



UNIVERSITA' POLITECNICA DELLE MARCHE

FACOLTA' DI INGEGNERIA

Corso di Laurea triennale in **Ingegneria Civile e Ambientale**

Caratterizzazione chimico-fisica delle principali rocce costituenti la dorsale Umbro-Marchigiana

Chemical and physical characterisation of the main Umbria-Marche geological formations

Relatore: Chiar.mo

Prof. **Tazioli Alberto**

Tesi di Laurea di:

Massera Lorenzo

Correlatore:

Dott: **Fronzi Davide**

A.A. 2020 / 2021

SOMMARIO

Introduzione.....	1
--------------------------	----------

Capitolo 1

Stato dell'arte.....	5
1.1 Interazione acqua-roccia.....	5
1.1.1 Adsorbimento.....	5
1.1.2 Dissoluzione.....	6
1.1.3 Precipitazione.....	7
1.1.4 Comportamento dei minerali.....	7
1.2 Prove batch e column test.....	8
1.3 Studi sulle sorgenti del dominio umbro-marchigiano.....	9

Capitolo 2

Materiali e metodi.....	12
2.1 Inquadramento generale dell'area in studio.....	12
2.1.1 Inquadramento geografico.....	12
2.1.2 Inquadramento climatico.....	13
2.1.3 Inquadramento geo-litologico.....	15
2.2 Inquadramento litologico delle rocce campionate.....	17
2.3 Preparazione dei campioni per le prove batch.....	20
2.4 Prove batch.....	23
2.4.1 Prove batch statiche.....	24

2.4.2 Prove batch dinamiche 24 h come da normativa.....	25
2.4.3 Prove batch dinamiche a lunga durata.....	27
2.5 Materiali utilizzati e strumenti.....	27
2.6 Metodologia titolazione carbonati e bicarbonati.....	37
2.7 Analisi chimiche al cromatografo ionico.....	42
2.8 Dettaglio delle analisi eseguite.....	44

Capitolo 3

Risultati e discussione.....	46
3.1 Prova batch statica.....	46
3.1.1 Prova statica: diagramma di Piper.....	46
3.2 Prova batch dinamica modificata.....	48
3.2.1 Prova dinamica: andamento degli elementi minori.....	48
3.2.2 Prova dinamica: diagrammi di Schoeller modificati.....	54
3.2.3 Prova dinamica: andamento concentrazioni a fine prova.....	71
3.3 Prova batch dinamica effettuata su litologie acquifere.....	73
3.3.1 Prova dinamica sugli acquiferi: diagramma di Schoeller.....	73
3.4 Elementi che possono fungere da tracciante per alcune formazioni.....	76

Conclusioni.....	78
-------------------------	-----------

Bibliografia.....	81
--------------------------	-----------

Sitografia.....	83
------------------------	-----------

Introduzione

Il presente lavoro di tesi ha come oggetto di studio la caratterizzazione chimico-fisica delle rocce della dorsale carbonatica umbro marchigiana. Si tratta di una tesi sperimentale, che ha previsto una parte di lavoro in laboratorio.

La dorsale appenninica umbro marchigiana è presente nella parte interna delle regioni Marche, Umbria, Lazio e Abruzzo, ed è caratterizzata da una serie di formazioni geologiche di origine sedimentaria, depositatesi nel periodo tra il Giurassico e l'Eocene, nel bacino sedimentario cosiddetto "umbro-marchigiano".

Tale successione presenta alla base (formazione più antica) le Anidriti di Burano, evaporiti di origine triassica, su cui hanno incominciato a depositarsi i termini carbonatici della successione, a partire dal Calcare Massiccio (Hettangiano-Pliensbachiano Inferiore *p.p.*), sopra le quali sono instaurati tre distinti gruppi formazionali: quello giurassico-infracretacico, quello cretacico-paleogenico e quello neogenico-pleistocenico (Centamore & Deiana, 1986).

Il gruppo giurassico-infracretacico è quello in cui c'è la maggiore variabilità di formazioni in tutto il dominio umbro-marchigiano, poiché in quel periodo si instaurarono condizioni ambientali, causate dalla fase tettonica distensiva giurassica, diverse nel territorio tali appunto da differenziare la costituzione di nuove formazioni. Troviamo infatti in questo gruppo una differenziazione, a seconda dei sottobacini sedimentari di origine, in diverse tipologie di successioni, quali la successione completa (costituita da tutti i termini deposizionali dal Giurassico all'Eocene), la successione condensata, la successione lacunosa e la successione composta.

Litologicamente queste quattro successioni sono composte principalmente da calcari e calcari marnosi e solo nella successione completa e di conseguenza in quella composta (dato che è un mix delle altre) troviamo delle formazioni aventi caratteri prevalentemente marnosi.

Un maggiore assortimento di litologie lo troviamo nel gruppo cretacico paleogenico, dove si alternano due volte successioni calcaree (Maiolica e la maggior parte del complesso della Scaglia), con funzioni di acquifero, a successioni marnose, che fungono da acquiclude o acquitardo (Marne a Fucoidi e la sommità del complesso idrogeologico della Scaglia).

Chiude la stratigrafia umbro-marchigiana il gruppo neogenico-pleistocenico caratterizzato da un'elevata presenza di formazioni argillose, con intercalazioni calcaree rare nella formazione sommitale, lo Schlier ma un po' più frequenti nel Bisciario.

Nella maggior parte del territorio del dominio umbro-marchigino, però, sopra a queste formazioni si sono creati depositi più recenti, come ad esempio quello gessoso-solfifero, l'argilloso-sabbioso o semplicemente dei depositi di falda che hanno contribuito alla formazione di bacini minori.

Tale studio quindi, si inserisce in un contesto più ampio, che ha a che fare con lo studio della litologia dei principali complessi idrogeologici affioranti nelle aree di interesse regionale. Gli obiettivi particolari che si vogliono raggiungere con questo studio sono diversi; preme sottolineare come si tratti, nell'ambito di una tesi di laurea triennale, di un argomento nuovo sia come trattazione generale, sia come attività sperimentale e legame con gli aspetti pratici dell'idrogeologia.

L'obiettivo principale è quello di ricercare degli elementi chimici presenti all'interno delle rocce in forma minerale, che possano essere utilizzati come "traccianti" di una specifica formazione. Una sostanza o un elemento, per essere definito tracciante, deve avere valori di concentrazione ripetibili nel tempo e differenti per zone di ricarica diverse delle acque.

Ad oggi lo studio delle formazioni rocciose che ricaricano una determinata sorgente è limitato agli studi geologici dell'area. Si fanno sondaggi e si osservano le rocce affioranti nel luogo, poi tramite prove con traccianti chimici per capire sia la direzione che la velocità di deflusso delle acque, si cerca di ipotizzare con il minor errore possibile, quali siano le formazioni che ricaricano tale sorgente.

