Environmental Geology* 30: 231-337

Da Pelo S, Musu E, Cidu R, Frau F, Lattanzi P (2009) Potential release of toxic elements from rocks and mine wastes at the Furtei gold mine (Sardinia, Italy). *J Geochemical Exploration* 100: 142-152

Ruggieri G, Lattanzi P, Luxoro SS, Dessì R, Benvenuti M, Tanelli G (1997) Geology, mineralogy and fluid inclusion data of the Furtei high-sulfidation gold deposit, Sardinia, Italy. *Economic Geology* 92:1-19

## The role of wetland: the case of Massaciuccoli (Tuscany)

Ilaria Baneschi

*Institute of Geosciences and Earth Resources, Pisa*

**Abstract.** Lake Massaciuccoli (7 km<sup>2</sup>, 15 km north of Pisa, Tuscany), occupies a shallow depression on a coastal marshy plain. The lake is connected to the sea by a 8 km channel with sluices flowing through an old sandpit pond. Hydrochemistry and stable isotopes are applied to investigate water, salt and nutrient inputs into the lake from drainage channels, groundwater and the sea. In general, the ion concentrations plotted versus Cl<sup>-</sup> suggest mixing with seawater, but do not allow discriminating between contributions of continental water versus seawater – which vary seasonally – or between those from farming practices and redox processes. Vice-versa, hydrochemistry and isotopic tracers (<sup>2</sup>H, <sup>11</sup>B, <sup>13</sup>C, <sup>18</sup>O, <sup>34</sup>S) combined together, highlight the water mass dynamics and the role of continental waters, show the organic matter cycles and the anthropogenic contributions, and allow to define the main redox processes and their rates.

### 1. Introduction

Lake Massaciuccoli (7 km<sup>2</sup>, max. depth 2.5 m, volume 15x10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>) occupies a shallow depression on a coastal marshy plain of approximately 25 km<sup>2</sup> located 15 km north of Pisa, Tuscany (Figure 1). The lake, whose surface level varies seasonally from 0.5 to -0.5 m asl, is connected to the sea by a 8 km channel (called Burlamacca) flowing through some artificial ponds (total volume of 37x10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>), which are remains of old sandpits. A sluice, constructed two centuries ago and not well maintained, regulates the access of seawater to the whole system.

The mean precipitation is about 1000 mm year<sup>-1</sup>, falling mostly in autumn and in winter, as typical for the Mediterranean climate. The mean temperature ranges from 7 °C in winter to 22 °C in summer, with 15 °C for the mean year-round value.

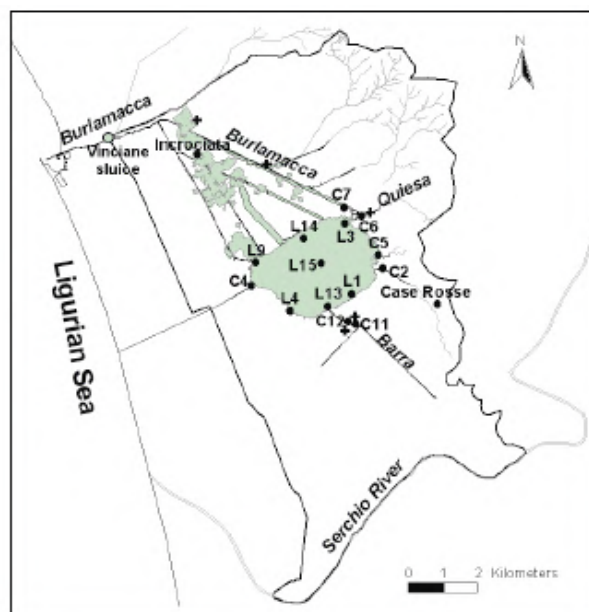


Fig. 1 – Localization map of Massaciuccoli basin. Sampling site (□) and pumping station (+) are shown.

The lake is kept vertically well mixed by winds throughout the whole year. On the contrary, well defined thermoclines develop in summer in the sandpit ponds, where water attains a depth up to 25 m. Some ponds are occasionally reached by seawater and therefore develop a permanent stratification.

Starting from the 18<sup>th</sup> century, most of the plain between the sea and the Apuan Alps was reclaimed and used for intensive farming. Part of the plain lies below sea level (–1 to –3 m), and five pumping stations provide to remove the drainage water and pour it into the lake. Sand deposits and dunes occupy the coastal belt, while more to east the cover consists mainly of peat deposits up to several metres thick.

As a consequence of collecting the irrigation drains, eutrophication is increasing in the lake, in spite of the natural conditions preserved in the surrounding marsh – a sanctuary for aquatic birds. It is therefore necessary to investigate the lake balance and the organic carbon cycle in order to evaluate the anthropogenic impact and modifications of the natural conditions, as mandatory for setting up adequate plans to protect the lake and its environment. These are the main objectives of a series of investigations based on hydrochemical and isotopic tracers, which have been undertaken at the Institute of Geosciences and Georesources in collaboration with the universities of Venice and Paris- Sud. The isotopic ratios measured include  $^2\text{H}/^1\text{H}$ ,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ,  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ , and  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ . The preliminary results are reported in this paper. Last but not least, the problems described here are common to many wetlands, for which our investigations can be of interest.

## 2. Field measurement and sampling

Lake water was sampled at seven stations. All the major inflowing streams were also sampled. The samplings were performed in July-August 2004, February-March 2005, May 2005 and November 2006. A sandpit, named *Incrociata*, was sampled at different depths in May 2005. The field measurements included temperature, pH, salinity, dissolved oxygen, depth –using an automatic multi-parametric probe (Idronaut Ocean Seven, Milan, Italy) and alkalinity. Chemical and isotopic analyses were performed in the laboratory with the usual techniques. The results are reported in Table 1.

## 3. Results and discussion

### 3.1 Lake water balance

The water balance of Lake Massaciuccoli is quite complex. The inflow is provided by precipitation over the lake, drainage water from the adjacent marsh and the pumping stations, and possibly some seawater through the Burlamacca channel (mainly in summer). It is possible, however, that most of seawater is stored in the sandpit ponds, where it sinks because of its higher density and push out fresh water floating on the surface which eventually reaches the lake. This effect is evident in one of the major ponds, called *Incrociata*.

The outflow is given by evaporation from the lake (including plant transpiration from reeds, whose presence, however, is limited), and the water discharged into the sea through the Burlamacca channel (mainly in winter). Furthermore, water exchanges with groundwater can provide some additional inflow and outflow, which however are practically impossible to estimate.

The chloride concentration of lake water, ranging from 730 mg L<sup>-1</sup> in winter (i.e. after the major rain period) to above 1220 mg L<sup>-1</sup> in autumn (after the major evaporation period, with lake surface at –0.20 m asl), confirms that seawater does not reach the lake in significant amount.

The stable isotope composition of lake water (approximately  $\delta^{18}\text{O} = -3.5$  and  $\delta^2\text{H} = -20$  ‰ in winter, and  $-0.5$  and  $-10$  ‰, respectively, in summer) leads to the same conclusion. Note that drain channels carry water with considerably more negative  $\delta$ -values.

A rough computation based on the water isotopic composition, indicates that in summer the lake is losing about  $20 \pm 10$  % of its water. In spite of the large uncertainty, this estimate indicates that the lake level decrease in summer is largely due to evaporation, possibly combined with some losses to groundwater because of the water table which is below the lake level.

The isotopic and chloride stratification of pond Incrociata is shown in Figure 2.

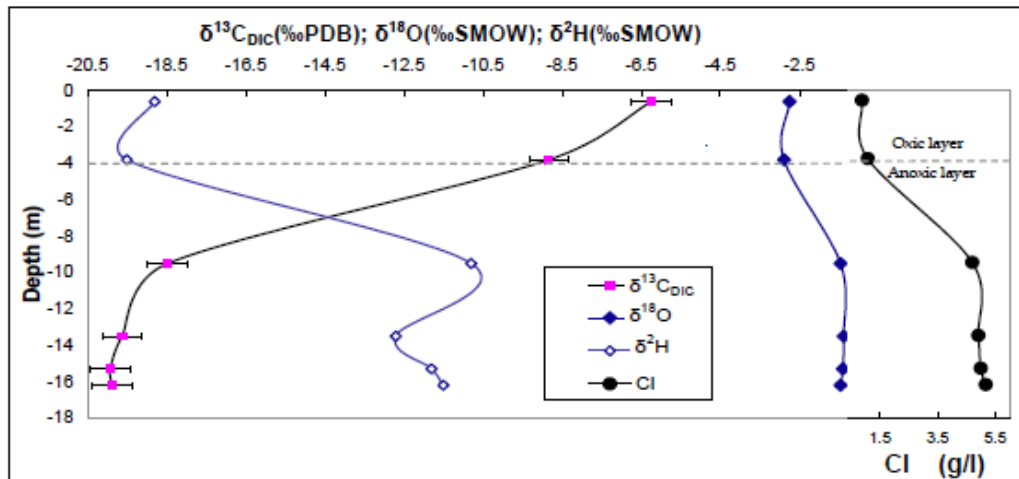


Fig. 2 – Isotopic and chloride trend in the Incrociata sandpit.

### 3.2 Human impact and biotic processes

The drainage channels, and in particular the Barra channel draining the southern part of the lake catchment area, carry water rich in nutrients deriving from the farming practices and, to a limited extent, domestic drains. Isotopes and hydrochemistry help in studying the effects of these contaminants on water and life of Lake Massaciucoli.

#### *3.2.1 The carbon isotopes and the carbon cycle*

The  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratio and concentration of dissolved inorganic carbon (DIC), monitored during a full year in the lake and channel water, exhibit seasonal variations determined by the inflow of organic carbon, its oxidation to  $\text{CO}_2$ , and its exchanges with the atmosphere.

The most negative  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  values observed in the Lake Massaciucoli system are about  $-10$  ‰. The negative correlation between  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  and dissolved  $\text{CO}_2$  (Figure 3) implies that  $^{12}\text{CO}_2$  is preferentially released in the respiration and decomposition of organic matter. In effect, oxidation of organic matter produces  $^{13}\text{C}$ -depleted  $\text{CO}_2$ , i.e. with a  $\delta^{13}\text{C}$  close to that of organic carbon ( $-15$  to  $-25$ , depending on the photosynthetic path), while disproportion reactions produce less depleted  $\text{CO}_2$  because the oxidized carbon is enriched in  $^{13}\text{C}$  with respect to the reduced carbon species co-generated in the process [1].

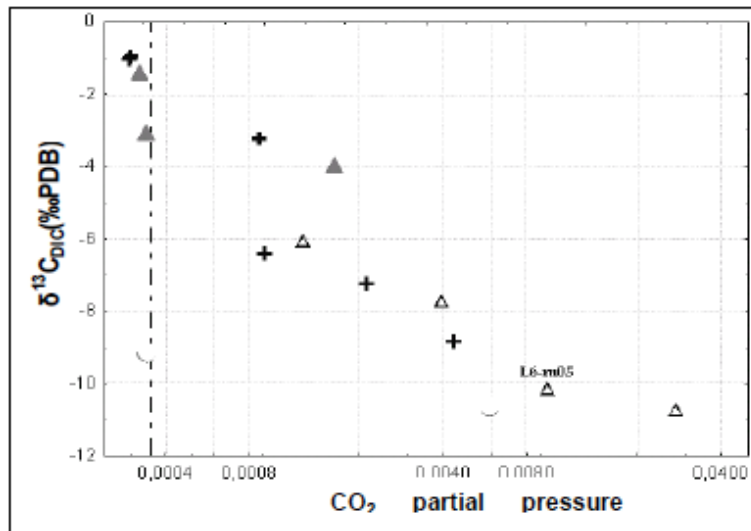


Fig. 3 – Correlation between  $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  and  $\text{CO}_2$  for samples collected in channels ( $\Delta$ ), lake ( $\blacktriangle$ ) and *Incrociata sandipit* (+).

The  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  of channels draining the farmed land ranges from -8 to -11‰. Although the natural vegetation mainly of the area follows the C3 photosynthetic pathway, in the farmed land the dominating crop (70 %) is corn (C4). Thus, the  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  of drainage channels is mainly controlled by the C4 plant decay, as drainage water from farmed land is supersaturated in  $\text{CO}_2$  with respect to air  $\text{CO}_2$ .

In summer, photosynthesis is prevailing and thus the concentration of dissolved  $\text{CO}_2$  is low, the  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  increases because of the preferential uptake of isotopically light  $\text{CO}_2$  from the DIC pool and the consequent  $^{13}\text{C}$  enrichment of remaining DIC, as observed for algae (Fry and Sherr, 1984; Mook and Tan, 1991). This process is accompanied by partial re-equilibration with the air  $\text{CO}_2$  producing  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  ranging from +1 to -3 ‰ [2, 3, 4]. As a consequence, the lake, where photosynthesis prevails, exhibits the highest  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  values.

### 3.2.2 Boron isotopes in surface waters

The isotopic composition of dissolved boron ranges from +37 to +17 ‰ (in  $\delta^{11}\text{B}$ ). The highest values (+30 to +37 ‰) are observed in the Burlamacca canal close to the sea, values which are consistent with the  $\delta^{11}\text{B}$  mean value for seawater (+39.5‰, [5]).

The  $\delta^{11}\text{B}$  values decreases progressively as the distance from the sea increases. In Lake Massaciuccoli and in channels draining the farmed land, the  $\delta^{11}\text{B}$  can be as low as +15 ‰ and the values decrease as the B/Cl ratio increases, that is with the increase of boron of non-marine origin released in the system by the drainage water. A  $\delta^{11}\text{B}$  ranging from +15 to +20‰ is probably typical of boron. The only exception is a sample from a drain channel (L12) with high B/Cl ratio and intermediate  $\delta^{11}\text{B}$  value.

Different types of water usually exhibit different isotopic compositions of dissolved boron. For the Massaciuccoli basin, however, isotopic data of boron for sediments, soils, fertilizers, manure, and farming and domestic drains, are not yet available, because our investigation on boron isotopes started only recently. Therefore, literature values have been used in Figure 4. At this stage of our investigation, boron isotopes show once more the penetration of seawater in the whole system lakeponds-Burlamacca, but it is hoped that they will help in identifying the major sources of boron released in the basin. The isotope geochemistry of dissolved boron, however, is quite complex because of the isotopic fractionations occurring in adsorption/desorption processes with clay minerals of soil and aquifer matrix [6, 7, 8].

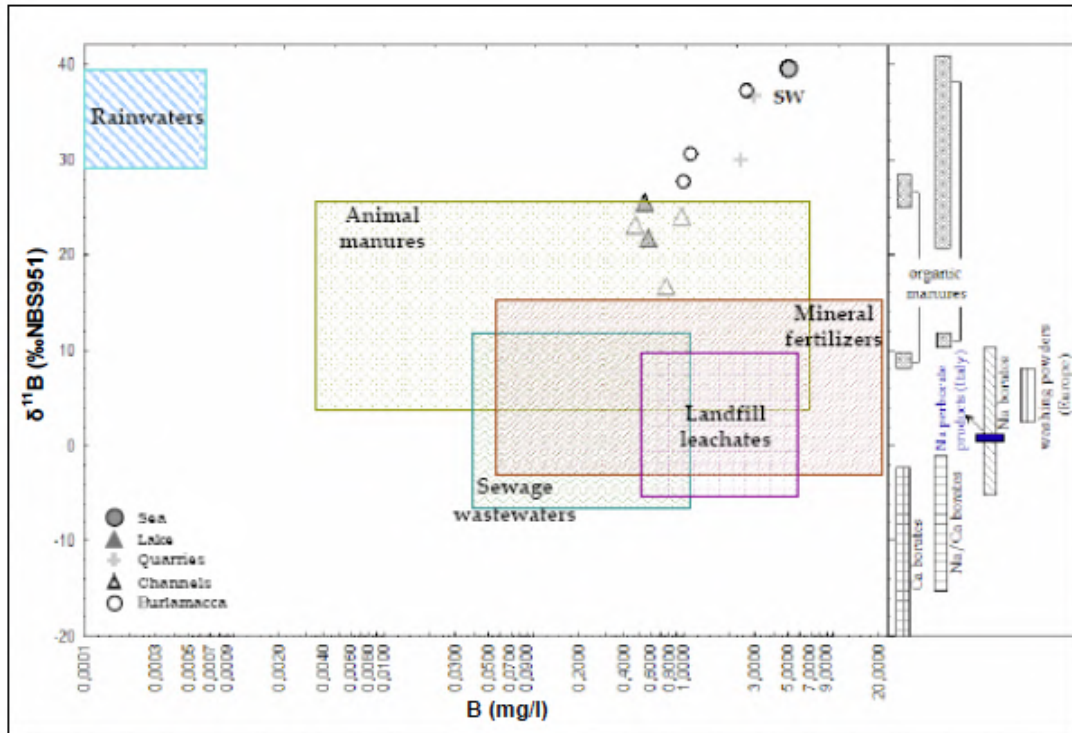


Fig. 4 –  $\delta^{11}\text{B}$  vs.  $\text{B}$  content. Typical values for different materials are underlined.