Se, invece, con questo studio si riuscissero a trovare queste sostanze traccianti ed ipotizzarne una relazione tra concentrazione degli ioni nella sorgente e concentrazioni rilevate durante le prove batch, la classificazione degli acquiferi di provenienza delle sorgenti sarebbe più semplice, efficace ed economica. Inoltre, i differenti risultati evidenziati da prove batch svolte in condizioni diverse, ad esempio in condizioni statiche o in condizioni dinamiche, possono darci indicazioni anche sulla velocità e sulle modalità di deflusso sotterraneo delle acque.

Poter determinare da quali acquiferi è ricaricata una sorgente non è di interesse esclusivamente geologico, anzi, forse l'aspetto più importante è quello di proteggere la sua

integrità chimico-fisica, consentendo l'utilizzo di quell'acqua per fini idropotabili. A tal proposito, "il D.Lgs. 152/2006 stabilisce che le Regioni, per conservare le caratteristiche qualitative delle acque destinate al consumo umano, individuino le aree di salvaguardia distinte in zone di tutela assoluta e zone di rispetto, nonché le zone di protezione, all'interno dei bacini imbriferi e delle aree di ricarica della falda" (<https://www.salute.gov.it/>).

Quindi, conoscere la zona di ricarica di una sorgente, potrebbe vincolare l'attività in determinate aree, facendole diventare zone di rispetto (sicuramente non zone di tutela assoluta, perché queste occupano un raggio di 10 metri dalla sorgente), determinando, ad esempio, una limitazione nell'uso di fertilizzanti chimici, impedendo l'apertura di cave o pozzi o disciplinando l'edilizia residenziale (<https://www.salute.gov.it/>).

Un altro obiettivo secondario dello studio, riguarda i potenziali impatti che avrebbe un aumento della frequenza delle piogge acide nel nostro territorio sulle concentrazioni degli elementi chimici nelle acque di falda.

Per provare a conseguire tali risultati era necessario avere a disposizione delle rocce rappresentanti la maggior parte delle formazioni della dorsale umbro-marchigiana e queste sono state prelevate presso Serra San Quirico, un comune nell'entroterra della provincia di Ancona. È stato scelto tale luogo poiché recentemente sono stati effettuati dei carotaggi profondi nella zona per poter progettare una nuova linea della ferrovia. Tuttavia, dopo che gli enti competenti hanno concluso i loro studi sulle carote estratte, che nel frattempo erano state stoccate presso la stazione ferroviaria del comune, erano rimaste a disposizione ancora metri e metri di carote composte dalla quasi totalità delle rocce della successione completa umbro-marchigiana. Quindi, per la facilità di reperimento del materiale e per l'assenza di contaminazioni biologiche in esso, dato che tutti i campioni provengono da una profondità maggiore di 20 metri, la scelta del luogo di prelievo delle rocce non poteva che ricadere in questo posto.

La struttura dell'elaborato è composta da 3 capitoli principali, oltre a introduzione e conclusioni; nel primo "stato dell'arte" vengono presentate le modalità con cui avviene il passaggio degli ioni tra le rocce e la soluzione circolante; quindi, si descrive nel dettaglio la mobilità geochimica in generale, poi la dissoluzione, la precipitazione e l'adsorbimento. Come ultima cosa vengono illustrati i risultati di letteratura sulle sorgenti degli acquiferi umbro-marchigiani, avendo un occhio di riguardo per gli ioni principali quali calcio, solfati, cloruri, sodio, potassio e magnesio. Nel secondo capitolo "materiali e metodi" sono presenti

gli inquadramenti dell'area di campionamento dei provini, sotto l'aspetto geografico, climatico e geo-litologico, soffermandosi sulla descrizione delle formazioni analizzate nello studio. In seguito vengono descritte le modalità di preparazione dei campioni di roccia per le prove batch, partendo dalle porzioni di carote prelevate a Serra San Quirico e arrivando ad avere un passante al setaccio da 0.25 mm. A questo punto sono state riportate tutte le metodologie di prova eseguite, iniziando dalle prove batch statiche, seguite da quelle dinamiche a 96 ore e poi le prove batch dinamiche per le litologie acquifere. A questo segue la descrizione di tutti gli strumenti utilizzati, che siano essi informatici, chimici o meccanici. Infine vengono spiegate le modalità di determinazione dei carbonati, dei bicarbonati e degli ioni presenti nelle soluzioni estraenti a fine prova. Nell'ultimo capitolo "risultati e discussione" vengono analizzati, graficati, confrontati e commentati i risultati delle analisi al capitolo precedente. Nella prima parte si fa un confronto sulla caratterizzazione chimica delle acque sottoposte alla prova statica attraverso il diagramma di Piper. Poi si descrivono i risultati delle prove batch dinamiche da 96 ore, prima attraverso dei grafici che mettono in relazione la concentrazione degli elementi minori per ogni singola formazione, poi attraverso un diagramma di "Schoeller modificato" per ogni tipologia di roccia e in ultimo attraverso un confronto tra tutte le formazioni graficando le concentrazioni degli ioni più rappresentativi, per i campioni prelevati dopo 96 ore di prova batch dinamica. L'ultima sezione del capitolo è dedicata al commento dei risultati della prova batch dinamica sulle litologie acquifere, visualizzati attraverso un grafico di Schoeller, questa volta completo.

Capitolo 1

Stato dell'arte

1.1 – Interazione acqua-roccia

L'interazione tra acqua e roccia, più comunemente chiamata in ambito scientifico *water-rock interaction* (Arehart & Hulston, 1998), è l'insieme di tutti i processi, sia chimici che fisici, che provocano il trasferimento di ioni dalla fase solida alla fase liquida, di cui i principali sono l'adsorbimento, la dissoluzione e la precipitazione.

Preliminarmente all'analisi di questi processi, però, bisogna definire la mobilità geochimica degli elementi.

Il termine mobilità geochimica vuole indicare la tendenza, e quindi la facilità, con la quale un determinato elemento viene mobilizzato e disperso a partire dalle matrici solide (minerali, roccia) nelle quali esso è inizialmente contenuto (Sayyed, 2014). Nel nostro caso specifico questo trasferimento avviene in una soluzione acquosa, quindi la definizione può essere così trasformata: la mobilità geochimica misura la tendenza di ciascun elemento di passare in fase acquosa e di permanervi come specie stabile in soluzione. Possiamo quindi dividere gli elementi in due gruppi, quelli mobili e quelli immobili, di cui tra i mobili quelli che entrano in soluzione con più facilità sono: Ca, Na, P, K, Sr, Ba, Rb, Mg e S (Middelburg *et alii*, 1988).

La mobilità dipende sostanzialmente da due fattori: dalle proprietà chimiche degli elementi, quali ad esempio il potenziale ionico e le proprietà di combinazione e formazione di complessi tanto inorganici che organici; e dalle condizioni ambientali, quindi le condizioni climatiche, le condizioni idrodinamiche e idrogeologiche (Sayyed, 2014).

1.1.1 Adsorbimento

L'adsorbimento è un fenomeno che coinvolge due materiali, uno che viene trattenuto, chiamato adsorbato e un altro che lo trattiene, che prende il nome di adsorbente (Businelli, 2009).

Questo tipo di interazione la possiamo trovare sia tra un solido e un gas o liquido, o tra un liquido e un gas o un solido.

Si parla di adsorbimento chimico quando gli ioni adsorbiti si legano all' adsorbente con legami covalenti, è chiamato adsorbimento fisico se i due sono legati da forze di Van der Waals. (Businelli, 2009)

Essa si verifica a causa della formazione di complessi superficiali tenuti insieme da un'interazione chimica ed elettrostatica tra adsorbati e superficie dei minerali. In idrogeologia il fenomeno è molto diffuso e determina le caratteristiche geochemiche presenti nelle acque sotterranee.

1.1.2 Dissoluzione

La reazione di dissoluzione avviene per passaggio di ioni da una roccia al liquido che la bagna. In realtà, il semplice scorrimento dell'acqua "pura" su una formazione rocciosa non è sufficiente per dissolvere la roccia su cui scorre, questo avviene solo in condizioni di rocce particolari, come ad esempio per le evaporiti. Per dissolvere gli altri tipi di formazioni, l'acqua deve essere aiutata dalla presenza di gas atmosferici come il biossido di zolfo, l'azoto o l'acido carbonico, che reagiscono direttamente con gli elementi delle rocce. (Nisi *et alii*, 2008).

Il biossido di zolfo (SO_2), presente ormai ovunque a causa dell'inquinamento atmosferico, entrando in soluzione con l'acqua piovana si trasforma in acido solforico, che, cadendo al suolo sciolto, può causare la dissoluzione di rocce carbonatiche, trasformando il carbonato di calcio dei calcari, insolubili, in solfato di calcio biidrato, cioè gesso, che è solubile e viene lisciviato (Nisi *et alii*, 2008).

Il diossido di carbonio, contenuto nell'aria, è il principale responsabile di quel fenomeno che nelle vicinanze del luogo di prelievo dei campioni di questo studio ha contribuito alla formazione delle Grotte di Frasassi, ovvero il carsismo. Poiché questa molecola, sciogliendosi facilmente in acqua forma acido carbonico, ne incrementa l'aggressività e il potere solvente. L'acido carbonico può reagire con i carbonati di calcari e dolomie, insolubili, trasformandoli in bicarbonati, solubili in acqua e da questi trasportati sotto forma di ioni oppure contribuire all'idrolisi dei silicati (Nisi *et alii*, 2008).

Anche l'azoto atmosferico, trasformandosi in acido nitrico può disciogliere delle rocce (Nisi *et alii*, 2008).

1.1.3 precipitazione

Il fenomeno della precipitazione si verifica quando all'interno della soluzione circolante si arriva a una concentrazione di soluto superiore al limite di solubilità. A questo punto prima si instaura una condizione di sovrasaturazione, poi gli ioni tendono a precipitare per ristabilire l'equilibrio (Palmisano & Schiavello, 2012).

Le cause che possono portare alla precipitazione di elementi in una soluzione possono essere: cause chimiche, cioè a seguito di una reazione il contenuto di un elemento cresce fino al superare il livello di saturazione, oppure cause fisiche, come ad esempio la variazione di pH o temperatura, che sposta il punto di saturazione degli elementi (Ferrari, 2011).

1.1.4 Comportamento dei minerali

In poche parole, quello che succede nella realtà è che l'acqua, proveniente da precipitazioni o da falde a monte, si infiltra nel terreno fino a penetrare nelle formazioni rocciose. Durante questo percorso prende luogo il fenomeno della lisciviazione, ovvero, l'acqua che scorre attraversando gli strati di roccia si ricarica di solidi disciolti e degli ioni principali (Freeze & Cherry, 1979).

In particolare, studi condotti in diverse parti del mondo (Chebotarev, 1955) hanno affermato che le acque che si trovano ad elevate profondità rispetto al piano campagna hanno un contenuto in solidi disciolti maggiore rispetto a quelle che si trovano a profondità minori, questo perché la velocità di scorrimento delle acque superficiali è solitamente maggiore di quella che si ha alla base degli acquiferi, quindi, aumentando il tempo di contatto aumenta anche il quantitativo di ioni in soluzione, inoltre il passaggio dell'acqua dalla zona superficiale a quella più profonda provoca una ricarica di ioni nell'acqua.

Un'altra distinzione che prevede sempre la suddivisione dell'acquifero in gruppi a profondità diversa, più specifica però rispetto a quanto precedentemente detto, è quella che giustifica la considerazione di Chebotarev (Chebotarev, 1955), il quale affermava che le acque tendono ad evolvere chimicamente e ad avere concentrazioni sempre più simili alle acque marine. Queste tre suddivisioni (Domenico, 1972) sono: la zona superiore dove si ha un basso contenuto di solidi disciolti l'elemento a maggior concentrazione è il bicarbonato; la

zona intermedia, dove l'acqua inizia a caricarsi di ioni e il principale è il solfato; la zona più profonda dove troviamo acque molto ricche di Sali, con concentrazioni di cloruri molto più elevate rispetto ai casi precedenti (Freeze & Cherry, 1979).

1.2 – Prove batch e column test

Le prove batch e column test sono prove di laboratorio, che richiedono quindi un impiego di spazio molto limitato, che servono per valutare praticamente gli effetti della lisciviazione in svariati ambiti. Le prove batch in particolare negli ultimi anni sono state molto utilizzate per valutare i possibili effetti inquinanti, ad esempio di quelli provocati dalla produzione quotidiana di rifiuti tossici che poi finiscono nell'ambiente ed entrano a contatto con acque marine o di falda (Singh, 2019), oppure un altro esempio è nello studio dell'inquinamento, prima dei suoli e poi delle falde dovuto all'utilizzo di combustibili nucleari (Lehto *et alii*, 2019).

Storicamente, però, questa tipologia di prova è stata utilizzata per studiare il passaggio degli ioni dalle rocce alla soluzione circolante in quanto ci permette di ricreare tutti i processi tra acqua e roccia precedentemente descritti, con un tempo molto inferiore rispetto a quello impiegato dalla natura (Nordstrom *et alii*, 1989).

Le prove column test si differenziano dalle prove batch non solo per il rapporto solido-liquido utilizzato, che in questo caso è molto maggiore e per la velocità con cui avvengono i processi di trasferimento ionico, che sono molto più lenti in questo caso. Ma principalmente perché c'è un concetto di fondo diverso alla base della prova. Nelle prove batch si verifica un assorbimento statico da parte della soluzione estraente, per un certo periodo di tempo e all'interno di un sistema chiuso. Nelle prove column test, invece, l'attraversamento delle rocce avviene in maniera dinamica, in un sistema aperto, per poter simulare il flusso sotterraneo delle acque ed essere quindi più realiste.

Gli ambiti di utilizzo di questa prova sono simili a quelli precedenti, come ad esempio gli effetti che hanno le rocce di scarto delle miniere nella chimica delle acque (Sromberg & Banwart, 1999).

Entrambe le prove sono standardizzate dall'ASTM. Quella per le prove in colonna ASTM E2242-21 e quella per le prove batch: ASTM D4646-16.