### 3.2.3 Sulphur isotopes in sandpit ponds

Vertical profiles of sandpit pond indicates the occurrence of strong redox gradients. The oxygen concentration decreases within the first 4-5 m from saturation with air to virtually nil, because the water stratification acts a barrier preventing mixing between superficial waters rich in oxygen and deep anoxic waters. In addition, a regular increase of  $\text{CO}_2$  with depth can be observed in the Incrociata pond, together with chloride and sulphate variations. The alkalinity and Eh trend, and the presence of  $\text{H}_2\text{S}$  suggest the occurrence of bacterial  $\text{SO}_4^{2-}$  reduction at depth. These trends are paralleled by a  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  decrease and an increase of  $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ , suggesting a biogenic production of  $\text{CO}_2$  together with sulphate and nitrate reduction.

Depending on environmental conditions, sulphur isotope fractionation between  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{H}_2\text{S}$  can be quite variable, with enrichment factors between less than 4 to more than 46‰ [9-12]. However, Canfield [13] observed that S isotope fractionation ranges only from 8 to 21‰ in situations where sulphate-reducing bacteria are supported by high concentrations of amended substrate such as acetate, ethanol, and lactate. Since bacteria break down faster  $^{32}\text{S}-^{16}\text{O}$  bonds than those involving  $^{34}\text{S}$  or  $^{18}\text{O}$ , as reduction proceeds the residual  $\text{SO}_4^{2-}$  becomes progressively enriched in  $^{34}\text{S}$  and  $^{18}\text{O}$  [14, 15].

Hence, the increase of  $\delta^{34}\text{S}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values and the simultaneous decrease of  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration in the water column are expected, as shown in Figure 2 and 5. If sulphate is not added to, or removed from, the system by an independent mechanism, the  $^{34}\text{S}$  or  $^{18}\text{O}$  enrichment of residual sulphate obeys a Rayleigh model, and the slope of  $\delta^{34}\text{S}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  vs.  $\ln f$  (with  $f$  being the fraction of the residual sulphate) gives the fractionation factors of the reduction process (Figure 6).

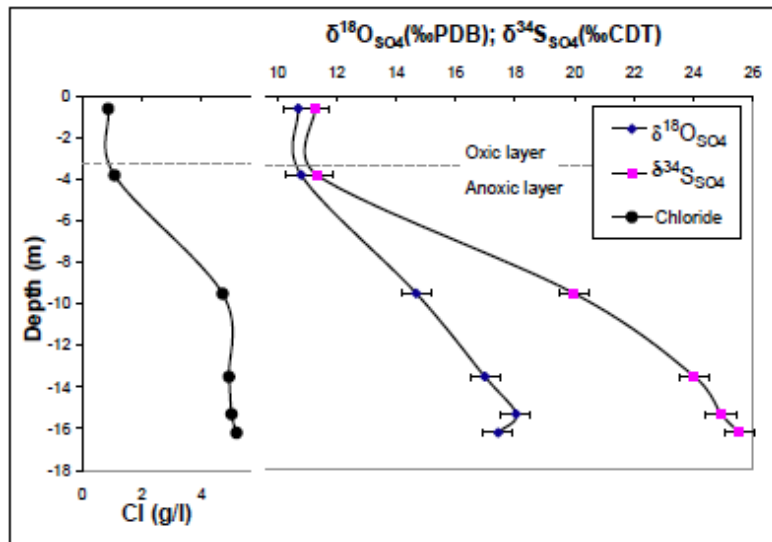


Fig. 5 –  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  vertical profiles in Incrociata sandpit.

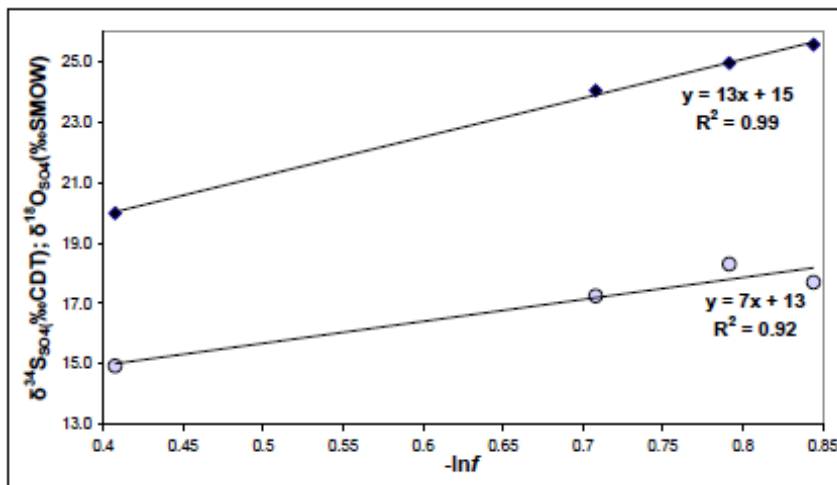


Fig. 6 – Fractionation factors of the reduction process of sulphate.

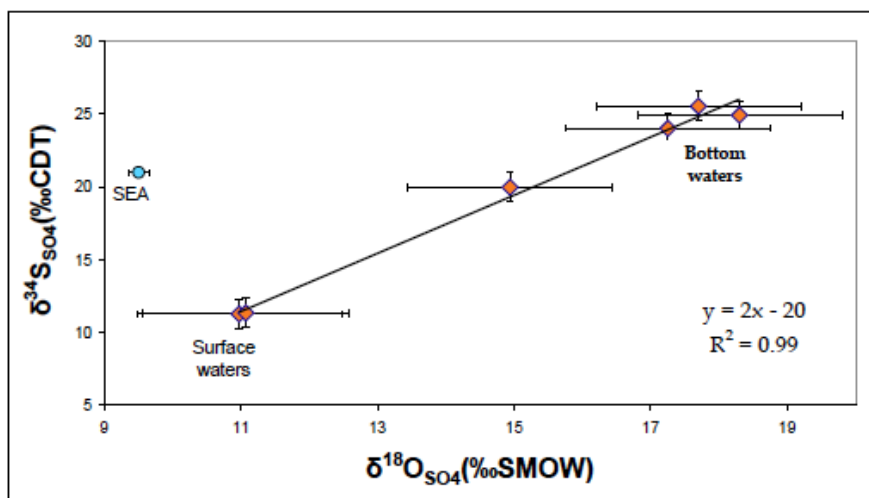


Fig. 7 –  $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})/\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$  diagram for Incrociata sandpit waters.

The slope of the linear correlation between  $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{-2})$  vs.  $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{-2})$  of Figure 7 is close to 0.5, which falls almost exactly in the middle of the range reported [16] – 0.25 to 0.71 – for the microbial reduction of sulphate.

#### 4. Conclusion

This work gives underline that the distribution in the system of trace elements depends on the presence and intensity of biotic activity. Photosynthesis and degradation of organic matter are key processes.

In particular, low  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  values, approaching the typical isotopic signal of C4 vegetation, are measured within channels with high  $\text{pCO}_2$ . In fact the corn is the main cultivation in the southern basin. In the lake  $\delta^{13}\text{C}$  values correspond to the value expected for equilibrium with the atmosphere. In the excavation area, which represents a meromictic system, a significant increase in alkalinity is detected in the deepest anoxic part, together with a decrease in pH and  $\text{SO}_4$  and  $\text{NH}_3$  and  $\text{H}_2\text{S}$  production. At the same time,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  and  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  signals decrease, suggesting occurrence of oxidation of organic matter and reduction of  $\text{SO}_4$  mediated by sulphate-reducing bacteria.

The high B concentrations in the agricultural network than the mean value of lake water. Indeed, the B/Cl correlation plot underlines three compartments within the studied area: 1) waters draining the agricultural network, 2) lake waters and 3) waters from the Burlamacca channel and the excavation area. Samples with highest B/Cl values are characterized by lowest  $\delta^{11}\text{B}$  values. These anomalies have been ascribed to contamination by animal manure. We can conclude that isotopical research allowed us to underline the influence of agricultural activity on the chemical composition of lake water, the hydrodynamic equilibrium and superficial sediment composition.

## 5. References

- [1] ROMANEK, C.S., et al., Carbon isotope fractionation in synthetic aragonite and calcite: effects of temperature and precipitation rate, *Geochim. Cosmochim. Acta* 56 (1992) 419– 430. [2] BARTH, J.A.C., VEIZER, J., Carbon cycle in St. Lawrence aquatic ecosystems at Cornwall (Ontario) Canada: seasonal and spatial variations, *Chem. Geol.* 159 (1999) 107-128.
- [3] TELMER, K., VEIZER, J., Carbon fluxes, pCO<sub>2</sub> and substrate weathering in a large northern river basin, Canada: carbon isotope perspectives, *Chem. Geol.* 159 (1999) 61-86.
- [4] AUCOUR, A.M., et al., Use of <sup>13</sup>C to trace origin and cycling of inorganic carbon in the Rhone river system, *Chem. Geol.* 159 (1999) 87-105.
- [5] GONFIANTINI, R., et al., Intercomparison of Boron Isotope and Concentration Measurements. Part II: Evaluation of Results, *Geostandards Newsletter* 27 (2003) 41-57.
- [6] TONARINI, S., et al., Intercomparison of boron isotope and concentration measurements. Part I: Selection, preparation and homogeneity tests of the intercomparison materials, *Geostandards Newsletter* 27 (2003) 21-39.
- [7] PENNISI, M., et al., The utilization of boron and strontium isotopes for the assessment of boron contamination of the Cecina river alluvial aquifer (central-western Tuscany, Italy). *Applied Geochem.* 21 (2006) 643-655.
- [8] PENNISI, M., et al., Behaviour of boron and strontium isotopes in groundwater-aquifer interactions in the Cornia plain (Tuscany, Italy), *Applied Geochem.* 21 (2006) 1169-1183.
- [9] HARRISON, A.G., THODE, H.G., Mechanisms of the bacterial reduction of sulfate from isotope fractionation studies, *Trans. Faraday Soc.* 53 (1958) 84–92.
- [10] Rees, C.E., A steady-state model for sulphur isotope fractionation in bacterial reduction processes, *Geochim. Cosmochim. Acta* 37 (1973) 1141–1162.
- [11] CHAMBERS, L.A., TRUDINGER, P.A., Microbial fractionation of stable sulphur isotopes: a review and critique, *Geomicrobiol.* 1 (1979) 249– 293.
- [12] CANFIELD, D.E., et al., Isotope fractionation and sulfur metabolism by pure and enrichment cultures of elemental sulfur disproportionating bacteria, *Limnol. Oceanogr.* 43 (1998) 253– 264.
- [13] CANFIELD, D.E., Isotope fractionation by natural populations of sulfate-reducing bacteria", *Geochim. Cosmochim. Acta* 65 (2001) 117–124.
- [14] MIZUTANI, Y., RAFTER, T.A., Isotopic behaviour of sulphate oxygen in the bacterial reduction of sulphate, *Geochem. J.* 6 (1973) 183–191.
- [15] HOLT, B. D., KUMAR, R., Oxygen isotope fractionation for understanding the sulphur cycle, KROUSE, H. R., GRINENKO, V.A., Stable isotopes in the assessment of natural and anthropogenic sulphur in the environment, John Wiley & Sons, New York, 27–41, 1991.
- [16] AHARON, P., FU, B., Microbial sulfate reduction rates and sulfur and oxygen isotope fractionations at oil and gas seeps in deepwater Gulf of Mexico - Its origin and Evolution, *Geochim. Cosmochim. Acta* 64 (2000) 233-246.

## La modellizzazione termodinamica *ab initio* in geochimica

Donato Belmonte

Laboratorio di Geochimica, Dipartimento per lo Studio del Territorio e delle sue Risorse,  
Università di Genova, donato.belmonte@unige.it

La modellizzazione termodinamica *ab initio* è uno strumento di fondamentale importanza per la caratterizzazione, a livello geochimico e ingegneristico, delle proprietà dei materiali in una vasta gamma di condizioni chimico-fisiche. L'estrema versatilità di tali metodologie è testimoniata dal fatto che esse possono essere applicate indifferentemente alla termodinamica di fasi cristalline, composti amorfi (vetri), soluzioni acquose e fasi gassose.

In questo contributo, i principi fisici alla base delle procedure di calcolo *ab initio* utilizzate per definire le proprietà termodinamiche dei solidi cristallini, dopo essere stati brevemente introdotti, sono applicati ad una preliminare fase di controllo del grado di accuratezza e attendibilità dei principali database termodinamici utilizzati per fini modellistici. Un esempio di applicazione di tali procedure alla saffirina, un silicato complesso di Mg e Al scarsamente caratterizzato a livello sperimentale, è in grado di mettere in luce da un lato l'inconsistenza dei valori termodinamici attualmente proposti in letteratura [1], dall'altro l'effetto che piccolissime variazioni del valore adottato per l'entropia molare di stato standard ( $S_{298.15}^0$ ) della fase possono avere sulla topologia del diagramma ternario MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (sistema MAS), simulato a 1 bar di pressione mediante tecniche di convex-hull [2,3] (vedi Figura 1).

Il calcolo *ab initio* è stato di seguito applicato alla caratterizzazione di fasi mineralogiche stabili in condizioni di alta P e T. La simulazione teorica degli spettri vibrazionali (Raman e IR) dell'end-member magnesiaco della serie majorite-piropo (Mg<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>-Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>), oltre a mostrarsi in ottimo accordo con i dati sperimentali, ha permesso di definire con estrema accuratezza i valori di calore specifico della fase, evidenziando come i risultati dell'unica determinazione calorimetrica attualmente disponibile in letteratura [4] siano del tutto inconsistenti dal punto di vista fisico, una volta estrapolati a condizioni di alta T. Il calcolo delle proprietà termodinamiche ha, inoltre, mostrato una sostanziale differenza tra i termini puri della serie (majorite e piropo), mettendo in discussione una comune assunzione fatta propria da molti degli attuali modelli geodinamici del mantello terrestre, in base a cui le due fasi sarebbero indistinguibili dal punto di vista termochimico e sarebbe lecito considerare le proprietà del piropo come sostitutive di quelle della majorite.

L'applicazione delle procedure di calcolo *ab initio* alla cosiddetta fase Anidra B (AnhB), un silicato denso anidro di magnesio con formula Mg<sub>14</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>24</sub>, ha permesso di definire, per la prima volta in assoluto, le proprietà termodinamiche della fase [5]. Queste ultime sono state utilizzate per definire, in condizioni di alta P e T, l'equilibrio di fase univariante 5 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (forsterite) + 4 MgO (periclasio) = Mg<sub>14</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>24</sub> (AnhB) (vedi Figura 2): i risultati della simulazione teorica si sono mostrati in eccellente accordo con le evidenze sperimentali [6,7], conferendo consistenza e validità alle proprietà termodinamiche calcolate per la fase AnhB e gettando nuova luce sulla sua effettiva stabilità in condizioni di subsolidus nel mantello terrestre. Inoltre, i contrasti di impedenza sismica associati alla predetta reazione, così come ricavati *ab initio*, risultano ampiamente nell'intervallo di valori definito dalle osservazioni sismologiche e contribuiscono ad avvalorare l'ipotesi che considera la reazione di formazione della fase AnhB come possibile causa di una discontinuità sismica secondaria del mantello, la cosiddetta discontinuità-X, frequentemente osservata tra i 270 e i 330 km di profondità in una varietà di ambienti geodinamici [8].

I dati termodinamici calcolati *ab initio* per le fasi di alta pressione, dopo essere stati opportunamente trattati, sono andati a costituire un dataset internamente consistente per il calcolo di equilibri di fase univarianti in condizioni di alta P e T nel sistema composizionale MgO–SiO<sub>2</sub>. Attualmente il dataset, in via di completamento, comprende nove fasi mineralogiche compiutamente caratterizzate, stabili nel mantello profondo della Terra: MgO (periclasio), SiO<sub>2</sub> (stishovite), MgSiO<sub>3</sub> (clinoenstatite *C2/c*, akimotoite e majorite), Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (forsterite, wadsleyite e ringwoodite), Mg<sub>14</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>24</sub> (fase AnhB).