Il fatto che siano standardizzate non implica però che possano essere eseguite in maniera differente per meglio adattarle ai casi studio da trattare, poiché le variabili su cui si può agire

sono molte, ad esempio, per le prove batch, posso variare la quantità di solido da mettere in soluzione, il rapporto liquido-solido, il tempo di contatto, il tipo di movimentazione, il liquido estraente e così via.

1.3 Studi sulle sorgenti del dominio umbro-marchigiano

Il rapporto tra rocce e acque sotterranee è molto importante in quanto le caratteristiche idrochimiche delle sorgenti dipendono in larga misura dalle rocce attraversate. Pertanto lo studio delle proprietà di cessione eseguito con test di laboratorio, deve normalmente trovare uno sbocco applicativo di confronto con la geochimica delle acque sotterranee. Lo studio del rapporto che c'è tra le caratteristiche chimico-fisiche delle acque sorgive e il loro acquifero di provenienza, non è un tema di storico interesse per quanto riguarda la serie umbro-marchigiana, anzi, fino alla pubblicazione delle pubblicazioni dell'idrologia dell'Italia centrale (Boni et alii, 1986) c'erano solo studi su singole sorgenti.

Oltre a questo lavoro, anche le informazioni contenute nel libro "Il bacino del fiume musone" (Nanni, 1992), ci forniscono dati sufficienti per poter dare un'interpretazione corretta a questi valori.

La difficoltà di trovare studi poco recenti in questo campo, oltre al fatto che non ci siano stati grandi investimenti a riguardo, lo possiamo ritrovare nel fatto che solo ultimamente c'è stato un avanzamento dell'idrogeochimica che è la scienza che studia questi processi.

Queste innovazioni hanno portato a capire che non tutti i minerali delle rocce tendono a passare in soluzione alla stessa maniera, ma soprattutto non sempre lo stesso elemento è nelle condizioni di essere lisciviato, poiché ci sono molte variabili che possono favorire, rallentare o addirittura arrestare i processi descritti sopra, come ad esempio il pH, le reazioni redox, le ricariche di falda, l'evaporazione, l'inquinamento o l'influenza biologica (Subramani et alii, 2020). Questo ci dice che non sempre la composizione chimica caratterizzante una roccia la ritroviamo poi uguale nell'acqua che ci entra a contatto.

Dai dati che abbiamo a disposizione, però, possiamo ricavare informazioni interessanti sulla relazione che c'è tra le diverse formazioni e le acque che le attraversano. Come prima cosa distinguiamo i risultati per i tre acquiferi del complesso umbro-marchigiano, ovvero la Scaglia Rossa, la Maiolica e il Calcere Massiccio, i quali però hanno un paio di caratteristica comuni, ovvero le acque sorgive che fuoriescono da queste stratigrafie hanno un chimismo

bicarbonato-calcico e questo comporta anche che a livello mineralogico il calcio sia l'elemento predominante, seguito poi da sodio e magnesio, potassio, bicarbonati e solfati e cloruri.

Le principali differenze invece le troviamo in termini quantitativi, con variazioni di solfati, cloruri, sodio e magnesio. In particolare le concentrazioni aumentano per gli acquiferi più profondi. Questa tendenza ci viene mostrata dai grafici in figura 1.3.1 e in figura 1.3.2, dove vengono messe a confronto le concentrazioni degli ioni provenienti da sorgenti da differenti acquiferi (Nanni, 1992)

L'altra importante modalità di riconoscimento degli acquiferi di provenienza delle acque è lo studio della variabilità delle concentrazioni nel corso delle stagioni, in quanto gli acquiferi più profondi tendono a mantenere costanti le concentrazioni, quindi Maiolica ma soprattutto Calcarea Massiccio, mentre gli acquiferi superficiali risentono di più delle variazioni della falda o di infiltrazioni di piogge.

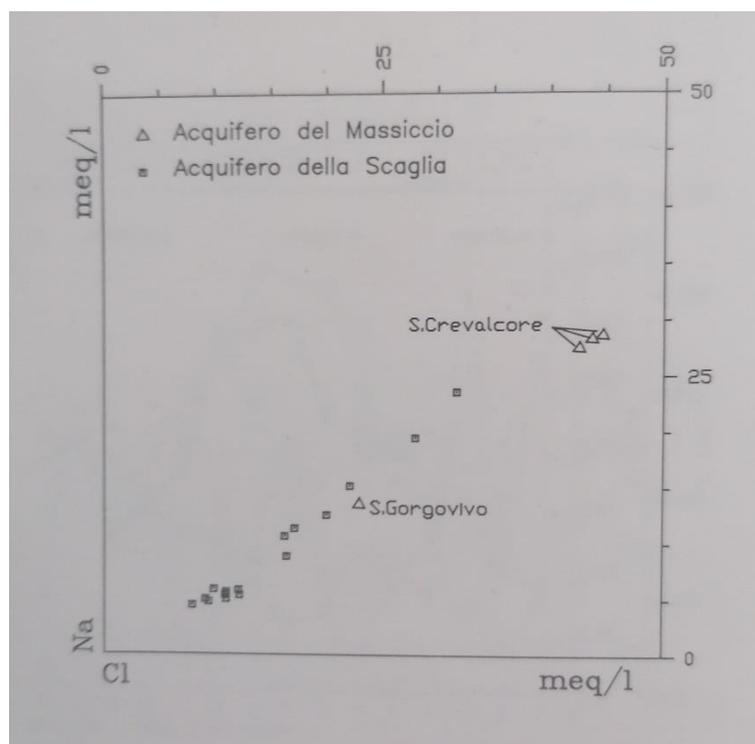


Fig 1.3.1: Il grafico mette in relazione i contenuti di sodio e cloruri registrati nelle sorgenti provenienti dalla Scaglia e dal Calcarea Massiccio (Nanni, 1992)

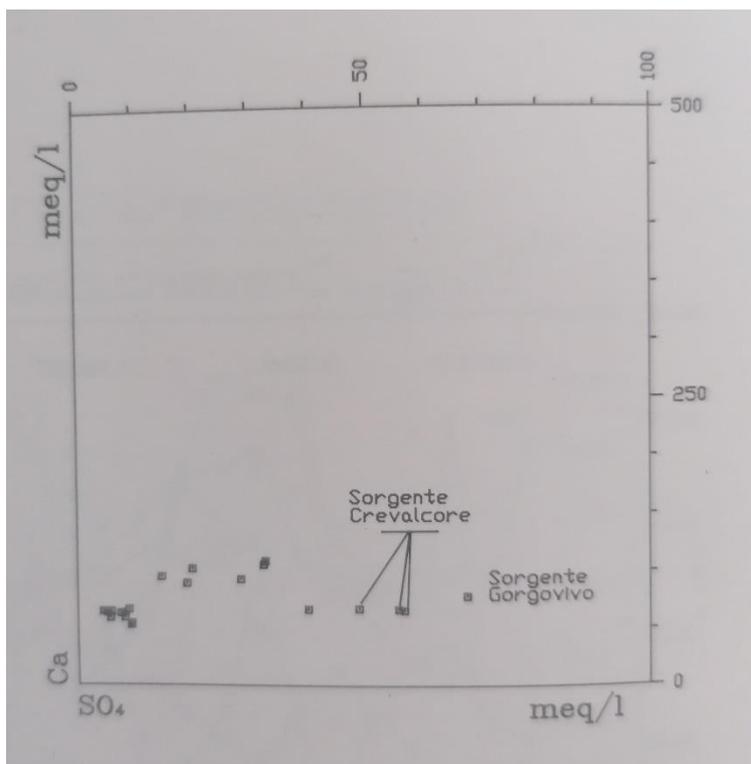


Fig 1.3.2: Il grafico mette in relazione i contenuti di calcio e solfati registrati nelle sorgenti provenienti dalla Scaglia e dal Calcere Massiccio (Nanni, 1992)

Capitolo 2

Materiali e metodi

2.1 - Inquadramento generale dell'area in studio

2.1.1 Inquadramento geografico

La zona presa in esame da questo studio è situata al centro della regione Marche, in provincia di Ancona, nel bacino idrografico del fiume Esino e più nel dettaglio nel comune di Serra San Quirico (figura 2.1.1 e figura 2.1.2).



Fig 2.1.1 Inquadramento nazionale della Provincia di Ancona.
(<https://www.alamy.it/>)

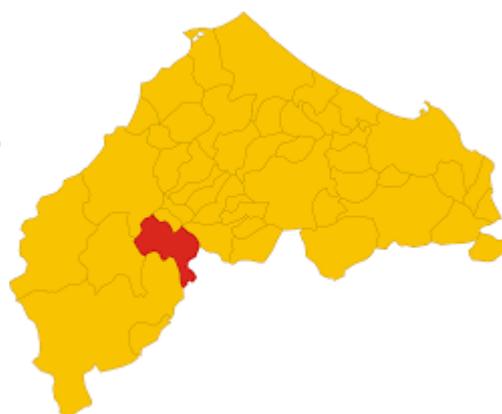


Fig 2.1.2 Evidenza del comune di Serra San Quirico all'interno dei confini della Provincia di Ancona.
(<https://it.m.wikipedia.org/>)

Quest'area geografica ricade pienamente all'interno del Parco Nazionale della Gola della Rossa e di Frasassi, ed è caratterizzata a livello geologico e idrogeologico da fenomeni di carsismo diffusi e da sorgenti solfuree. Il tutto, però, è inserito in un contesto più ampio, quello dell'unione montana dell'Esino-Frasassi, che va a tutelare l'intero patrimonio, naturale, storico e culturale, di questa zona.

2.1.2 Inquadramento climatico

Serra San Quirico, come la stragrande maggioranza dei territori italiani gode di un clima temperato, grazie all'azione mitigatrice del mare, distante "solamente" 50 chilometri e ovviamente anche a causa della vicinanza all'Equatore.

In questo comune, però, non è installata alcuna stazione della rete meteo-idro-pluviometrica della regione Marche, quindi per avere un'idea delle condizioni climatiche effettive del luogo, facciamo riferimento ai dati della stazione di Camponocchie (frazione di Genga), che confina con esso ad ovest ed ha un'altitudine sul livello del mare paragonabile.

Osservando i dati degli annali degli ultimi 5 anni, dal 2016 al 2020, poiché la stazione di rilevazione è entrata in funzione nel corso del 2015, come evidenziato dalla tabella 2.1.1, possiamo notare:

Tab 2.1.1 La tabella evidenzia le caratteristiche della stazione di rilevamento di Camponocchie. (<https://www.regione.marche.it/>)

BACINO E STAZIONE	Tipo dell'apparecchio	Quota sul mare	Altezza dell'apparecchio sul suolo	Anno di inizio delle osservazioni
Esino				
Scheggia	TA	688	2	2003
Campodiegoli	TA	532	2	2003
Sassoferrato	TA	386	2	2014
Fabiano Centro	TA	354	2	2009
Colleoni	TA	254	2	2007
Esanatoglia convento	TA	608	2	2003
Camponocchie	TA	189	2	2015
San Giovanni	TA	625	2	2009
Poggio San Vicino	TA	580	2	2009
Moie	TA	104	2	2014
Jesi	TA	100	2	2009

Per i dati di tabella 1, ovvero i valori di temperatura massima e minima giornaliera, e temperatura media massima e minima mensile, si nota che la temperatura minima registrata

in questo periodo risale al 28 febbraio 2018 con un valore di -10.4°C, mentre il valore massimo è del 4 agosto 2017 con una temperatura di 42,7°C. Per quanto riguarda, invece, le medie mensili, solo una volta la temperatura media minima è scesa al di sotto degli zero gradi, a febbraio 2018, con -0,4°C, mentre la massima tocca i 35,6°C nell'agosto 2017, come si può riscontrare dalla tabella 2.1.2. Da notare come nei mesi in cui si è registrata la temperatura massima in assoluto si sia registrata anche la media mensile estrema, segno che le temperature sono più o meno simili nel corso degli anni e una singola ondata più intensa di caldo o freddo riesca ad influenzare le medie estreme.

Tab. 2.1.2 Si portano come esempio i dati di tabella 1 della stazione di Camponocechcio per l'anno 2017 (<https://www.regione.marche.it/>)