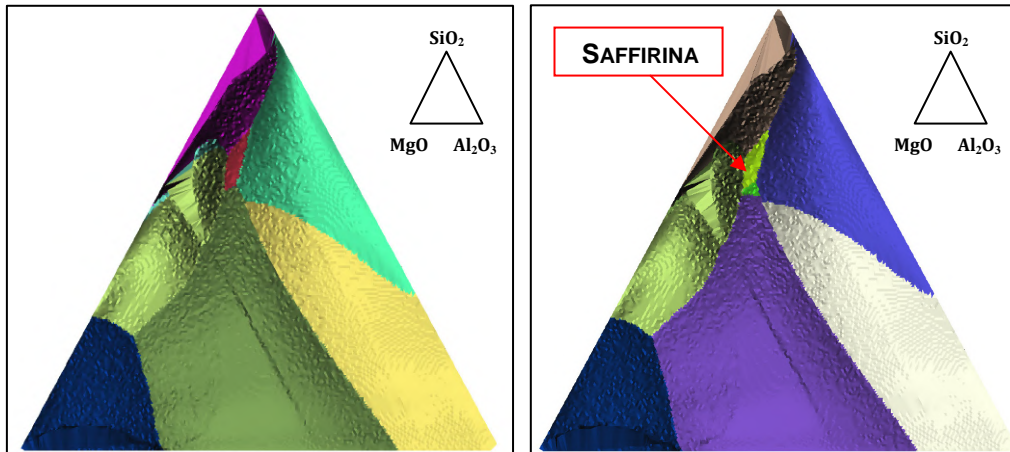


Fig. 1 – Topologia del diagramma di fase ternario MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> calcolata a P=1 bar mediante tecniche di convex-hull (Ottonello et al., in preparazione). L'utilizzo di un valore  $S^0_{298.15}$  (saffirina) = 448.318 J/(mol×K), di soli 2 J/(mol×K) inferiore a quello definito in una nota ottimizzazione termodinamica [9], determina la scomparsa del campo di fase primaria della saffirina nel sistema MAS (caso A), in contrasto con l'evidenza sperimentale di una sua effettiva presenza a temperature comprese tra i 1453 °C e i 1482 °C [10] (campo verde chiaro indicato nel caso B).

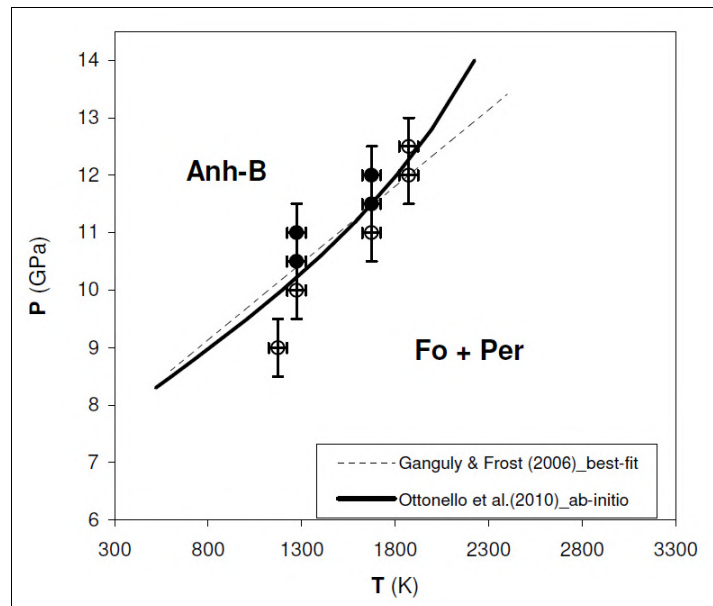


Fig. 2 – Equilibrio di fase  $5 \text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (forsterite) +  $4 \text{MgO}$  (periclasio) =  $\text{Mg}_{14}\text{Si}_5\text{O}_{24}$  (AnhB), calcolato *ab initio* (linea nera continua) e determinato sperimentalmente (tondi bianchi e neri, con relativi error bars), in condizioni di alta P e T (da Ottonello et al., 2010, modificata). La linea tratteggiata in figura rappresenta un best-fit dei dati sperimentali [6]. Fo = Forsterite, Per = Periclasio, AnhB = Fase Anidra B.

## Bibliografia

- [1] Podlesskii, K.K., Aranovich, L.Y., Gerya, T.V., Kosyakova, N.A. (2008) Sapphrine-bearing assemblages in the system MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>: a continuing ambiguity. *Eur. J. Mineral.*, **20**, 721-734.
- [2] Voskov, A.L. & Voronin, G.F. (2010) A universal method for calculating isobaric-isothermal sections of ternary system phase diagrams. *Russian Journal of Physical Chemistry*, **84**(4), 525-533.
- [3] Attene, M. & Ottonello, G. (2011) Computational geometry meets material science. *ERCIM News*, **84**, 43-44.
- [4] Yusa, H., Akaogi, M., Ito, E. (1993) Calorimetric study of MgSiO<sub>3</sub> garnet and pyroxene: heat capacities, transition enthalpies, and equilibrium phase relations in MgSiO<sub>3</sub> at high pressures and temperatures. *J. Geophys. Res.*, **98**(B4), 6453-6460.
- [5] Ottonello, G., Civalleri, B., Ganguly, J., Perger, W.F., Belmonte, D., Vetuschi Zuccolini, M. (2010): Thermo-chemical and thermo-physical properties of the high-pressure phase anhydrous B (Mg<sub>14</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>24</sub>): An ab-initio all-electron investigation. *American Mineralogist*, **95**, 563-573.
- [6] Ganguly, J. & Frost, D.J. (2006) Stability of anhydrous phase B: Experimental studies and implications for phase relations in subducting slab and the X discontinuity in the mantle. *J. Geophys. Res.*, **111**, B06203.
- [7] Terata, S., Kojitani, H., Akaogi, M. (2010) Stability field of Mg<sub>14</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>24</sub> anhydrous phase B determined by high-pressure high-temperature experiments and calorimetry. *Japan Geoscience Union Meeting 2010* (abstract).
- [8] Bagley, B. & Revenaugh, J. (2008) Upper mantle seismic discontinuities of the Pacific. *J. Geophys. Res.*, **113**, 1-9.
- [9] Keith, M.L. & Schairer, J.F. (1952) The stability field of sapphirine in the system MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>. *J. Geol.*, **60**, 181-186.
- [10] Jung, I.-H., Deckerov, S.A., Pelton, A.D. (2004) Critical thermodynamic evaluation and optimization of the MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> systems. *JPEDAV*, **25**, 329-345.



## **La contaminazione degli acquiferi alluvionali umbri da composti organo-clorurati: cause, diffusione, prospettive**

Nicola Morgantini, Luca Peruzzi

*Servizio Acque - Dip. Prov. di Perugia, ARPA Umbria*

Le indagini effettuate sulla contaminazione da composti organo-clorurati (VOC) in Provincia di Perugia, derivano dalle indicazioni fornite dalla Rete Regionale di Monitoraggio delle Acque Sotterranee (RRM) e rientrano nell'ambito dell'attività di competenza del Servizio Acque del Dipartimento Provinciale di Perugia di ARPA Umbria. Le attività di indagine hanno interessato una pluralità di siti rappresentati dai punti della RRM che hanno manifestato negli anni, una crescita dei valori di concentrazione dei composti VOC e una stabilizzazione su valori significativi. Gli obiettivi delle indagini riguardano la definizione dei livelli di concentrazione dei composti VOC sugli acquiferi alluvionali, la delimitazione delle aree contaminate, la localizzazione, in prima approssimazione, delle sorgenti secondarie di contaminazione ed infine, la valutazione del rischio di contaminazione della risorsa idropotabile.

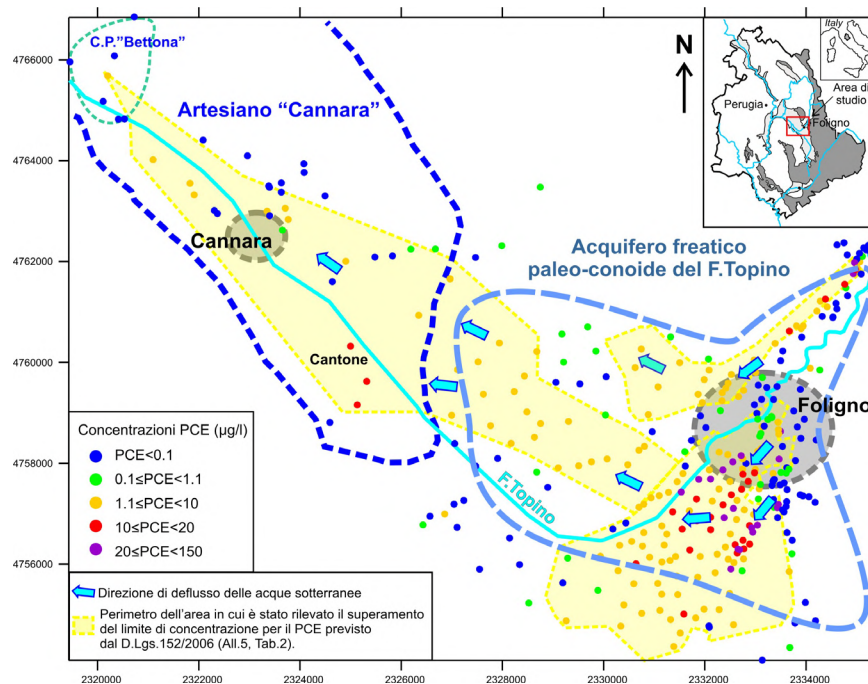
I composti organo-alogenati volatili (VOC), sono stati diffusamente utilizzati a partire dagli anni '60-'70 in una vasta gamma di attività industriali, artigianali e domestiche (es. processi di lavaggio a secco, manifatture tessili, vernici, sgrassaggio di parti metalliche, ecc...). Sostanze quali PCE (Tetracloroetilene) e TCE (Tricloroetilene), appartenenti alla categoria delle sostanze DNAPL's (Dense Non-Aqueous Phase Liquids), oltre alla volatilità e la bassa viscosità, si contraddistinguono essenzialmente per avere una densità maggiore di quella dell'acqua (Mayer e Majid Hassanizadeh, 2005). L'insieme delle caratteristiche chimico-fisiche determinano significativamente il comportamento dei composti DNAPL nel sistema "falda-non saturo" e fanno sì che, generalmente, queste raggiungano la base a bassa permeabilità della falda. I composti VOC possono, con il tempo, distribuirsi nel sottosuolo (saturo e non-saturo) in diverse fasi, quali la fase libera o separata, residuale, vapore, adsorbita e disciolta. Una volta giunte nel non-saturo o in falda, tali sostanze possono potenzialmente essere soggette ad un insieme di processi, fisici, chimici e biologici, cosiddetti di "attenuazione naturale", che tendono molto lentamente a ridurre massa, mobilità, concentrazione e, non sempre la tossicità (Nobre et al., 2004). L'efficacia di tali processi dipende tuttavia da un insieme di fattori caratterizzanti le falde contaminate, quali condizioni redox, pH e T, la disponibilità di sostanza organica, la presenza di accettori di elettroni e di determinati microrganismi degradanti.

Per quanto riguarda i limiti di concentrazione nelle acque sotterranee, si fa riferimento al D.Lgs. 152/2006 e D.Lgs. 30/2009, i quali pongono per PCE e TCE valori limite (CSC, nel caso del D.Lgs. 152/06) rispettivamente di 1.1 µg/l e 1.5 µg/l. Per quanto riguarda l'utilizzo idropotabile, il D.Lgs 31/2001 fissa un valore di parametro pari a 10 µg/l (come PCE+TCE).

Dal 1998, con l'avvio del Progetto PRISMAS (Progetto Interregionale di Sorveglianza e Monitoraggio delle Acque Sotterranee) ed a seguito delle indicazioni della Direttiva 98/83/CE, i composti organo-alogenati sono stati inseriti nei protocolli di monitoraggio degli acquiferi umbri (corpi idrici significativi). Tra i composti VOC, le specie più frequentemente riscontrate sono sostanzialmente Tetracloroetilene (PCE) e Tricloroetilene (TCE). Le frequenze di rilevazione del Tetracloroetilene sono piuttosto variabili tra i diversi acquiferi alluvionali monitorati: 60-70% dei punti in Conca Ternana, 40% dei punti in Valle Umbra, 30% in Media Valle del Tevere e Conca Eugubina, 10% in Alta Valle del Tevere. Percentuali di rilevazioni decisamente più basse (generalmente comprese tra 5% e 25%) riguardano il Tricloroetilene (TCE), con le frequenze più elevate sempre negli acquiferi della Conca Ternana e della Valle Umbra.

Solitamente il PCE presenta concentrazioni più elevate del TCE. In genere le concentrazioni più basse si registrano durante la fase di morbida degli acquiferi freatici (Aprile-Maggio) mentre tendono ad aumentare durante la fase di magra (Autunno) e, in particolar modo, durante le fasi siccitose annuali e pluriennali. Tuttavia la non conoscenza del contesto di “contaminazione territoriale”, fa sì che le variazioni temporali delle concentrazioni rilevate sui punti della RRM siano difficilmente interpretabili (dato puntuale), anche se basate su una serie di dati decennale. Data la densità di pozzi della RRM (0.2-0.4 punti/km<sup>2</sup>), non è possibile individuare sorgenti di contaminazione o definire chiaramente pennacchi di contaminazione, da cui la necessità di effettuare indagini più dettagliate. A partire dal 1995 sono stati rilevati circa 25 casi di contaminazione da composti VOC nel territorio della Provincia di Perugia, con concentrazioni di PCE comprese tra poche decine di µg/l a oltre 1000 µg/l ed estensione della contaminazione delle falde fino a decine di km<sup>2</sup> (Morgantini et al., 2009).

Nel presente intervento viene illustrato il caso di rilevazione della contaminazione da VOC nelle acque sotterranee della Valle Umbra centrale, nella zona compresa tra Foligno a sud, e Cannara-Bettona a nord. La Valle Umbra, bacino intramontano pliocenico esteso per circa 330 km<sup>2</sup>, è composto da quattro corpi idrici e, il presente studio riguarda due di questi: l’acquifero freatico della paleo-conoide del F.Topino e l’acquifero artesiano di “Cannara”. L’acquifero della paleo-conoide risulta ricaricato da piogge dirette, dal sub-alveo F.Topino e locale scambio fiume-falda e dalle falde presenti nella fascia detritica orientale della valle, alimentate a loro volta dalle adiacenti strutture carbonatiche appenniniche. L’acquifero artesiano, viene parzialmente alimentato da sud-est dalla stessa paleo-conoide del Topino e da nord-est dalla porzione sepolta della struttura carbonatica del M. Subasio. L’artesiano risulta essere costituito da una corpo permeabile molto allungato, circa parallelo al fiume Topino, con uno spessore dei sedimenti compreso tra 100 e 200 metri. L’andamento della piezometria mostra che le principali linee di flusso sono in genere parallele alle direzioni del deflusso superficiale e alle direzioni di sviluppo dei principali corpi sedimentari (paleo-alvei) (Giaquinto e Martinelli, 1991).



*Fig. 1 – Inquadramento schematico dell’area di indagine con indicati i punti di campionamento, le concentrazioni di PCE, i limiti degli acquiferi e la perimetrazione delle aree contaminate (sist. rif. coordinate: Gauss Boaga).*

L'attività di campionamento, eseguita tra 2010 e 2011, ha interessato 327 pozzi (uso domestico-irriguo e idropotabile) su un'area di circa 72 km<sup>2</sup>, per una densità media di campionamento di circa 5 p.ti/Km<sup>2</sup>. In particolare, per ogni punto sono state prelevate 2 vials in vetro da 40 ml con setto perforabile, per l'analisi di 22 composti VOC e 6 composti aromatici (BTEX) e misurati in campo i livelli piezometrici e i parametri chimico-fisici (T, pH, Eh, cond. El., ossigeno disciolto). L'analisi dei composti VOC e BTEX sono state eseguite presso il Laboratorio di ARPA Umbria, secondo il metodo APAT-CNR-IRSA 5150 Man 29 2003. PCE, TCE e TCA (1,1,1 Tricloroetano) sono le sostanze più frequentemente rilevate, rispettivamente sul 67%, 26% e 16% dei campioni, con ampia diffusione sui corpi idrici indagati. Per quanto riguarda il confronto con i limiti del D.Lgs. 152/06, si ha che il 56% dei campioni supera il valore CSC per il PCE (1.1µg/l), il 2.1% per TCE e il 2.4% per TCA. Nel 54% dei campioni si ha il superamento dei 10µg/l come PCE+TCE (D.Lgs. 31/01). Le concentrazioni più elevate risultano essere pari a 150 µg/l per il PCE, 7.7µg/l per TCE e 1.6 µg/l per TCA. La presenza di Carbonio Tetracloruro (CT) e 1,1DCE risulta essere significativa solo su aree molto ristrette (es. zona Sterpete).

I dati raccolti hanno permesso di effettuare una dettagliata caratterizzazione chimico-fisica dei corpi idrici. La distribuzione dei valori di potenziale redox (Eh), ha evidenziato un graduale passaggio da condizioni ossidanti ed elevato D.O. nella paleo-conoide (valore mediano Eh +220mV, D.O. ~7.2 mg/l) a condizioni più riducenti verso l'acquifero artesiano a nord, pur se con marcate differenze per i diversi livelli acquiferi captati nell'artesiano. Nel settore della paleo-conoide del F.Topino, sono stati individuati quattro "plumes" di contaminazione (Foligno "A", Foligno "B", "Sterpete" e "S.G. Profiamma"), caratterizzati da concentrazioni di VOC più elevate nelle zone più orientali, a ridosso della fascia detritica.

Nell'area dell'acquifero artesiano "Cannara" si individuano tre principali livelli acquiferi con distinte caratteristiche idrochimiche, che possono essere così riassunte:

- fino a 40-70 m sono presenti piccole falde confinate con bassa permeabilità, concentrazioni di ossigeno disciolto (D.O.) pari a 0.5-1 mg/l, potenziale redox (Eh) medio di -200 mV, e conducibilità .el. compresa tra 600 e 1500 µS/cm;
- nel settore centro-meridionale (zona compresa tra Cantone e Cannara), tra 40-70m e 100-110 m: D.O.~3 mg/l, Eh +100/+250 mV, cond.el. 500-650 µS/cm. Tale livello sembra essere in parte direttamente alimentato dall'acquifero della paleo-conoide, che si immerge al di sotto della copertura a bassa permeabilità;
- più a Nord, tra 120-180 m, è presente l'acquifero artesiano captato dal campo pozzi (C.P.) "Bettona", caratterizzato da D.O.<0.5 mg/l, valori medi di Eh pari a -100 mV e conducibilità el. di 500-550 µS/cm.

Tali caratteristiche influenzano marcatamente la propagazione e la diffusione della contaminazione da VOC dalla paleo-conoide verso l'acquifero artesiano e, in particolare, i corpi sedimentari sepolti (paleo-alvei) caratterizzati da elevata permeabilità, guidano la propagazione della contaminazione verso nord-ovest. Nell'insieme, la contaminazione da PCE risulta strettamente legata alle condizioni redox delle falde, e interessa livelli acquiferi caratterizzati da valori di Eh compresi tra +100 e +300 mV. A partire dalla zona "Cantone" le concentrazioni di PCE rientrano stabilmente al di sotto del limite fissato dal D.Lgs.31/2001 e, in particolare abbiamo che: nella zona "Cannara" risulta contaminata la porzione medio-inferiore dell'acquifero artesiano (tra 70 e 100 m), fra "Cannara" e il C.P. "Bettona", la contaminazione interessa con certezza la porzione medio-superiore dell'acquifero e nella zona del C.P. "Bettona" (9 pozzi) la contaminazione è stata rilevata al solo pozzo B8 (PCE = 1.4 µg/l), ubicato in posizione centrale rispetto all'asse del deflusso sotterraneo.

Nel passaggio dalla conoide all'acquifero artesiano si osserva quindi una diminuzione delle concentrazioni di PCE (da 50-100 µg/l a meno di 10 µg/l), per arrivare a nord (C.P. "Bettona") a valori dell'ordine di 1 µg/l.

Tale diminuzione è dovuta all'insieme dei fenomeni di attenuazione naturale, ma con i dati a disposizione non è possibile definire l'importanza relativa tra fenomeni distruttivi (i.e. biodegradazione) e non-distruttivi (es. diluizione). Bisogna tuttavia considerare che non sono stati rilevati prodotti di degradazione del PCE (1,1DCE, 1,2DCE, CV) nell'acquifero artesiano e che i livelli più profondi dell'artesiano sono probabilmente alimentati, almeno in parte, dalla struttura carbonatica del M.Subasio, la quale produce, lungo il percorso della falda verso Nord-Ovest, una diluizione dell'aliquota contaminata da VOC. Complessivamente, tra la paleo-conoide e l'artesiano, si ha il superamento della CSC per il PCE su circa 40 km<sup>2</sup>, mentre vengono superati i limiti per la potabilità (PCE+TCE) su circa 6.5 km<sup>2</sup>.

Nelle zone dove sono state rilevate le concentrazioni più elevate di VOC, ovvero fascia detritica orientale e parte apicale della conoide (grado di vulnerabilità elevato), sono storicamente presenti una serie di siti industriali-artigianali e attività, che possono utilizzare e/o aver utilizzato fin dai decenni passati, tale tipo di sostanze nei loro cicli produttivi. Alcune attività sono tuttora presenti, altre dismesse (ancora presenti e in stato di abbandono) e altre non più presenti sono sostituite da nuova urbanizzazione. Per ciascuno dei plumes individuati, si possono ipotizzare molteplici vie di contaminazione della falda: perdite accidentali da vasche, smaltimento direttamente sul non-saturo, smaltimento in pubblica fognatura e dispersione in falda attraverso le possibili rotture fognarie, ma anche smaltimenti di reflui di lavorazione contenenti VOC, sui corpi idrici superficiali (fossetti di scolo, canali), regolarmente consentiti dalle normative in vigore in passato.

Tuttavia la scarsa densità di punti di campionamento caratteristica di tali zone (aree urbane), rende attualmente solo approssimativa la localizzazione delle sorgenti secondarie di contaminazione, per la quale saranno quindi successivamente necessarie specifiche caratterizzazioni di sito. La mancanza attuale di macroscopiche sorgenti attive di contaminazione, la dismissione, da ormai molti anni, di alcune attività industriali potenziali fonti di contaminazione, l'ampia diffusione areale raggiunta dai contaminanti in falda, fa supporre che i plumes si siano originati nei decenni passati.

Nel percorso di propagazione dei plumes, la contaminazione interessa varie captazioni di acque sotterranee distribuite mediante pubblico acquedotto: i pozzi S.Pietro 1 e 2, il pozzo Montarone-Gorghe, il pozzo Cantone ed infine, a nord, il C.P. "Bettona". Ad esclusione del pozzo Cantone, le concentrazioni rilevate alle altre captazioni idropotabili risultano ben inferiori a quella del suddetto limite. La contaminazione risulta quindi tracciabile verso Nord fino al C.P."Bettona" dove, ad Ottobre 2011, ARPA ha rilevato PCE al solo pozzo B8, anche se in basse concentrazioni (1.4 µg/l). L'insieme delle indagini sin qui effettuate nel biennio 2010-2011 evidenziano che il C.P. "Bettona" viene a trovarsi ubicato sottogradiente rispetto a due differenti plumes di contaminazione: quello rilevato dalla presente indagine, proveniente dall'area di Foligno e quello definito nel 2010, riferibile a due sorgenti secondarie ubicate nell'area di S. Maria degli Angeli. Da evidenziare che, a causa delle notevoli portate estratte e del regime di utilizzo pressoché costante, il prelievo idropotabile modifica il naturale deflusso idrico sotterraneo, genera forte richiamo e diventa quindi bersaglio preferenziale della contaminazione da VOC. Inoltre, riguardo le captazioni idropotabili, si evidenzia che, non captando in modo selettivo le falde attraversate, non risulta possibile attribuire con certezza la contaminazione ad un determinato livello produttivo, d'altra parte la concentrazione rilevata rappresenta una media a "larga scala" dell'acquifero, che consente di monitorare (per difetto) una ampia porzione dello stesso.

In esito alle indagini effettuate e alle valutazioni prodotte si è reso necessario prevedere il monitoraggio semestrale della contaminazione riscontrata mediante una Rete Locale di Valutazione (RLV) costituita da 59 pozzi (domestici e idropotabili), con l'obiettivo di studiare l'evoluzione nel tempo delle concentrazioni, anche in funzione di successive perimetrazioni.

Le contaminazioni da VOC rilevate in Valle Umbra assumono quindi caratteristiche spaziali che sono normalmente tipiche della contaminazione da inquinanti “ubiquitari” (es. NO<sub>3</sub>), ed in particolare si ha che:

- lo sviluppo della contaminazione (plume) è genericamente orientato dal naturale deflusso delle acque sotterranee a partire da singoli “focolai” di concentrazioni elevate (100-1000 µg/l);
- le contaminazioni sono estese sottogradiante anche per molti km<sup>2</sup> ;
- la concentrazione di PCE disciolto lungo il plume si mantiene costante intorno a poche decine di µg/l anche per notevoli distanze (per km);

Dobbiamo inoltre considerare che, in generale, l’elevata permeabilità degli acquiferi alluvionali, il contenuto di carbonio organico generalmente basso e le condizioni complessivamente ossidanti delle falde più superficiali, non favoriscono il ritardo nella propagazione di plumes di questo tipo (Stroo e Ward, 2010). Complessivamente sui corpi idrici della Valle Umbra la contaminazione è stata rilevata su circa 65 km<sup>2</sup>, pari al 20% della sua estensione totale mentre, nel territorio della provincia di Perugia, nel 50% dei casi rilevati di contaminazione, si ha il coinvolgimento della risorsa idropotabile, a dimostrazione del rilevante impatto causato dai composti organo-clorurati sulla qualità delle acque sotterranee.

### Ringraziamenti

Si ringrazia N.Barbagianni, G.Brufola, F.Possanzini e M.Romagnoli (ARPA-Umbria) per le analisi di laboratorio.

### Bibliografia

Giaquinto, S. e Martinelli, A. (1991). Studi sull’acquifero artesiano di Cannara. In: “Le acque sotterranee in Umbria”, Protagon ed., Marchetti e Martinelli editors.

Mayer, A.S. e Hassanizadeh, S.M. (2005). Soil and Groundwater Contamination: Nonaqueous Phase Liquids. *Water Resources Monograph* n.17, American Geophysical Union, Washington, 216 pp.

Morgantini, N, Peruzzi, L. e Renzi, S. (2009). La contaminazione degli acquiferi alluvionali umbri da composti organo-alogenati. *Micron* n.11, Agosto 2009.

Nobre, R.C.M. e Nobre, M.M.M. (2004). Natural attenuation of chlorinated organics in a shallow sand aquifer. *J. Hazardous Materials*, 110, 129-137.

Stroo, H.F. e Ward, C.H. (2010). In situ remediation of chlorinated solvent plumes. SERDP e ESTCP Remediation Technology Monograph Series, Series editor C.H.Ward, Springer, 786 pp.



## Valutazione delle emissioni di gas serra da aree umide temperate: il caso del Lago di Massaciuccoli

T. Loni; I. Baneschi; M. Guidi

*Institute of Geosciences and Earth Resources, Pisa*

La determinazione delle emissioni di gas serra, CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, provenienti da laghi e aree umide è di grande interesse per valutarne l'influenza sui cambiamenti climatici sia a scala locale che a scala globale.

I fenomeni di produzione e/o rimozione di questi gas all'interfaccia acqua-aria sono connessi ai processi biogeochimici che caratterizzano il sistema. Tuttavia, la valutazione della variabilità spaziale e temporale dei flussi, in particolare metano, da zone umide temperate non è molto indagata.

Nello specifico l'obiettivo di questa indagine è valutare la variabilità spaziale e temporale dei flussi di metano generati all'interfaccia aria-acqua in un ambiente lacustre caratterizzato da limitata profondità ed elevato livello di trofia.

Lo studio ha riguardato il lago di Massaciuccoli, situato nella fascia costiera nord-occidentale della Toscana settentrionale. Il lago si trova all'interno di un bacino che si estende in un'ampia zona depressa e dista circa 3 km dal mare. La sua superficie complessiva è di circa 2.000 ettari, di cui 700 lacustri con forma sub-trapezoidale e 1.300 palustri; la profondità media delle acque è di circa 3 m.

Per la valutazione della variabilità spaziale e temporale delle emissioni di metano all'interfaccia acqua aria, sono state applicate due diverse metodologie e successivamente messe a confronto. La metodologia indiretta considerata si basa sul modello del "film sottile" (Liss e Slater, 1974; Jonson, 2010), mentre la metodologia diretta impiegata per la determinazione dei flussi puntuali di emissione è la camera di accumulo statica non stazionaria (flussimetro West Systems S.r.l., Pontedera, PI).

Il metodo indiretto, il modello "film sottile", è stato applicato mettendo in relazione la misura della concentrazione di gas presente nell'acqua e nell'atmosfera sovrastante il mezzo liquido, prendendo in considerazione la velocità del vento a 10 m d'altezza nel sito d'interesse. Il flusso di gas specifico e totale dell'area interessata, valutato attraverso il trasferimento di diffusione molecolare del gas su entrambi i lati dell'interfaccia aria-acqua, è stato calcolato secondo la seguente formula:

$$F = Ka * (Cg - KhCl) = Kw * (Cg / Kh - Cl)$$

in cui:

-C<sub>g</sub> rappresenta la concentrazione di gas in atmosfera;

-C<sub>l</sub> rappresenta la concentrazione di gas nel mezzo liquido, calcolato con l'analisi dello spazio di testa;

-K<sub>a</sub> è la velocità di trasferimento della fase atmosferica definita come:  $Ka = \left[ \frac{1}{ka} + \frac{Kh}{kw} \right]^{-1}$

-K<sub>w</sub> è la velocità di trasferimento della fase liquida definita come:  $Kw = \left[ \frac{1}{kw} + \frac{1}{Kh * ka} \right]^{-1}$

in cui k<sub>a</sub> e k<sub>w</sub> rappresentano il contributo di trasferimento della fase gassosa e il contributo di trasferimento della fase liquida, rispettivamente;

-K<sub>h</sub> è la costante di Henry, adimensionale calcolata in base alla temperatura (in kelvin) definita come:

$$Kh = \frac{C_{sg}}{C_{sl}}$$

in cui  $C_{sg}$  e  $C_{sl}$  sono le concentrazioni del gas d'interesse all'equilibrio.

La determinazione della concentrazione di  $CH_4$  disciolto nelle acque, è stata effettuata mediante analisi dello spazio di testa con tecniche gas-cromatografiche (Cioni et al., 2003).

La metodologia diretta presa in esame è quella della camera di accumulo statica non stazionaria (Chiodini et al., 1996; 1998), cui sono state apportate alcune modifiche, utili per lo scopo del presente studio. Questa metodologia consente di effettuare misure specifiche e puntuali, con tempi di acquisizione dei dati brevi (2/4 minuti).

La valutazione del flusso, mediante la camera di accumulo, è stata effettuata con campionamento su una maglia di 250 m x 250 m, in modo da coprire tutta l'area interessata dello specchio lacustre con un adeguato numero di misure.

Le procedure descritte sono state utilizzate per valutare i flussi nelle diverse campagne stagionali ed è stato così possibile calcolare il valore di flusso specifico e totale di metano emesso dallo specchio lacustre. Comparando i valori medi di pressione parziale del gas metano disciolto con la pressione parziale del medesimo presente in atmosfera, è possibile valutare l'eventuale assorbimento o emissione del gas d'indagine dalle acque. La pressione parziale di metano in atmosfera si è assunta pari a  $2E-06$  atm. Dal confronto dei suddetti valori, mediante l'indagine qualitativa, risulta che lo specchio lacustre emette metano in ogni stagione di campionamento (tabella 1).

Pressione parziale atm	Feb. 2011	Apr. 2011	Ago.2011	Atmosfera
<b>CH<sub>4</sub></b>	5,90E-05	4,06E-05	2,86E-04	2,00E-06

*Tab. 1 – Comparazione dei valori medi di pressione parziale di metano nelle acque del Lago e i valori di pressione di riferimento in atmosfera (atm).*

Di seguito sono riportati i valori medi di flusso specifico ( $\text{moli/m}^2\text{d}$ ) determinati con camera di accumulo a confronto con i valori di flusso specifico determinati mediante il modello "film sottile" (tabella 2).

CH <sub>4</sub> mol/m <sup>2</sup> s	Ott. 2010	Feb. 2011	Apr. 2011	Ago. 2011
Flusso specifico medio ricalcolato CH <sub>4</sub>	1,96E-06	1,99E-08	7,50E-07	3,76E-07
Flusso specifico medio modello CH <sub>4</sub>	-	2,35E-08	2,14E-08	8,81E-08

*Tab. 2 – Comparazione dei valori di flusso specifico di metano ( $\text{mol/m}^2\text{s}$ ).*

Si notano differenze stagionali nette per i flussi determinati con la camera di accumulo rispetto a quelli calcolati con il metodo indiretto. Il flusso misurato con la camera di accumulo registra un massimo in autunno, ottobre 2010, di  $1,96E-06$   $\text{moli/m}^2\text{d}$  e un minimo di  $1,99E-08$   $\text{moli/m}^2\text{d}$  in inverno, nel mese di febbraio 2011. I valori di flusso calcolati mediante l'uso del modello indicano un massimo in agosto di  $8,81E-08$   $\text{moli/m}^2\text{d}$  e un minimo ad aprile 2011 di  $2,14E-08$   $\text{moli/m}^2\text{d}$ . Da questa comparazione si evince che le due metodologie concordano nell'indicare che il lago è sorgente di metano in ogni stagione di campionamento, ma non concordano a livello quantitativo. Questa sostanziale differenza è imputabile probabilmente alla presenza di bolle di  $CH_4$  generate nei sedimenti e rilasciate nella colonna d'acqua, che raggiungono la camera di accumulo statica non stazionaria generando perturbazioni nelle misure di flusso.

La metodologia della camera di accumulo, quindi, prende in considerazione i fenomeni di diffusione ed ebullizione del gas, evidenziando così anche valori di flusso maggiori generati in conseguenza di rilasci di bolle di gas, mentre l'applicazione del modello micro-meteorologico, prende in esame solo i fenomeni diffusivi che si verificano all'interfaccia aria-acqua. La comparazione dei dati derivanti dalle diverse metodologie utilizzate ha permesso di mettere in luce le variabilità temporale nei valori di flusso di CH<sub>4</sub>.