CAMPONOCECCHIO																								
(TA)	Bacino: Esino (189m s.l.m.)																							
1	13.6	-5.8	15.9	11.8	17.4	6.9	23.9	7.3	23.5	9.3	31.0	17.0	28.5	16.0	38.5	19.3	31.1	19.2	21.4	8.5	18.9	2.4	12.3	-0.5
2	12.8	0.1	16.8	11.1	19.2	11.4	20.2	6.8	22.7	9.5	31.0	15.8	28.7	13.0	41.8	20.5	29.0	16.5	20.7	11.7	20.7	2.9	9.6	4.0
3	12.8	0.1	17.0	14.1	17.8	6.1	20.8	10.4	23.8	8.5	32.0	14.8	30.2	14.6	41.9	19.4	22.3	12.0	25.0	10.8	20.9	11.1	7.7	5.0
4	11.6	-2.1	17.8	10.4	19.7	3.5	24.0	6.4	22.2	10.6	31.4	17.3	33.2	14.3	42.7	22.3	28.8	9.5	24.6	14.0	21.5	10.6	9.8	1.1
5	9.8	0.5	16.9	12.7	13.0	9.5	20.2	5.4	22.4	10.8	30.8	17.2	34.3	15.5	41.6	21.5	30.4	14.8	27.6	12.4	22.3	8.5	14.4	-1.1
6	1.3	-0.9	11.7	8.6	16.3	8.8	16.8	7.7	21.4	10.3	28.7	19.2	37.3	15.4	40.8	22.6	30.5	15.6	25.6	10.4	19.6	9.3	13.8	-0.3
7	1.4	-7.6	10.8	4.3	11.8	8.1	20.3	6.9	21.5	11.9	30.5	17.6	37.4	16.4	32.3	21.5	30.9	20.3	20.6	7.2	17.9	8.5	14.6	4.9
8	3.3	-8.6	11.1	2.7	14.6	3.7	24.4	5.5	23.8	11.2	25.2	11.7	38.0	17.2	40.0	18.3	27.0	16.1	22.1	7.1	16.4	5.9	14.8	11.2
9	8.1	-3.9	8.0	6.7	21.8	0.8	25.5	5.3	18.2	10.5	30.3	8.3	38.1	19.7	42.2	25.4	30.2	14.8	23.3	8.8	17.0	4.2	15.0	-0.1
10	2.4	-3.6	7.6	6.4	18.2	2.2	26.6	5.7	24.6	9.9	30.1	13.8	36.6	21.8	41.0	22.5	22.6	16.1	23.4	9.0	14.6	7.0	14.9	-2.6
11	3.8	-2.7	9.5	6.9	13.4	1.8	26.6	9.3	24.1	11.8	30.2	12.9	37.8	25.4	33.2	22.7	21.6	17.6	23.7	10.0	17.7	8.4	18.2	13.6
12	13.5	3.1	10.4	7.5	16.1	0.9	22.9	9.9	26.5	14.4	33.7	11.7	37.1	20.7	26.4	15.8	27.1	16.3	24.0	9.0	19.1	8.4	18.7	9.4
13	14.7	2.5	10.9	8.0	14.8	0.4	25.6	11.6	27.3	15.4	35.5	18.9	34.5	21.0	29.6	14.5	27.9	12.5	24.1	9.4	17.0	5.2	12.4	6.5
14	11.0	-1.2	9.9	1.9	17.6	-0.6	24.5	13.2	27.5	15.1	34.9	21.7	30.5	19.2	32.3	13.2	29.2	17.6	24.8	10.3	11.6	8.2	15.8	10.0
15	4.5	-2.5	16.6	0.5	17.8	1.3	23.6	11.6	24.4	14.1	30.9	20.5	29.0	16.6	33.6	14.3	28.4	20.7	26.4	9.4	12.0	8.9	16.1	9.4
16	5.2	1.4	20.8	-0.6	20.7	1.5	21.7	13.3	24.9	12.8	33.5	19.4	25.6	15.5	34.4	15.6	28.1	18.2	26.3	6.6	12.0	8.9	10.6	2.2
17	5.1	1.6	16.3	9.0	23.7	2.4	18.8	10.1	25.9	10.5	30.6	19.0	27.9	13.0	34.1	15.8	24.4	14.7	24.7	7.0	12.6	9.6	8.8	0.6
18	6.5	2.3	11.8	2.7	20.2	14.3	17.9	6.5	28.4	9.9	26.9	15.0	32.2	<i>11.8</i>	36.5	15.9	25.9	15.1	28.2	7.4	12.4	7.8	8.9	-1.1
19	6.1	3.2	13.3	1.9	21.7	13.2	14.0	4.5	28.5	12.7	30.0	12.4	36.6	17.6	37.2	22.7	19.8	12.2	22.6	5.2	15.4	4.6	7.2	-1.7
20	5.1	2.9	14.1	-0.1	21.0	9.6	13.5	1.5	21.2	14.0	34.1	13.0	36.3	20.1	28.0	17.7	20.8	8.1	22.0	10.9	15.7	3.2	7.4	-1.4
21	4.2	2.9	15.4	0.4	20.8	7.4	13.6	0.5	22.9	12.0	35.9	18.2	36.9	21.8	27.7	15.2	24.2	6.7	26.2	8.2	18.2	4.3	7.6	-0.4
22	5.2	3.9	16.9	6.4	21.3	7.9	21.8	-0.7	27.0	10.3	36.7	18.1	36.2	23.0	28.0	11.9	26.6	8.2	21.1	12.5	19.2	5.3	11.6	-1.9
23	5.8	4.5	18.5	8.6	22.3	9.9	21.3	10.4	29.5	13.2	36.6	23.3	37.8	22.7	32.4	<i>10.4</i>	26.4	8.9	19.6	5.7	18.8	6.4	13.9	-2.2
24	10.3	1.7	15.9	11.6	22.5	7.6	24.1	7.0	29.7	13.7	36.8	24.2	34.1	24.0	36.5	15.0	24.7	10.8	20.6	3.2	18.0	6.1	17.4	-0.8
25	8.5	-0.9	11.6	3.1	22.5	6.9	23.6	9.8	23.4	11.1	35.5	20.5	28.6	17.4	37.1	17.1	19.2	12.3	19.4	7.0	19.3	9.4	16.1	2.4
26	5.9	-2.7	14.3	0.5	19.9	10.2	23.9	15.2	23.9	8.7	32.8	19.4	31.3	14.7	36.3	17.4	21.3	12.7	25.6	5.4	15.3	6.8	13.9	0.9
27	8.7	-2.1	18.8	1.3	13.5	3.1	21.7	17.2	26.7	8.6	32.7	20.9	32.2	14.6	37.3	17.5	22.8	12.3	21.7	10.5	10.2	0.2	12.9	8.3
28	8.6	-2.8	16.9	11.1	18.5	0.4	18.7	10.0	28.5	10.4	34.2	20.6	33.8	18.5	35.4	17.3	22.5	12.5	20.6	6.2	11.7	-1.3	11.3	3.1
29	12.0	-0.5			22.3	1.0	17.7	5.5	30.9	10.3	29.0	18.1	35.9	21.4	31.8	16.4	22.1	10.1	19.6	10.6	12.0	9.0	7.6	1.3
30	16.1	-2.8			24.5	3.3	18.4	3.0	31.4	16.0	27.1	17.4	34.2	22.0	34.3	12.7	22.0	8.0	17.8	8.9	11.8	2.1	12.7	1.6
31	14.1	7.1			25.9	4.7			32.7	17.8			€	€	37.5	19.0			18.1	4.5			15.0	4.7
MEDIE	8.1	-0.4	14.1	6.1	19.1	5.4	21.2	7.9	25.5	11.6	32.0	17.3	32.6	17.6	35.6	17.8	25.6	13.7	22.9	8.6	16.3	6.4	12.6	2.8
Med. mens		3.9		10.1		12.3		14.6		18.6		24.6		25.1		26.7		19.6		15.8		11.4		7.7
Med. norm.		6.2		10.8		11.7		15.3		18.7		23.4		26.1		25.0		20.4		15.7		12.0		7.9

Osservando la tabella 2, che dà informazioni sul numero di giorni piovosi e sulla pioggia cumulativa mensile e annua, possiamo affermare che l'anno con il maggior numero di giorni piovosi, ovvero con almeno 1mm di pioggia caduta, è stato il 2018 con 112 giorni effettivi di pioggia (N.B. a giugno di quell'anno lo strumento di misurazione non ha funzionato per 6

giorni, quindi il dato effettivo potrebbe cambiare di qualche unità). Mentre, come ci fa vedere la tabella 2.1.3, l'anno più piovoso è stato il 2017 con 1133.2 mm di pioggia.