Sono state inoltre elaborate le mappe di isoflusso utilizzando il metodo del kriging (Clark, 1979; Emery, 2001; *software ISATIS* (Geovariances)). Per la realizzazione delle mappe di isoflusso, è necessario elaborare il semivariogramma sperimentale determinato dalle misure effettuate, in cui si mette in relazione la correlazione spaziale delle misure e la varianza complessiva. Dato il semivariogramma, viene successivamente definito il modello matematico più opportuno rappresentativo della correlazione spaziale tra i vari punti di misura (Figura 1). Il modello applicato viene convalidato tramite la "cross validation", che permette di evidenziare quali siano i dati non riprodotti dal modello scelto (Figura 2).

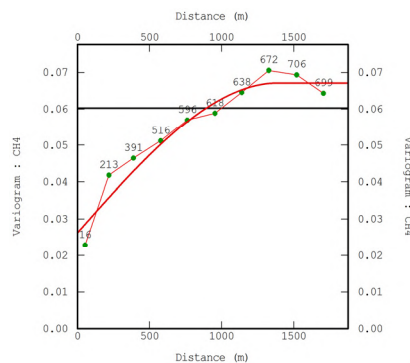


Fig. 1 – Semivariogramma relativo alle misure di flusso di CH<sub>4</sub> eseguite nella campagna di ottobre 2010; i punti in verde rappresentano il semivariogramma, la linea continua in rosso rappresenta il modello scelto, in questo caso esponenziale.

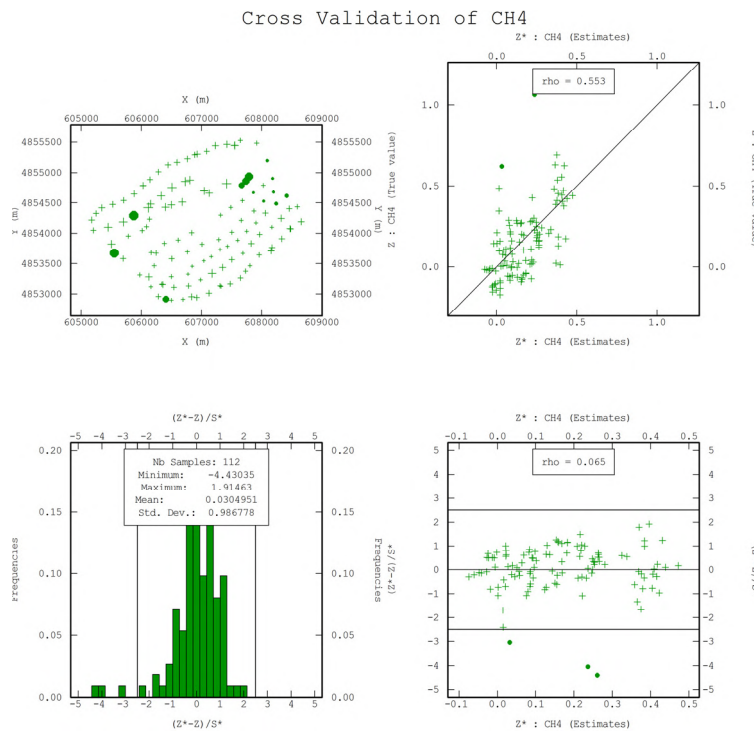


Fig. 2 – Cross validation del modello matematico scelto come rappresentativo del semivariogramma sperimentale relativo ai flussi di CH<sub>4</sub> eseguite nella campagna di ottobre 2010. I punti marcati rappresentano le misure che il modello matematico scelto riproduce con un errore elevato.

Di seguito (Figura 3) è riportata la mappa di isoflusso del metano con la relativa mappa dell'errore per la campagna di monitoraggio di ottobre 2010.

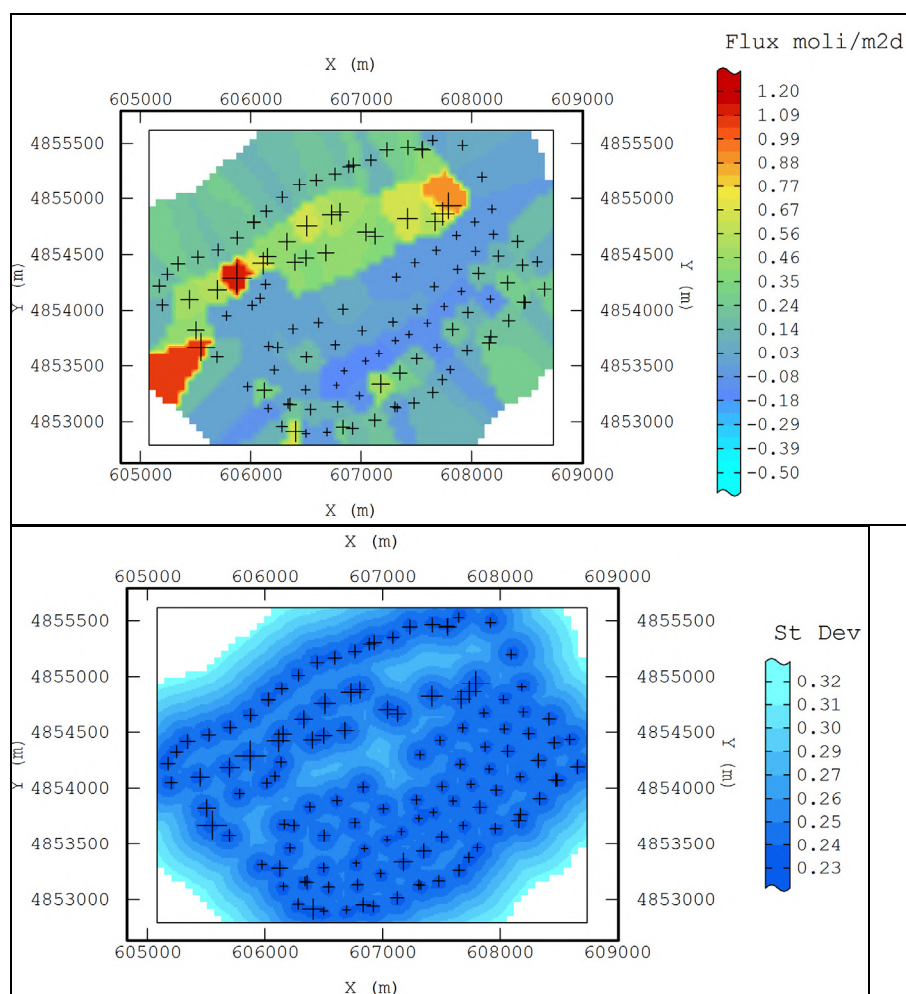


Fig. 3 – Mappa di isoflusso metano ( $\text{moli/m}^2\text{d}$ ) e relativa mappa dell'errore (St.Dev.) della campagna di ottobre 2010.

In conclusione, è evidente che il lago di Massaciuccoli è caratterizzato da variabilità spaziale e temporale di flussi di gas metano. Dai risultati ottenuti sia dalle indagini di determinazione di flusso totale generato dallo specchio lacustre, sia dall'indagine relativa alla valutazione della pressione parziale del gas, ne consegue che ci sia una variabilità spaziale, in quanto i valori riportati registrano sostanziali differenze nei diversi punti campionati. Anche la variabilità temporale, ottenuta mediante l'indagine in diversi periodi stagionali, risulta essere evidente. La variabilità è da ricondursi a diversi fattori, quali: la profondità delle acque, le condizioni micro-meteorologiche, la concentrazione di sostanza organica in biodegradazione, i diversi processi di sedimentazione, la morfologia e gli specifici aspetti ambientali del lago, che potranno essere materia di studi futuri per una miglior comprensione dei processi che determinano queste variazioni.

Il presente studio condotto sull'area umida del lago di Massaciuccoli ha messo in evidenza l'importanza di valutare questi ambienti come sink/source di gas serra. Ne consegue l'importanza di approfondire con indagini di dettaglio questa tipologia di ambienti. Le informazioni ottenute da questo studio, quindi, rappresentano un diverso approccio nella considerazione delle aree umide, sottolineando l'importanza che queste zone rivestono dal punto di vista territoriale e a scala globale in relazione al fenomeno dei cambiamenti climatici.

## Bibliografia essenziale

- Casper P., Maberly S.C., Hall G. H., Finlay B. J. (2000): Fluxes of methane and carbon dioxide from a small productive lake to the atmosphere. *Biogeochemistry*, 49: 1–19,
- Chiodini G., Cioni R., Guidi M., Marini L., Raco B. (1998). Soil CO<sub>2</sub> flux measurements in volcanic and geothermal areas. *Applied Geochemistry*, 13: 543 – 552,
- Chiodini G., Frondini F., Raco B. (1996). Diffuse emission of CO<sub>2</sub> from the Fossa crater, Vulcano Island (Italy). *Bull. Volcanol.*, 58: 41-50,
- Cioni R., Guidi M., Raco B., Marini L., Gambardella B. (2003). Water chemistry of Lake Albano (Italy). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 120: 179-195,
- Clark I. (1979). *Practical Geostatistics*. Department of Mineral Resources Engineering, Royal School of Mines. Imperial College of Science and Technology, London, 129,
- Emery X. (2001) *Géostatistique linéaire*, Ecole des Mines de Paris,
- Johnson M.T. (2010). A numerical scheme to calculate temperature and salinity dependent air-water transfer velocities for any gas. *Ocean Science Discussions*, 7: 251–290,
- Liss P. S. and Slater P. G. (1974): Flux of Gases across the Air-Sea Interface. *Nature*, 247: 181–184,
- Liss P. S., Watson A. J., Liddicoat M. I., Malin G., Nightingale P. D., Turner S. M. and Upstill-Goddard R. C. (1993). Trace Gases and Air-Sea Exchanges. *Philosophical Transaction Royal Society, London A* 343: 531-541,
- Liss P.S. (1973). Processes of gas exchange across an air-water interface. *Deep Sea Research Ocean*, 20: 221–238,
- Matthews E. and Fung I. (1987). Methane emission from natural wetlands: global distribution, area, and environmental characteristics of sources. *Global Biogeochemical Cycles*, 1: 61-86,
- Matthews E. (2000): *Wetlands, Atmospheric Methane: Its role in the Global Environment*. (M.A.K. Khalil, ed.). SpringerVerlag, Berlin, 202-233,
- Segers R.(1998): Methane production and methane consumption: a review of processes underlying wetland methane fluxes. *Biogeochemistry*, 41: 23–51.



## **Monitoraggio geochimico di processi di deformazione crostale: l'esperimento del Friuli**

R. Petrini, F. Slejko, *Dipartimento di Matematica e Geoscienze, Università di Trieste*

D. Slejko, A. Riggio, *OGS – Osservatorio Geofisico Sperimentale, Trieste*

F. Italiano, *INGV- Sez. di Palermo – Geochimica*

A. Buccianti, *Dipartimento Scienze della Terra, Università di Firenze*

### 1-Introduzione

La comprensione dell'origine, delle modalità di circolazione e della evoluzione chimica dei fluidi nella crosta ha implicazioni importanti nello studio di aree tettonicamente attive.

Le variazioni chimiche ed isotopiche misurate nei fluidi associati a lineamenti strutturali e faglie possono essere interpretate sulla base dei processi di deformazione, con modelli di trasporto-reazione.

Questa breve comunicazione sintetizza il lavoro coordinato all'interno di una serie di progetti di ricerca, con particolare riferimento allo studio dei possibili transienti geochimici nei fluidi associati a zone di deformazione crostale attiva.

Questi transienti, una volta identificati, non sono da intendersi come precursori di attività sismica, ma rientrano nel quadro dello studio del processo stesso di deformazione.

Per questo motivo hanno contribuito al lavoro competenze nel campo della geofisica e della trattazione statistica dei dati, che si uniscono alla analisi della geochimica dei fluidi, in un contesto multidisciplinare.

Vengono infine proposti modelli quantitativi delle variazioni osservate, che rappresentano tuttavia una traccia preliminare e che richiede ulteriori verifiche ed approfondimenti.

Il contesto geologico in cui si svolge lo studio è rappresentato dal Sudalpino orientale, in particolare l'area dove il dominio Alpino e Dinarico si intersecano nella Regione Friuli Venezia Giulia. La scelta del Friuli è derivata dalle conoscenze pregresse in termini del ruolo delle diverse strutture nella sismicità dell'area, dalla presenza di una rete accelerometrica di monitoraggio e dalle caratteristiche idrogeologiche e idrogeochimiche del territorio.

Quanto riportato in questo testo è stato variamente pubblicato, e solo una parte modesta di quanto esposto di seguito contiene dati ed interpretazioni inedite.

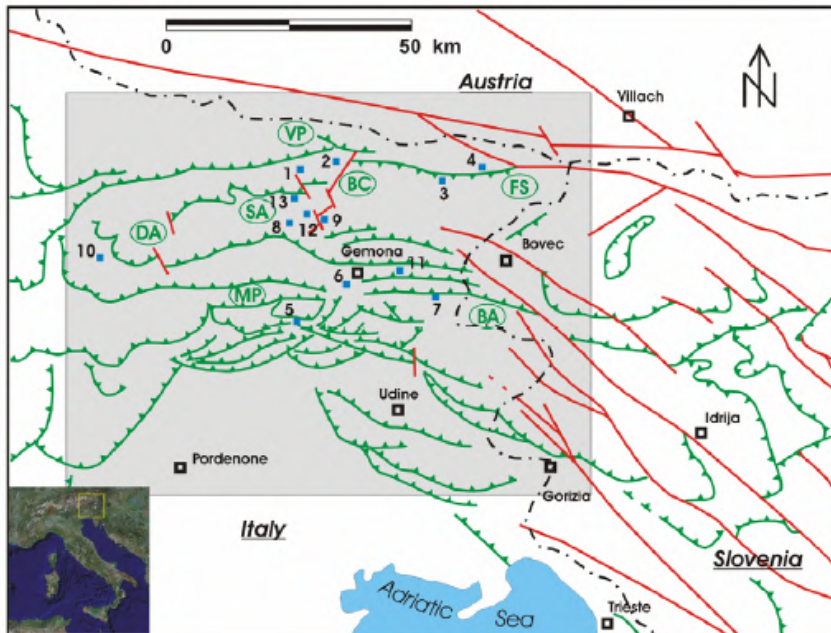
### 2-L'area di studio

L'area di studio comprende la Alpi e Prealpi Carniche e Giulie, nel Sudalpino orientale della Regione Friuli Venezia Giulia, per quanto concerne lo studio di sorgenti di acque naturali associate alle tracce superficiali dei principali lineamenti strutturali. L'analisi del degassamento dal suolo ha compreso anche parte dell'Alta Pianura friulana (Figura 1).

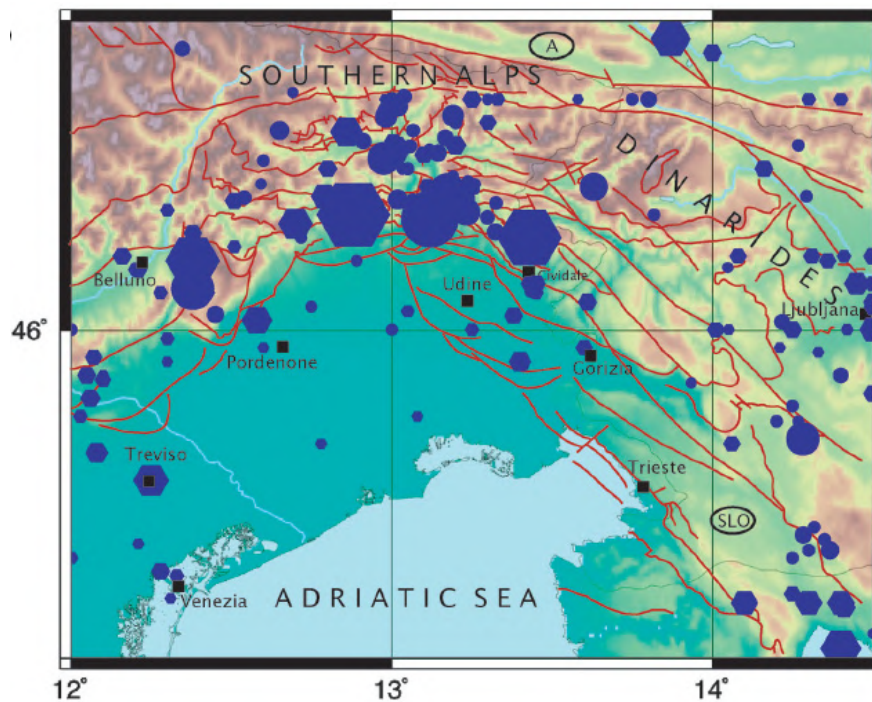
La catena delle Alpi e Prealpi Giulie è prevalentemente costituita da calcari, calcari dolomitici e sequenze evaporitiche. A questi, nella porzione più occidentale comprendente la Alpi e Prealpi Carniche, si aggiungono depositi terrigeni tipo flysch. La struttura orogena del settore orientale delle Alpi Meridionali è costituita prevalentemente da una serie di sovrascorrimenti con immersione generalmente verso nord. In particolare, nel corso della orogenesi Alpina (Neogene) nella Regione Friuli Venezia Giulia le strutture dinariche ad andamento circa NW-SE sono state riattivate dai fenomeni compressivi legati alla collisione tra le placche europea e africana, con lo sviluppo di lineamenti circa E-W e NE-SW costituiti da strutture embricate a vergenza prevalente S. Nel corso di questa fase compressiva le unità tettoniche sono state interessate da superfici di scollamento in prevalenza sui livelli evaporitici permiani e triassici e sulle unità di flysch paleocenico-eocenico, a formare strutture tipo "ramp-and-flat".

Le strutture orientate in prevalenza E-W sono frammentate da una serie di faglie trascorrenti sub-verticali orientate circa N-S.

È generalmente accettato che la sismicità nell'area di studio sia prevalentemente associata dal ruolo di tre unità litosferiche distinte, le microplacche di Tisza e Adria e la placca Euroasiatica, il cui moto relativo è alla base di una attività sismica intensa che nella Regione ha dato luogo anche a terremoti distruttivi (Figura 2).



*Fig. 1 – Area di studio: in rosso i principali lineamenti strutturali, in verde i sovrascorrimenti. L'area evidenziata in grigio comprende i siti di campionamento del degassamento dal suolo.*



*Fig. 2 – Localizzazione degli epicentri dei terremoti storici (precedenti al 1900, esagoni pieni) e recenti (posteriori al 1900, cerchi pieni). Le dimensioni dei simboli sono proporzionali alla magnitudo dell'evento.*

### 3-II degassamento a scala regionale

I dati dei gas dal suolo indicano il significativo degassamento di CO<sub>2</sub> e radon a scala regionale. Per quanto riguarda CO<sub>2</sub>, il tasso di degassamento mostra dei massimi distinti nel settore dell'Alta Pianura friulana-zona pedemontana, in particolare nell'area compresa tra Udine e Tarcento. Incrementi del tasso di degassamento sono anche osservati nel nord della regione, con emissioni 1-2 ordini di grandezza superiori ai tenori atmosferici (Figura 3).

Escludendo la componente atmosferica, viene proposta una origine inorganica della CO<sub>2</sub> da processi crostali legati a tettonica attiva per reazioni termomeccaniche dei minerali di calcite che costituiscono le litologie carbonatiche. L'emissione di radon dal suolo mostra una distribuzione che si correla solo in parte con il degassamento di CO<sub>2</sub> (Figura 4).

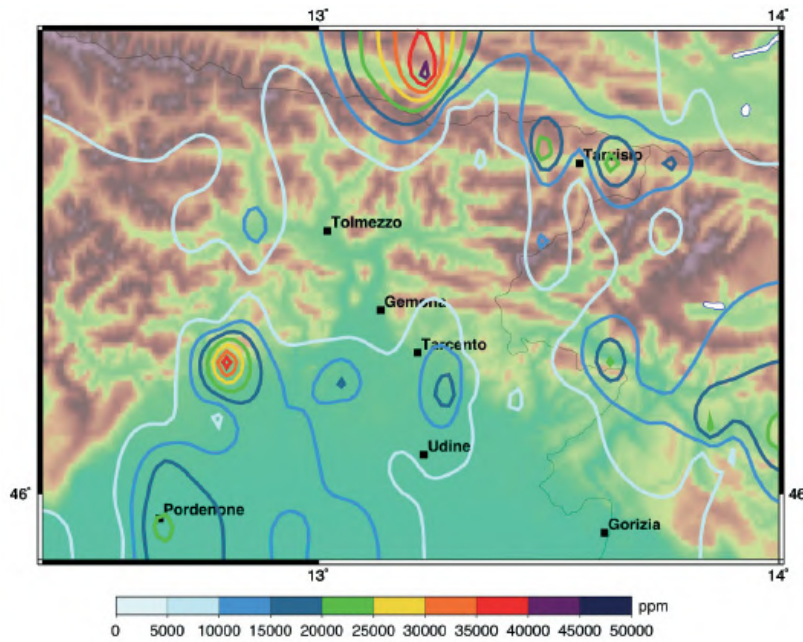


Fig. 3 – Andamento del degassamento del CO<sub>2</sub> dal suolo a scala regionale.

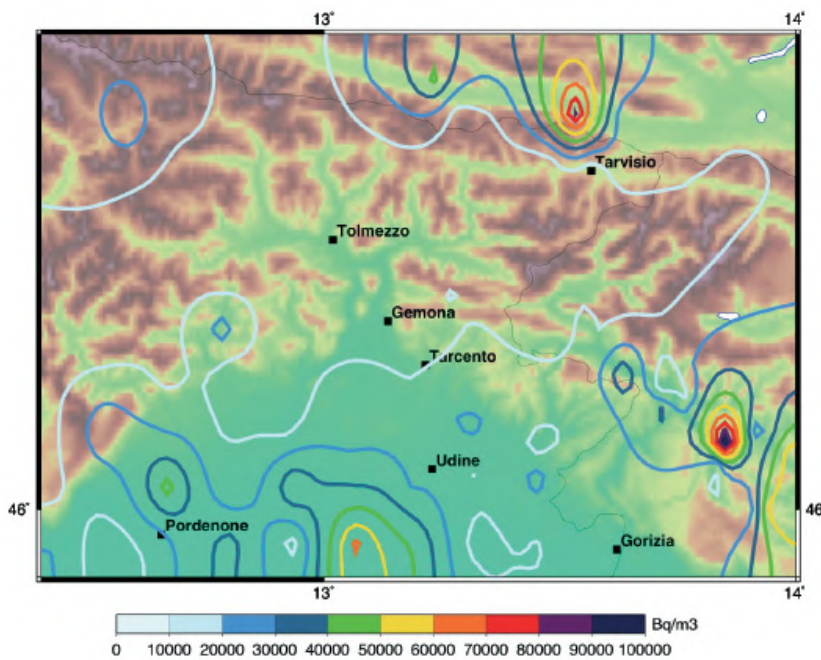


Fig. 4 – Andamento del degassamento di Rn dal suolo a scala regionale.

#### 4-Transienti geochimici e deformazione

L'analisi del chimismo degli ioni maggiori nelle acque di sorgenti disposte in corrispondenza delle tracce di lineamenti strutturali (in aggiunta allo studio dei gas disciolti ed isotopici per la definizione delle caratteristiche degli acquiferi ed aree di ricarica) ha evidenziato in alcune delle emergenze *spike* di concentrazione del contenuto in radon e ione cloruro (Figura 5).

L'analisi statistica dell'intero set di dati analitici nelle serie temporali ha evidenziato che tali variazioni di concentrazione in cloruro e l'incremento della attività radon sono attribuiti ad eventi casuali, e differenza delle variazioni di altri parametri chimici e chimico-fisici attribuibili a processi ricorrenti dovuti ad esempio a fattori stagionali. L'incremento in radon e cloruro è stato quindi tentativamente associato ad eventi di deformazione.

La deformazione ad un sito in funzione del tempo è stata calcolata attraverso i parametri della relazione Gutenberg-Richter (G-R) ottenendo l'intervallo di ricorrenza delle diverse magnitudo e da queste l'accumulo di deformazione in corrispondenza degli epicentri a scala regionale.

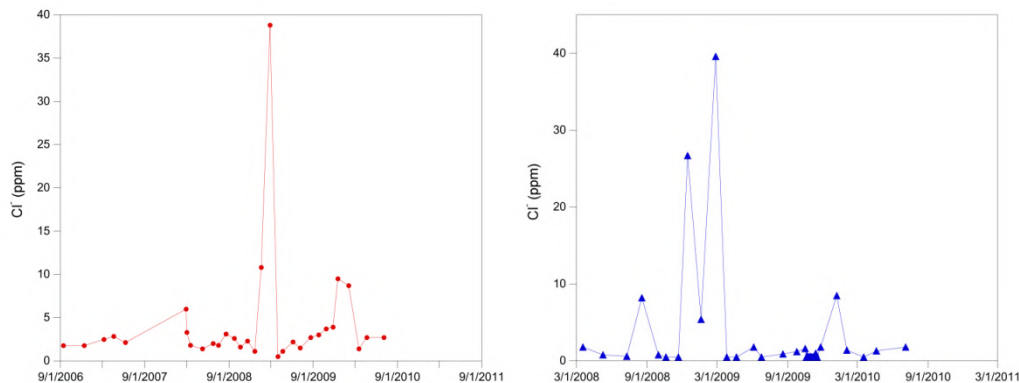


Fig. 5 – Andamento della concentrazione dello ione cloruro nel tempo, in due sorgenti ad esempio

La riduzione della deformazione dagli epicentri ad un sito di interesse è ottenuta dalla relazione:

$$\dot{\epsilon}_{xy} = \frac{ds(y)}{2dy} = \frac{v}{2\pi W \left[ 1 + (y/W)^2 \right]}$$

dove  $y$  è la distanza dall'epicentro e  $W$  la profondità alla quale si estende la faglia.

L'andamento della deformazione calcolato per i siti corrispondenti pare in relazione con gli incrementi di concentrazione di ione cloruro, e in una certa misura con l'attività radon (Figura 5).

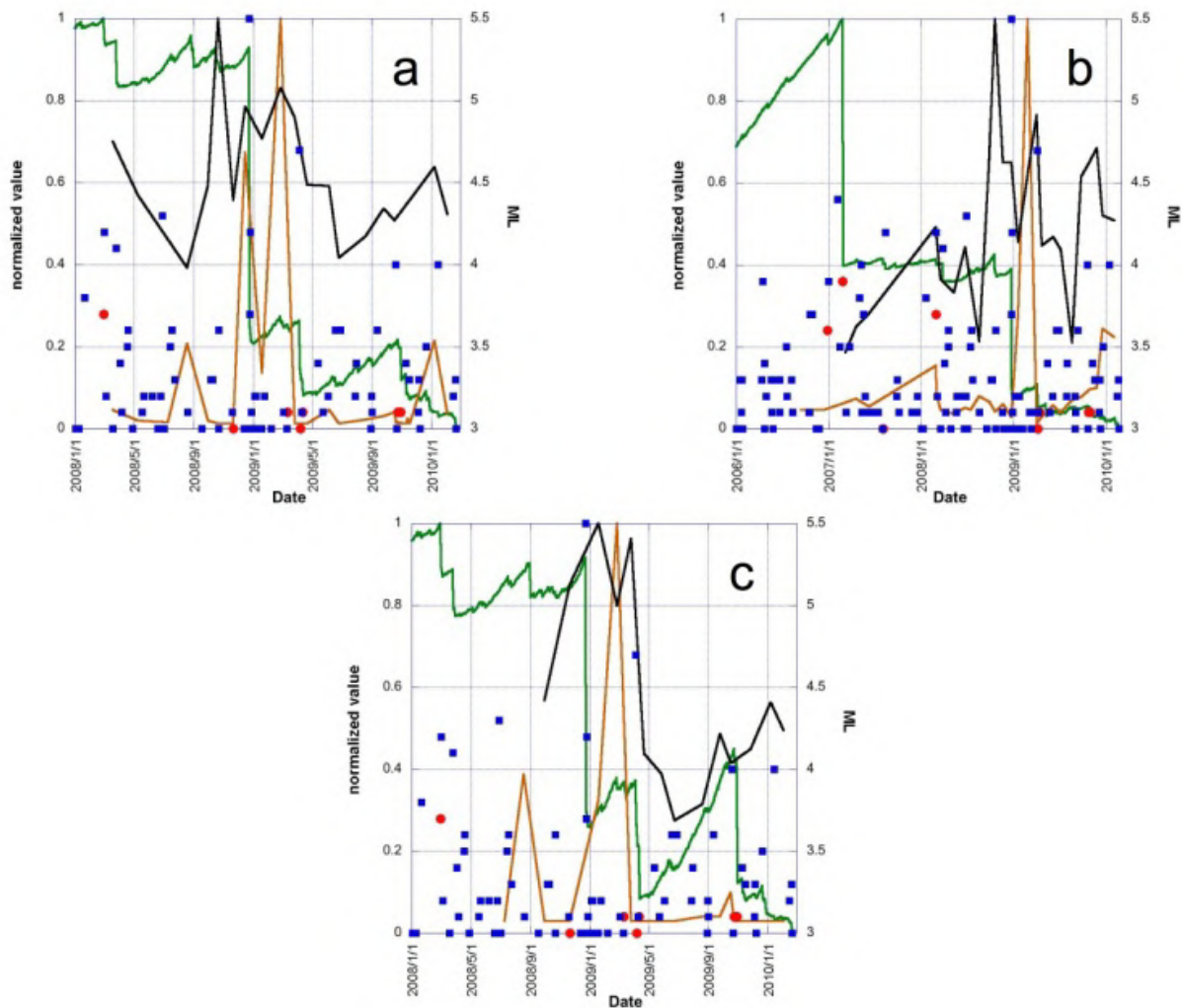
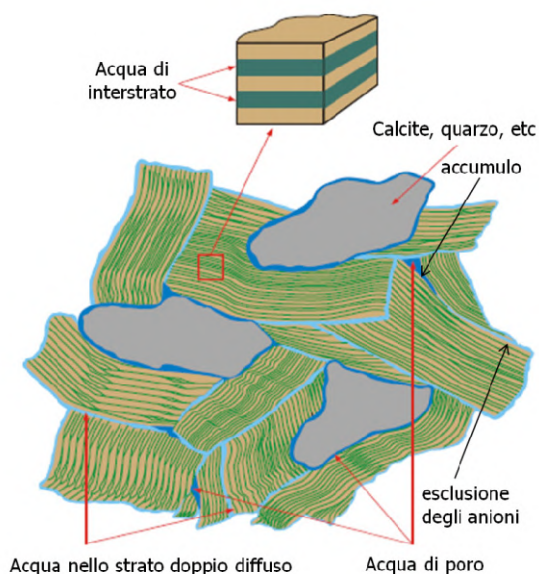


Fig. 5 – Contenuto in ione cloruro (linea gialla) e attività radon (linea nera) per alcune delle emergenze selezionate e storia dell'accumulo della deformazione (linea verde) calcolata per lo stesso sito. I punti rossi indicano eventi sismici con distanza dell'epicentro <math>< 30\text{ km}</math> dal sito in esame, quelli blu distanza > 30 km. I valori sulla scala delle ordinate sono normalizzati.



In particolare, gli incrementi osservati nella concentrazione di cloruro sono stati interpretati come evidenze di espulsione di acqua di poro dai livelli argillosi del flysch sottoposto a compattazione e deformazione, a partire dal ruolo della fase acquosa nei diversi compartimenti di minerali argillosi, come illustrato schematicamente nella Figura 6.

Fig. 6 – Natura dell'acqua nelle argille.

Nella ipotesi, durante la compattazione, lo ione cloruro viene escluso dall'acqua dello strato doppio diffuso e si concentra nell'acqua di poro. Il processo può essere quantificato in termini della teoria dello strato doppio diffuso (DDL) ed equilibrio di Donnan durante la compattazione di una sospensione argillosa.

La distribuzione del potenziale elettrico nel DDL è funzione della distanza dalla superficie

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = 2\left(\frac{RT}{\varepsilon}\right)m_{i,\infty}\left[\exp\left(-\frac{F\psi}{RT}\right) + \exp\left(-\frac{F\psi}{RT}\right) - 2\right] \quad 1$$

La concentrazione  $m$  (attività) un dato ione nel campo elettrico è data dalla relazione di Boltzmann

$$\frac{m_{Cl,x_0}}{m_{Cl,x_1}} = \exp\left(\frac{-z_i F \psi_a}{RT}\right) / \exp\left(\frac{-z_i F \psi_b}{RT}\right) \quad 2$$

La (1) è stata integrata e la concentrazione di cloruro calcolata in funzione di  $x$  tramite la (2). Lo spessore del DDL è stato calcolato sulla base della forza ionica della soluzione. È stata usata la CEC di illite (0.45 meq/g) e montmorillonite (0.93 meq/g). La concentrazione di cloruro nell'acqua espulsa (3) è ottenuta in funzione del volume a partire da una concentrazione iniziale di circa  $2 \times 10^{-5}$  mol/l, come ottenuto dalla (1) e (2) per un film di acqua con lo spessore corrispondente alla sovrapposizione del DL

$$m_{Cl} = \frac{fV_0x_0}{dV} \left[ \left(\frac{V}{V_0}\right)^f e^y - \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-f} e^{-y} \right] \quad 3$$

Il modello simula in maniera soddisfacente il repentino incremento nella concentrazione di cloruro a seguito di una compattazione dei pori mediamente intorno al 90% del volume iniziale. Tuttavia, ulteriori elaborazioni sono necessarie per costringere meglio il modello.

## 5-Conclusioni

Il monitoraggio geochimico di fluidi in aree di tettonica attiva è uno strumento importante associato all'andamento della deformazione di settori cristallini. L'osservazione di transienti deve essere interpretata nel contesto di modelli quantitativi, all'interno di uno studio multidisciplinare.