Tab 2.1.3 Dati di tabella 2 per l'anno 2017 (<https://www.regione.marche.it/>)

CAMPONOCECCHIO												
Bacino: Esino (189m s.l.m.)												
(PP)	G	F	M	A	M	G	L	A	S	O	N	D
		*0.4	1.8		0.2		0.2		5.8	0.2		
		*0.2							1.4			1.0
25.4		*0.2							2.8	0.2		4.2
		*4.8	2.2		0.2		0.2		0.2			0.2
*20.6		*5.2	5.0		0.2					0.2	6.2	
		40.0	15.6	13.4	4.0					14.8	23.6	
		4.4	63.4		2.8				0.6		8.4	
				0.2	0.2							*1.4
		16.6			12.6				0.2	0.2		*4.0
		7.0		0.6					36.4	0.4	0.8	
									18.4		0.2	3.4
		0.2						4.6	0.2	0.2	0.6	15.0
*17.6										0.2	15.0	3.0
							11.6			0.2	50.6	0.2
*4.8				3.8	8.4					0.2	55.4	9.0
*14.2				9.2					20.6	0.2	7.0	23.8
*40.6				8.2	0.2				1.6	0.2		0.4
*19.8	14.0			20.8					8.4	0.2		0.6
*3.0				4.0					4.0	0.2		
					28.2				12.0			*2.2
*3.4					10.8					0.2		
*4.8									0.2	9.8		
*6.2					0.2				0.2	15.0		
*0.2	9.8				12.6				7.2			
	28.2	0.8			6.2	10.2	21.8		2.8	0.2	1.0	
		4.6					2.4		2.8	0.2	23.0	
		0.8	2.2	0.2					0.2	0.2	0.8	20.2
	1.4		6.0			8.4						2.4
				0.2		25.2			0.2		30.0	6.2
					10.6						6.0	
160.6	132.4	94.2	68.4	87.2	54.4	36.2	4.6	126.2	43.2	228.6	97.2	
11	10	6	8	8	4	3	1	13	3	11	13	
Totale annuo: 1133.2											Giorni piovosi: 91	

2.1.3 Inquadramento geo-litologico

Come si è già descritto, l'area di studio è situata al centro della Regione Marche. Questo inquadramento geografico ci dà anche delle indicazioni molto importanti su quella che è la geologia del posto, in quanto, in tutta la regione Marche, ad eccezione della parte più settentrionale dove troviamo dei complessi tosco-emiliani, viene rispettata la così detta "successione stratigrafica umbro-marchigiana", formata da una successione sedimentaria, deposta su crosta di tipo continentale africana (microplacca di Andria) (Tazioli, 2019, slide), la quale affiora largamente nelle zone più interne della regione, mentre in prossimità del mare è ricoperta da successioni marine più recenti.

L'assetto strutturale che ritroviamo, deriva da processi compressivi e distensivi delle placche tettoniche.

Lo stile strutturale delle dorsali mesozoiche umbro-marchigiane è dato da un sistema a pieghe concentriche, caratterizzato da importanti sovrascorrimenti di cui il più noto è quello dei Monti Sibillini (Nanni, 1991).

Riguardo l'età di questa stratigrafia possiamo dire che si è formata dal primo periodo dell'era mesozoica, cioè il triassico, al secondo periodo dell'era cenozoica, ovvero il neogene.

Gli strati della successione completa (figura 2.1.3) , in ordine cronologico di formazione, sono:

Anidriti di Burano, Calcare massiccio, Corniola, Calcari e marne del Sentino, Formazione del Bosso, che comprendono il Rosso Ammonitico e le Marne a Posidonia, Calcari diasprini umbro-marchigiani, Maiolica, Marne a fucoidi, Scaglia bianca, Scaglia rossa, Scaglia variegata, Scaglia cinerea, Bisciario e Schlier.

LA SUCCESSIONE UMBRO-MARCHIGIANA

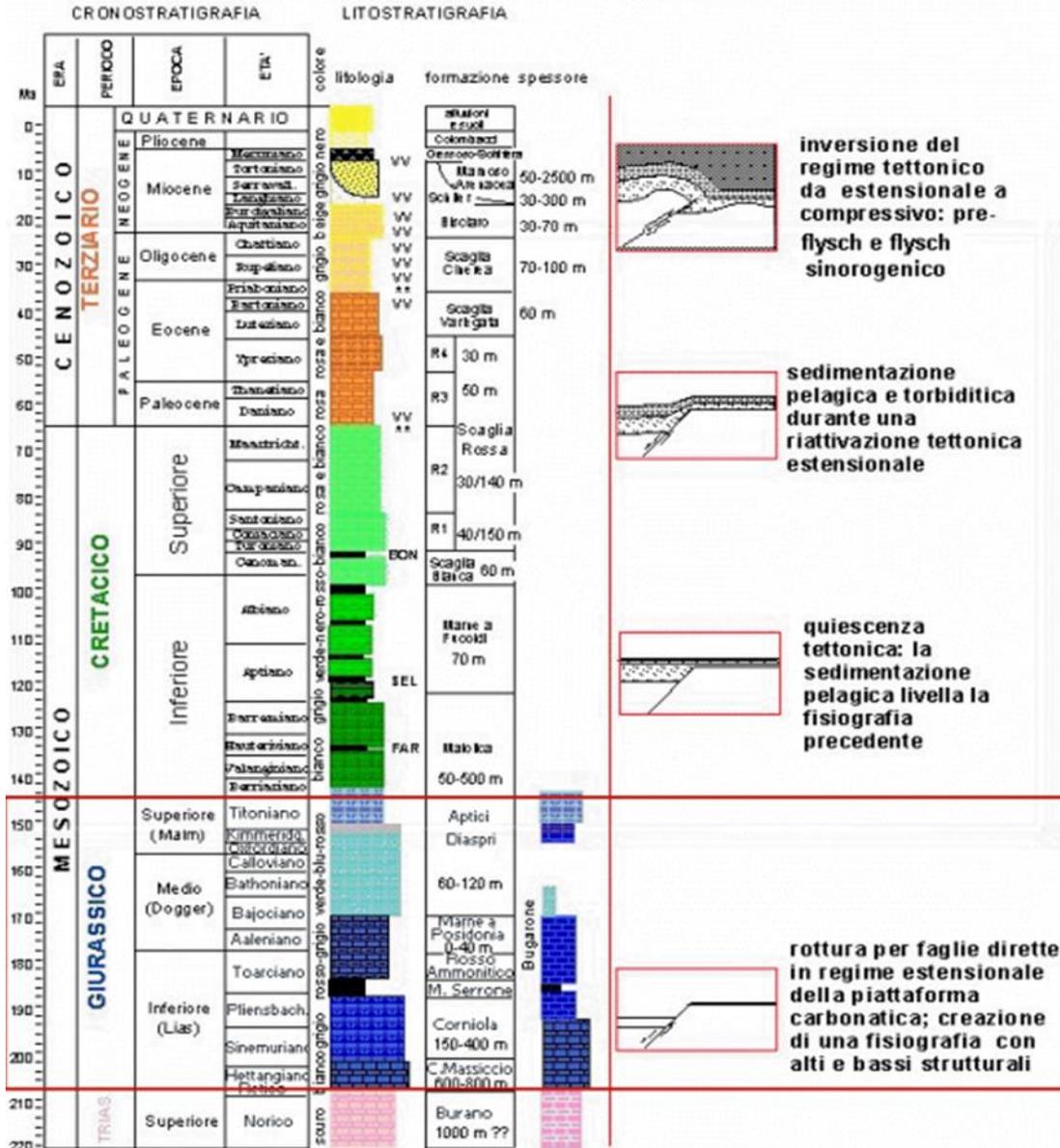


Fig.2.1.3 Colonna stratigrafica raffigurante la successione umbro-marchigiana (Tazioli, 2019, slide)

2.2 Inquadramento litologico delle rocce campionate

Di seguito descriviamo le proprietà delle diverse tipologie di rocce che sono state usate per lo studio (tabella 2.2.1).