## **Geochimica dei fluidi vulcanici e idrotermali: origine delle componenti organiche e loro impatto ambientale**

Capecchiacci Francesco

*CNR-IGG Istituto di Geoscienze e Georisorse, Via La Pira, 4, 50121 Firenze.*

Le manifestazioni naturali in sistemi vulcanici attivi o quiescenti e termali rappresentano dei laboratori naturali per lo studio dei processi chimico-fisici che controllano la distribuzione ed il comportamento delle specie chimiche in fase gassosa e liquida. La composizione chimica dei gas vulcanici e idrotermali è generalmente costituita da H<sub>2</sub>O (vapore), CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> (gas tipicamente magmatico), H<sub>2</sub>S, N, Ar, CH<sub>4</sub>, CO, HCl, HF (Sigurdsson et al. 2000), a cui si associano, in qualità di elementi in tracce, composti atmosferici (e.g. e metalli e metalloidi come Pb, Cd, Pd, Hg, Tl, As ecc. (Krauskopf, 1957; Cheynet et al., 2000). Oltre a queste specie, questi fluidi naturali sono caratterizzati da significative concentrazioni di Composti Organici Volatili (COV) o VOC: Volatile Organic Compound. La chimica organica ha tradizionalmente caratterizzato altri settori scientifici, in primis l'industria petrolifera e farmaceutica, mentre quella alimentare è attualmente orientata al monitoraggio degli inquinanti organici nei prodotti destinati al consumo umano e nell'ambiente. Tuttavia, da qualche decennio, la *Geochimica Organica* ha acquisito importanza anche in vulcanologia e geotermia.

La presenza di composti organici nelle emissioni idrotermali e vulcaniche è stata evidenziata da diversi studi sulla geochimica dei fluidi naturali (Gunter, 1978; Des Marais, et al., 1981; Hunt, 1984; Mango 2000; Taran, and Giggenbach, 2003; Tassi, 2004). Tali indagini hanno suggerito che i COV dominanti sono metano (CH<sub>4</sub>), alcani e benzene, e subordinariamente composti alchenici, aromatici pesanti e solfo-cloro-sostituiti (e.g. Taran & Giggenbach, 2003; Capaccioni et al., 2004; Schwandner et al., 2004). Di particolare interesse sono gli studi sui COV per fini di monitoraggio e sorveglianza vulcanica (Capaccioni & Mangani, 2001; Tassi et al., 2005a) nonché quelli riguardanti la loro possibile applicazione come geoindicatori (e.g. Capaccioni et al., 1993, 2005; Domalski & Hearing, 1993; Giggenbach, 1997; Darling, 1998; Taran & Giggenbach 2003; Tassi et al., 2005b). Nonostante molti risultati incoraggianti, la composizione della frazione organica di fluidi in ambiente idrotermale e vulcanico viene raramente determinata, di conseguenza, la sistematica ed il comportamento dei COV in tali sistemi naturali non possono essere appropriatamente considerati. Inoltre se si escludono alcani leggeri e alcheni, la letteratura lamenta la quasi assoluta mancanza di studi geochimici specifici relativi a composti più pesanti come ad esempio aromatici, eterociclici, alogenati, S-sostituiti e O-sostituiti. Con il presente lavoro, rappresentato in toto nell'ambito di un Dottorato di Ricerca, abbiamo voluto approfondire, attraverso un approccio empirico, lo studio di queste specie, per meglio definire speciazione, origine, e comportamento in ambiente vulcanico e termale, in funzione delle diverse condizioni di pressione, temperatura e redox. A questo scopo, con un importante sforzo logistico, abbiamo campionato il maggior numero possibile di sistemi in Italia ed all'estero, al fine di creare un data-base composizionale per i COV che fosse rappresentativo dei diversi ambienti e contesti geodinamici. Lo studio della frazione organica contenuta nel gas, da associare alla geochimica inorganica e a quella isotopica, può sicuramente fornire un potente strumento per la comprensione dell'origine delle componenti che caratterizzano i fluidi provenienti da sistemi naturali.

Nonostante le concentrazioni dei composti organici volatili (COV) in emissioni naturali siano relativamente basse rispetto ai costituenti principali, sistemi caratterizzati da elevata attività emissiva, quali gli ambienti geotermici e di vulcanismo attivo e quiescente, possono contribuire in modo rilevante all'immissione di tali specie in atmosfera.

Tale aspetto è di particolare rilievo soprattutto in considerazione del fatto che i COV hanno un notevole impatto sulla salute umana e l'ambiente, almeno su scala locale, vista la riconosciuta pericolosità di molti di questi (HSDB). Studiare la distribuzione in aria dei COV in aree limitrofe a manifestazioni naturali rappresenta un'interessante applicazione dei nostri studi e ha costituito il secondo filone di questa tesi, che ha portato alla messa a punto di tecniche di campionamento e analisi per la qualità dell'aria che permettessero di effettuare valutazioni di tipo ambientale. Il progetto intrapreso è stato dunque sviluppato seguendo due direttrici parallele:

- 1) Studio geochimico dei composti organici in relazione ai processi che ne regolano il comportamento sotto il controllo di differenti condizioni chimico-fisiche
- 2) Indagini ambientali relative alle tipologie di COV immesse in atmosfera in aree limitrofe a sistemi vulcanici ed idrotermali.

Il Dottorato s'inquadra all'interno delle ricerche che il gruppo di Geochimica dei Fluidi del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Firenze ha sviluppato negli ultimi anni e che hanno portato ad incoraggianti risultati preliminari. Tali studi hanno permesso l'utilizzo di taluni composti organici gassosi in qualità di ge indicatori per serbatoi geotermici (Capaccioni et al., 1995; Tassi et al., 2003, 2004, 2005a; 2005b; 2007). L'organizzazione del lavoro è stata suddivisa in tre momenti principali:

*i) Campionamento:* messa a punto ed utilizzo di metodologie per il prelievo di gas al fine di determinare il contenuto in composti organici sia da emissioni puntuali di vario tipo (fumarole, pozze gorgoglianti) che in aria. Il metodo utilizzato ha previsto la combinazione di tecniche specifiche attraverso le quali si ottengono da sorgenti di diversa natura dati comparabili.

*ii) Fase Analitica:* definizione di un protocollo analitico specifico per l'analisi qualitativa di composti organici in fluidi endogeni e in atmosfera, per il quale si è sviluppato l'utilizzo di tecniche gas-massa (GC-MS).

*iii) Fase interpretativa:* l'utilizzo dei composti organici rilevati nei fluidi prodotti dai sistemi indagati ci ha permesso di investigare la natura dei processi all'origine dei fluidi naturali fornendo un quadro d'insieme delle caratteristiche composizionali che possono contraddistinguere i diversi sistemi naturali in relazione alla frazione organica contenuta nel gas, da affiancare a quelle che sono le ben più studiate in letteratura caratteristiche della frazione inorganica. La caratterizzazione di questo tipo è stato lo spunto per indirizzare gli sforzi verso studi più di dettaglio, rivolti a specifici composti o famiglie di composti. In ultimo, l'elevata importanza ambientale di molte delle specie di COV prodotte in sistemi idrotermali e vulcanici, ci ha indotto ad effettuare indagini sull'impatto che emissioni gassose naturali possono comportare nelle aree limitrofe.

## Bibliografia

Taran Y. A. & Giggenbach W.F., 2003: *Geochemistry of light Hydrocarbons in Subduction-Related Volcanic and Hydrothermal Fluids*. Society of Economic Geologist, 10, 61-74.

Capaccioni B., Y. Taran, F. Tassi, O. Vaselli, G. Mangani, J. L. Macias, 2004: *Source conditions and degradation processes of light hydrocarbons in volcanic gases: an example from El Chichòn volcano (Chiapas State, Mexico)*. Chemical Geology 206, 81– 96.

Schwandner, F. M., T. M. Seeward, A. P. Gize, P. A. Hall, V. J. Dietrich, 2004: *Diffuse emission of organic trace gases from the flank and crater of a quiescent active volcano (Vulcano, Aeolian Islands, Italy)*. J. Geophys. Res., 109, D04301, doi:10.1029/2003JD003890.

Capaccioni, B., F. Tassi, M. Maione, F. Mangani, O. Vaselli, 2005: *Organics In volcanic gases: A review on their distribution and applications to volcanic surveillance*. Eos Trans. AGU, 86(52), Fall Meet. Suppl., Abstract B23D-03.

- Capaccioni, B. & Mangani, F., 2001: *Monitoring of active but quiescent volcanoes using light hydrocarbon distribution in volcanic gases: the results of 4 years of discontinuous monitoring in the Campi Flegrei (Italy)*. Earth Planet. Sci. Letters 188, 543– 555.
- Capaccioni, B., Martini, M., Mangani, F., Giannini, L., Nappi, G., Prati, F., 1993: *Light hydrocarbons in gas-emissions from volcanic areas and geothermal fields*. Geochem. J. 27, 7 – 17.
- Taran Yuri A. & Giggenbach Werner F., 2003: *Geochemistry of light Hydrocarbons in Subduction-Related Volcanic and Hydrothermal Fluids*. Society of Economic Geologist, 10, 61-74.
- Darling, W.G., 1998: *Hydrothermal hydrocarbon gases: 1. Genesis and geothermometry*. Appl. Geochem. 13, 815– 824.
- Domalski, E.S., Hearing, E.D., 1993: *Estimation of the thermodynamic properties of C–H–N–O–S–halogen compounds at 298.15 K*. J. Phys. Chem. Ref. Data 22, 805– 1159.
- Solomons T. W. G., 1993: "Chimica organica" (2<sup>a</sup> ed. italiana a cura di Domenico Misiti e Giancarlo Ortaggi), Zanichelli, da pagina 52. ISBN 88-08-09414-6
- Tassi, F., C. Martinez, O. Vaselli, B. Capaccioni, J. Viramonte, 2005a: *The light hydrocarbons as new geoindicators of equilibrium temperatures and redox conditions of geothermal fields: Evidence from El Tatio (northern Chile)*. Appl. Geochem., 20, 2049-2062.
- Tassi, F., O. Vaselli, B. Capaccioni, C. Giolito, E. Duarte, E. Fernandez, A. Minissale, G. Magro, 2005b: *The hydrothermal-volcanic system of Rincon de la Vieja volcano (Costa Rica): A combined (inorganic and organic) geochemical approach to understanding the origin of the fluid discharges and its possible application to volcanic surveillance*. J. Volcanol. Geotherm. Res., 148, 315-333.
- Tassi, F., O. Vaselli, B. Capaccioni, G. Montegrossi, F. Barahona and A. Caprai, 2007: *Scrubbing process and chemical equilibria controlling the composition of light hydrocarbons in natural gas discharges: An example from the geothermal fields of El Salvador*. Geochem. Geophys. Geosys., 8, Q05008, doi:10.1029/2006GC001487.
- Capaccioni, B., M. Martini, F. Mangani, 1995: *Light hydrocarbons in hydrothermal and magmatic fumaroles: hints of catalytic and thermal reactions*. Bull. Volcanol., 56, 593-600.
- Tassi, F., O. Vaselli, B. Capaccioni, J. L. Macias, A. Nencetti, G. Montegrossi, G. Magro, 2003: *Chemical composition of fumarolic gases and spring discharges from El Chichón volcano, Mexico: causes and implications of the changes detected over the period 1998-2000*. J. Volcanol. Geotherm. Res., 123, 105-121.
- Krauskopf K.B, 1957: *The heavy metal content of magmatic vapor at 600 °C*. Econ. Geol., 52, 768-804.
- Cheyne B, Dall'Aglio M, Garavelli, Grasso M,F, Vurro F, 2000: *Trace elements from fumaroles at Vulcano Island (Italy): rates of transport and a thermochemical model*. J. Volcanol. Geotherm. Res., 95, 273-283.
- Gunter, B. D., 1978: *C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> hydrocarbons in hydrothermal gases*. Geochim. Cosmochim. Acta, 42, 137-139.
- Hunt, J. M., 1984: *Generation and migration of light hydrocarbons*. Science, 226, 1265-1270.
- Mango, F. D., 2000: *The origin of light hydrocarbons*. Geochim. Cosmochim. Acta, 64, 1265-1277.
- Sigurdsson H., Houghton B., McNutt S.R., Rymer H., Stix J., 2000: *Encyclopedia of volcanoes*. Academic press 2000, pp 1417, San Diego CA USA.
- Des Marais, D. J., J. H. Donchin, A. H. Truesdell and N. L. Nehring, 1981: *Molecular carbon isotopic evidence for the origin of geothermal hydrocarbons*. Nature, 292, 826-828.
- HSDB: *Hazardous Substances Data Bank*, sito web: <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>



## **Geochimica dei composti organici volatili per il monitoraggio di sistemi vulcanici e di aree ad elevato impatto antropico**

Franco Tassi

*Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Firenze, Via La Pira, 4, 50121, Firenze*

Studi geochimici sull'origine ed il comportamento dei composti organici volatili in fluidi di ambiente vulcanico ed idrotermale (e.g., Capaccioni et alii, 1995; Darling, 1998; Jordan et alii, 2000; Tassi et alii, 2010) hanno evidenziato la presenza di significative concentrazioni di un elevato numero di differenti composti organici volatili, comunemente ritenuti esclusivo prodotto di processi diagenetici in ambiente sedimentario (e.g., Hunt, 1984, Galimov, 1988). La comprensione dei meccanismi che controllano i processi genetici di questi composti in relazioni al variare delle condizioni chimico-fisiche dell'ambiente di formazione costituisce un importante obiettivo per lo studio dei sistemi vulcanici attivi e per indagini riguardanti l'impatto dell'immissione in atmosfera di gas organici che sono noti che il loro forte impatto su ecosistema terrestre e salute (e.g., Kuran & Sojak 1996). Esperimenti di laboratorio (e.g., McCollom & Seewald, 2007; Taran et alii, 2010) hanno dimostrato che a temperature superiori a 200 °C ed in presenza di catalizzatori metallici, gli idrocarburi leggeri possono essere generati da processi abiogenici, ovvero attraverso meccanismi di reazione tra specie inorganiche, quali la reazione Fischer-Tropsch. La formazione abiogenica di idrocarburi, in aggiunta ai processi termogenetici su materiale organico pre-esistente (e.g., Mango, 2000) è stata ipotizzata anche per ambienti naturali, quali i sistemi magmatico-idrotermali, tipicamente caratterizzati da favorevoli condizioni chimico-fisiche (e.g., Fiebig et alii, 2007, 2009). Il possibile verificarsi di reazioni d'equilibrio all'origine di idrocarburi leggeri ha suggerito l'utilizzo di tali specie chimiche quali geoindicatori di condizioni chimico-fisiche, in particolare temperatura e stato redox, che regolano la composizione dei fluidi di serbatoi vulcanici e geotermici profondi (Seewald 1994; Capaccioni et alii, 2004; Tassi et alii, 2005, 2007, 2009). Sulla base di tali incoraggianti risultati, sono stati recentemente sviluppati e proposti protocolli di campionamento ed analitici volti a produrre un ampio set di dati sulla composizione della frazione organica, estesa ad un maggior numero di differenti specie chimiche, in fluidi da emissioni naturali ed antropiche (Tassi et alii, 2009, 2012a). Il miglioramento dell'approccio analitico ha evidenziato in fluidi di origine vulcanica la presenza di composti organici fluoro- e cloro-sostituiti (CFC), già comunemente rilevati in plume vulcanici (e.g., Leifer et al., 1981) ed in emissioni fumaroliche (e.g., Isidorov et al., 1990) ma ritenuti di esclusiva origine antropica (Frische et alii, 2006; Jordan, 2003), in concentrazioni significativamente superiori al background atmosferico, indicando che specie gassose possano in realtà essere ascrivibili a processi genetici naturali (Schwandner et alii, 2004; Tassi et alii, 2012b). Simili risultati sono stati ottenuti su composti organici ossigeno-sostituiti (furani) (Tassi et alii, 2011), possibili precursori della formazioni di diossine. Tali risultati rinforzano l'interesse che rivestono i composti organici volatili nell'ambito di studi sulla qualità dell'aria, per la prospezione delle risorse geotermiche e per il monitoraggio di sistemi vulcanici attivi, oltre a suggeriscono una rivalutazione critica del ciclo globale dei principali contaminanti organici nell'ottica di una più corretta valutazione del loro impatto ambientale.

### Bibliografia

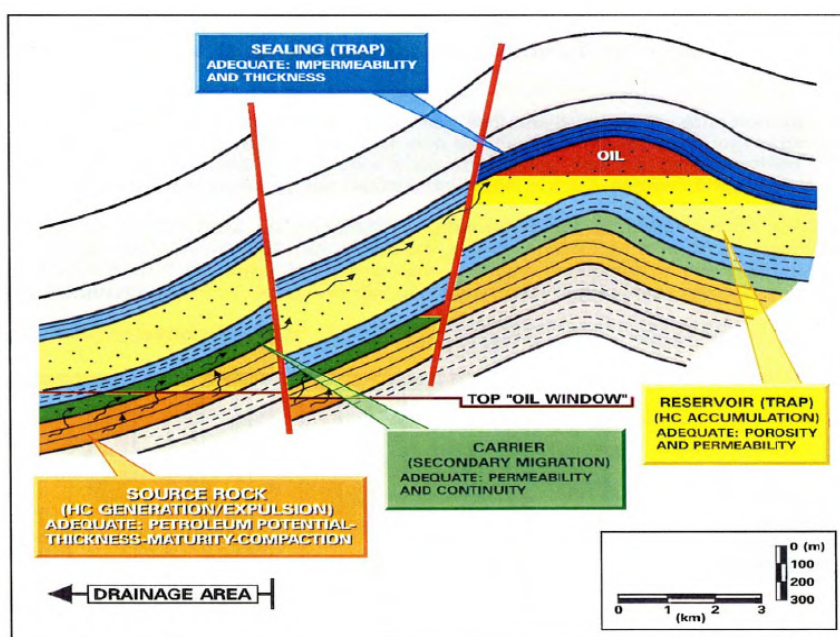
Capaccioni, B., Martini, M., Mangani, F., 1995. Light hydrocarbons in hydrothermal and magmatic fumaroles: hints of catalytic and thermal reactions. *Bull. Volcanol.* 56, 593-600.

- Capaccioni, B., Taran, Y., Tassi, F., Vaselli, O., Mangani F., Macias, J.L., 2004. Source conditions and degradation processes of light hydrocarbons in volcanic gases: An example from the Chichon Volcano (Chiapas State, Mexico). *Chem. Geol.* 206, 81-96.
- Darling, W.G., 1998. Hydrothermal hydrocarbons gases: 1. Genesis and geothermometry. *Appl. Geochem.* 13, 815-824.
- Fiebig, J., Woodland, A.B., Spangenberg, J., Oschmann, W., 2007. Natural evidence for rapid abiogenic hydrothermal generation of CH<sub>4</sub>. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 3028-3039.
- Fiebig, J., Woodland, A., D'Alessandro, W., Puttmann, W., 2009. Excess methane in continental hydrothermal emissions is abiogenic. *Geology* 37, 495-498.
- Frische, M., Garofalo, K., Hansteen, T.H., Borchers, R., Harnisch J., 2006. The origin of stable halogenated compounds in volcanic gases. *Environ. Sci. Poll. Res.* 13(6), 406-413.
- Galimov E.M, 1988. Sources and mechanisms of formation of gaseous hydrocarbons in sedimentary rocks. *Chem. Geol.* 71, 77-95.
- Hunt J.M, 1984. Generation and Migration of Light Hydrocarbons. *Science* 226, 1265-1270.
- Isidorov, V.A., Zenkevich, I.G., Ioffe, B.G., 1990. Volatile organic compounds in solfataric gases. *J. Atmosph. Chem.* 10, 329-340.
- Jordan, A., 2003. Volcanic formation of halogenated organic compounds. In: *The Handbook of Environmental Chemistry*, G.W. Gribble (Ed.), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, pp. 121-139.
- Kuran, P., Sojak, J., 1996. Environmental analysis of volatile organic compounds in water sediment by gas chromatography. *J. Chromatogr. A* 733, 119-141.
- Leifer R., Sommers K., Guggenheim S.F., 1981. Atmospheric trace gas measurements with a new clean air sampling system. *Geophys. Res. Lett.* 8(10), 1,079-1,081.
- McCollom, T.M., Seewald, J.S., 2007. Abiotic synthesis of organic compounds in deep-sea hydrothermal environments. *Chem. Rev.* 107, 382-401.
- Seewald, J.S., 1994. Evidence for metastable equilibrium between hydrocarbons under hydrothermal conditions. *Nature* 370, 285-287.
- Schwandner, F.M., Seward, T.M., Gize, A.P., Hall, P.A., Dietrich, V.J., 2004. Diffuse emission of organic trace gases from the flank and crater of a quiescent active volcano (Vulcano, Aeolian Islands, Italy). *J. Geophys. Res.* 109, D04301.
- Taran, Y.A., Kliger, G.A., Cienfuegos, E., Shuykin, A.N., 2010. Carbon and hydrogen isotopic compositions of products of open-system catalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub>: Implications for abiogenic hydrocarbons in Earth's crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 6112-6125.
- Tassi, F., Martinez, C., Vaselli, O., Capaccioni B., Viramonte, J., 2005. The light hydrocarbons as new geoindicators of equilibrium temperatures and redox conditions of geothermal fields: Evidence from El Tatio (northern Chile). *Appl. Geochem.* 20, 2049-2062.
- Tassi, F., Vaselli, O., Capaccioni, B., Montegrossi, G., Barahona F., Caprai, A., 2007. Scrubbing process and chemical equilibria controlling the composition of light hydrocarbons in natural gas discharges: An example from the geothermal fields of El Salvador. *Geochem. Geophys. Geosys.* 8, Q05008, doi:10.1029/2006GC001487.
- Tassi, F., Capaccioni, B., Capecchiacci, F., Vaselli, O., 2009. Non-methane Volatile Organic Compounds (VOCs) at El Chichón volcano (Chiapas, Mexico): Geochemical features, origin and behavior. *Geofis. Inter.* 48(1), 85-95.
- Tassi, F., Montegrossi, G., Capecchiacci, F., Vaselli, O., 2010. Origin and distribution of thiophenes and furans in gas discharges from active volcanoes and geothermal systems. *Int. J. Mol. Sci.* 11, 1434-1457.
- Tassi, F., Montegrossi, G., Capaccioni, B., Vaselli, O., 2010. Origin and distribution of thiophenes and furans in thermal fluid discharges from active volcanoes and geothermal systems. *Int. J. Mol. Sci.* 11, 1434-1457,
- Tassi, F., Capecchiacci, F., Buccianti, A., Vaselli, O., 2012a. Sampling and analytical procedures for the determination of VOCs released in air from natural and anthropogenic sources. *Applied Geochem.* 27, 115-123.
- Tassi, F., Capecchiacci, F., Cabassi, J., Calabrese, S., Vaselli, O., Rouwet, D., Pecoraino, G., Chiodini, G., 2012b. Geogenic and atmospheric sources for VOCs (Volatile Organic Compounds) in fumarolic emissions from Mt. Etna and Vulcano Island (Sicily, Italy). *J. Geophys. Res.* 117, D17305.

## La geochimica organica in una compagnia petrolifera: caratterizzazione delle rocce madri e degli idrocarburi

Angelo Riva  
ENI

Gli elevatissimi costi legati alla ricerca di nuovi giacimenti di idrocarburi, per rispondere al sempre crescente fabbisogno energetico mondiale, obbligano le Compagnie Petrolifere a fare tutto il possibile, nella fase esplorativa, per “aumentare la probabilità di successo” di nuove scoperte. Ogni “strumento” o “disciplina” scientifica che possa essere utilizzata in tal senso, viene pertanto impiegata allo scopo di fornire informazioni sulla presenza o meno del “Petroleum System”, ovvero sulla presenza o meno dei tre elementi fondamentali che sono alla base della scoperta petrolifera: la roccia madre, il carrier ed il serbatoio.

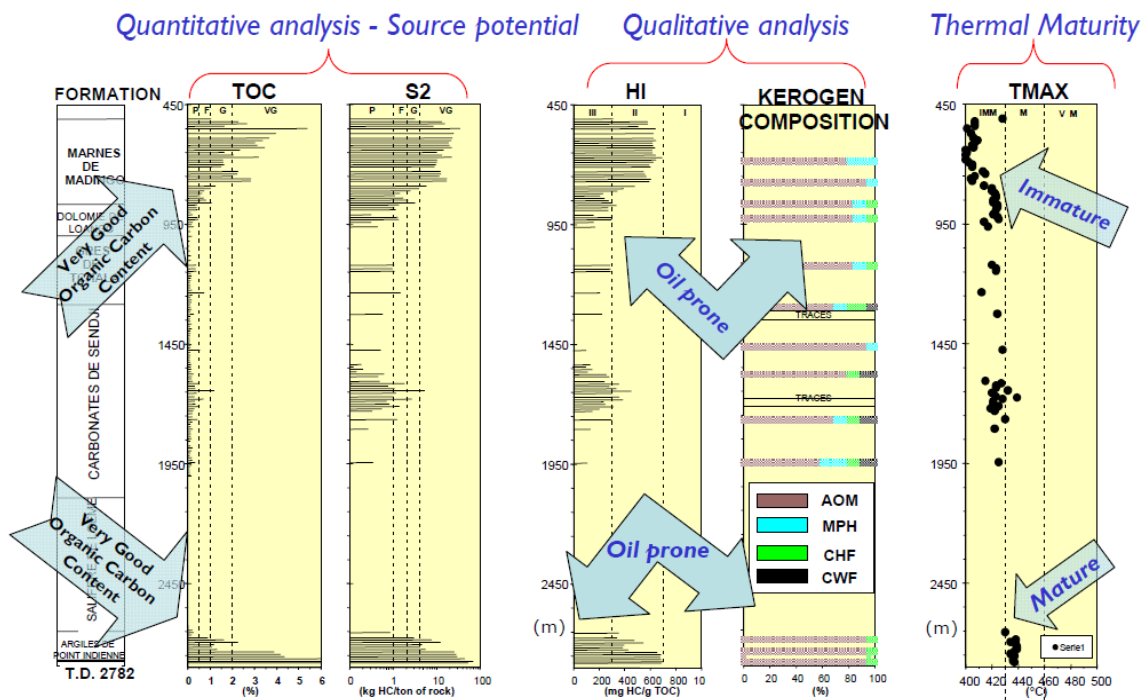


*"The Petroleum System is a dynamic petroleum generating and concentrating physicochemical system, functioning in a geologic space and time scale. A petroleum system requires the timely convergence of certain geologic elements and events essential to the formation of petroleum deposits (e.g., mature source rock, expulsion, secondary migration, accumulation, and retention)" (Nijhuis and Baak, 1990).*

La geochimica organica è, tra le diverse discipline che si incaricano della definizione del Petroleum System, quella che si preoccupa di fornire informazioni sulla presenza della Roccia Madre e sulle sue caratteristiche oltre che sull'origine e la maturità dell'idrocarburo scoperto (nel caso esistano analoghi a quello che si sta esplorando). Questo “pacchetto” di informazione contribuisce quindi al processo a cui si è accennato prima, ovvero: aumentare la probabilità di successo nella fase esplorativa mirata alla scoperta di nuovi giacimenti di idrocarburi.

Alla base del contributo che la Geochimica Organica fornisce nell'ambito della fase di una campagna esplorativa di una Oil Company, ci sono tecniche analitiche strumentali che vengono applicate a campioni di roccia (per la definizione delle rocce madri) e a campioni di olio (per estrapolare dalle caratteristiche dell'olio quelle della roccia madre dalla quale si è generato). Nel primo caso si parla di Source Rock Evaluation mentre nel secondo caso si parla di Oil Characterization.

Il classico output che viene da uno studio di Source Rock Evaluation è una serie di log geochimici che descrivono le sequenze sedimentarie attraversate dal pozzo in termini di presenza o meno di materia organica, qualità e maturità della stessa e capacità di generare idrocarburi. Un esempio di questi log è riportato nella figura di pagina 132.



Dalla figura è evidente la presenza di due principali rocce madri, entrambe ricche di materia organica (TOC), con elevato Potenziale Petrolifero (S2) ed ottima qualità della materia organica stessa (HI). Sfortunatamente, solo quella stratigraficamente più profonda è di fatto in fase di generazione mentre quella più superficiale è ancora “immatura”.

Parallelamente a questo tipo di approccio analitico, mirato a mettere in evidenza le caratteristiche di Roccia Madre di una o più formazioni attraversate dal pozzo, ci sono altri strumenti che qui, per ragioni di spazio, non è possibile mostrare e tra questi i più importanti sono: l'Analisi Ottica della Materia Organica e gli Studi di Cinetica Chimica sulla reattività della Materia Organica.

Nella tabella seguente sono riassunte le principali informazioni ottenute dall'integrazione dell'approccio chimico ed ottico alla caratterizzazione di una roccia madre, ovvero della materia organica in essa contenuta, ovvero del suo Kerogene.

### The main Kerogen types

Kerogen Type (according to IFP)	Principal biomass	Environment (general)	Original Hydrogen Index	Sulphur incorporation	Hydrocarbons generated and expelled (1)
<b>Type I</b>	algae, bacteria	tectonic non-marine basin	> 700	low	oils
<b>Type II</b>	marine algae, bacteria	marine	400-700	moderate	oils
<b>Type II S (sulphur rich)</b>	marine algae, bacteria	marine, carbonatic environment	400-700	high	oils
<b>Type III “H”</b>	spores, pollens, cuticles, resin, lignin, bacteria	fluvial-lacustrine, coastal plains	300-600	low	waxy oils
<b>Type III</b>	lignin	coastal plains, deltaic, turbiditic	50-250	low	gas and light oils (gas traces when HI < 100)
<b>Type IV</b>	lignin	coastal plains, deltaic	< 50	low	none

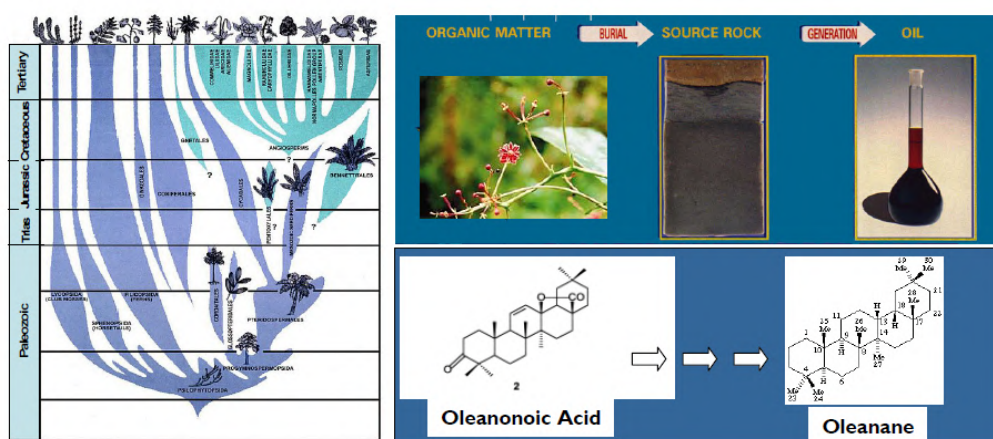
(1) Also depending by kerogen maturity level.

Il secondo importante obiettivo perseguito dai laboratori di Geochimica Organica di una Oil Company è quello della Caratterizzazione Molecolare di un olio o di un gas. L'idea alla base di queste caratterizzazioni è quella di ottenere informazioni, partendo dai prodotti (olio e gas), sulle rocce madri dalle quali sono stati generati. Ciò è molto utile particolarmente in quei casi dove la trivellazione non è stata in grado di raggiungere e campionare le potenziali rocce madri.

Le tecniche analitiche utilizzate nella caratterizzazione di oli e gas (principalmente oli data la loro complessità molecolare) sono la Cromatografia Liquida ad alte prestazioni (HPLC) e la Gas Cromatografia/Spettrometria di Massa (GC/MS). L'applicazione principe, tra le tecniche analitiche citate per la caratterizzazione di un greggio, è quella riguardante lo studio dei *biomarkers*, molecole contenute nell'olio ed in grado, una volta identificate, di fornire informazioni sul tipo di materia organica, l'ambiente di sedimentazione, la litologia e la maturità della roccia madre.

Un'idea della "filosofia" che sta alla base dello studio dei *biomarkers* mediante l'analisi GC/MS di un greggio, è schematizzata nella figura seguente, dove viene messa in correlazione una specie vegetale (le angiosperme), con il suo periodo geologico di maggior fioritura, con una specifica molecola chimica da essa derivabile in fase di subsidenza (l'acido oleanoico), con il *biomarker* da questa specie chimica generato e successivamente dissolto nel greggio.

### Source rock age by biomarker analysis



Since Angiosperms first became prominent in the late Cretaceous, the oil is originated by a Cretaceous or younger source rock.

Presence of oleanane in an oil sample indicates higher plant (Angiosperms) source material

Identificare quindi l'oleanano in un greggio viene interpretato come indicazione di una roccia madre Terziaria contenente materia organica anche di tipo continentale.

In conclusione, anche se lo spazio disponibile ha permesso solo una breve esplorazione delle potenzialità della Geochimica Organica di una Oil Company nel fornire supporto alla fase esplorativa di nuove aree, dovrebbe essere risultato evidente, dai pur pochi esempi presentati, che è possibile fare e dire molto per quanto riguarda il "destino" della materia organica contenuto nelle rocce sedimentarie, con particolare riguardo alla possibilità che le stesse possano poi generare idrocarburi, di un certo tipo (olio o gas) ed in una certa quantità, così da rendere "commerciale" o meno il risultato di un progetto esplorativo.

Edito dall'ENEA  
Servizio Comunicazione  
Lungotevere Thaon di Revel, 76 – 00196 Roma  
*www.enea.it*

Edizione del volume a cura di Giuliano Ghisu  
Copertina: Cristina Lanari

Stampa: Laboratorio Tecnografico - Centro Ricerche ENEA Frascati  
Finito di stampare nel mese di febbraio 2013



ISBN 978-88-8286-282-4