Una formazione molto importante, sia per estensione, sia per le sue funzioni da acquifero, che rappresenta anche lo strato più profondo campionato, è il Calcare Massiccio. Questo si differenzia in due grandi unità: il calcare massiccio del Burano e il calcare massiccio del

Monte Nerone. Il primo affiora in poche e limitate aree, si è formato in un ambiente di deposizione sudtidale di piattaforma carbonatica, caratterizzato da bassa energia e da scambi con il mare aperto. È costituito da calcari biancastri con sfumature nocciola o rosate, in strati spessi. I calcari sono costituiti da micriti, i clasti da oospatiti, intraspatici e biospatiti e i fossili possono essere di diversa tipologia, tanto che non possono essere utilizzati per una cronostratigrafia dell'unità (Centamore e Deiana, 1986)..

Il calcare massiccio del Monte Nerone a sua volta è costituito da due parti, quella inferiore deriva da una sedimentazione avvenuta in un ambiente di "tidal flat", risulta nettamente stratificata ed è costituito da una potente sequenza ciclotemica. Quella superiore, che chiude la sedimentazione di piattaforma, si presenta in strati molto spessi ed è costituita esclusivamente da intraspatici (Centamore e Deiana, 1986).

A questo punto della successione, in corrispondenza del periodo storico del giurassico, a causa delle diverse condizioni che si erano venute a creare nella regione, abbiamo una differenziazione della stratigrafia e possiamo quindi parlare di: successione completa, successione condensata, successione lacunosa o successione composta.

Nell'area dello studio, ci troviamo nel caso di successione completa, in quanto, pur non avendo prelevato campioni tutti questi specifici materiali, sappiamo da studi noti che c'è la presenza di rocce quali corniola, calcari diasprini e maiolica, caratteristiche proprio di questa successione. Di questa successione però sono stati oggetto dello studio solo il Rosso Ammonitico e le Marne a Posidonia.

Il Rosso Ammonitico è costituito da marne e marne argillose rossastre ricche di fossili. Proprio la presenza di queste marne rosse lo rendono uno strato facilmente riconoscibile.

Subito sopra questa formazione troviamo i Calcari e le Marne a Posidonia. Sono disposti in strati di qualche decimetro di spessore nella parte inferiore, dove sono prevalenti calcari marnosi e marne, di colore rossastro e rosa, mentre nella parte superiore gli strati sono più spessi e caratterizzati da calcari micritici, biancastri o beige, con frequenti livelli calcareo-detritici costituiti da granuli di piattaforma carbonatica (Nanni, 1992).

Dopo questo gruppo di rocce del giurassico, passiamo al periodo cretaco-paleogenico, dove troviamo, sempre in ordine di profondità:

La Maiolica, formatasi su fondali marini, che è costituita quasi esclusivamente da micriti biancastri con intercalazioni di Marne a Fucoidi che vanno via via aumentando spostandoci verso il tetto della formazione.

La presenza crescente di intercalazioni di Marne a Fucoidi nella Maiolica, evidenzia la presenza di questo strato alla sua sommità. Questo si divide in due parti, una inferiore, marnosa, costituita da marne e marne argillose policrome e l'altra superiore, calcarea, costituita da calcari e calcari marnosi.

Alla sommità di questo strato si instaura il complesso della scaglia, che parte con la scaglia bianca, formata da micritici bianchi alla base e da calcari e calcari marnosi bianco-giallastri alla base, prosegue poi con la scaglia rossa, rappresentata da calcari micritici rosati e rossi con intercalazioni sottili e regolari di marne e di selce. In tale formazione definita anche Scaglia Rosata si distinguono tre membri, l'inferiore calcareo-selcifero, il mediano calcareo-marnoso o marnoso ed il superiore di nuovo calcareo-selcifero. Segue poi la scaglia variegata, costituita da un'alternanza di calcari micritici, di calcari marnosi e di marne policrome ed è conclusa dalla scaglia cinerea formata da marne calcaree, calcari marnosi, marne e argille marnose.

Concludiamo ora con le formazioni più recenti, quelle formatesi nel miocene. Tra queste la più antica è il Bisciario, anch'esso costituito da calcari, calcari marnosi, marne, ma con la caratteristica presenza di vulcanoclastiti, mentre la serie umbro-marchigiana si conclude con lo Schlier, costituito quasi esclusivamente da marne che possono essere calcaree o argillose grigie.

Tab 2.2.1 Elenco in ordine di stratigrafia dei campioni utilizzati per lo studio.

ARGILLE AZZURRE
ARGILLE AZZURRE (pura)
SCHLIEL
BISCIARO
SCAGLIA CINEREA
VARIEGATA
SCAGLIA ROSSA (26m)
SCAGLIA ROSSA (49,2m)
FUCOIDI
MAIOLICA BITUMINOSA
MAIOLICA
POSIDONIA
ROSSO AMMONITICO
MASSICCIO

2.3 Preparazione dei campioni per le prove batch

Per poter studiare il comportamento chimico-fisico delle rocce, un passaggio che si è reso necessario al fine di rendere valide e confrontabili tra loro le prove, è stato quello di omogeneizzare, sotto l'aspetto granulometrico, il materiale di partenza.

Questo processo di preparazione dei campioni si è svolto sotto forma di quattro diverse operazioni.

All'inizio sono state prelevate le porzioni di carote, provenienti dai carotaggi fatti nei pressi di Serra San Quirico, a seguito di un'indagine per l'ampiamiento della rete ferroviaria. Le carote erano stoccate in casse apposite nei pressi della stazione del paese (figura 2.3.1)

Successivamente sono state frammentate, quindi tramite l'utilizzo di una mazza spaccapietre, si è andati a ridurre la granulometria delle rocce, passando da una dimensione di circa 6-7 cm, a una dimensione di 2-3 cm. Il tutto svolto all'interno di un contenitore in alluminio (figura 2.3.2).

Una volta raggiunta questa granulometria, il passaggio successivo aveva sempre lo stesso scopo, ma cambiavano gli strumenti utilizzati, che questa volta erano un mortaio con il

pestello, in marmo. In questa fase le dimensioni dei granuli che dovevano essere raggiunte erano inferiori ai 2 mm (figura 2.3.3).

Come ultimo passaggio il prodotto della frantumazione è stato diviso in diverse classi, attraverso l'utilizzo dei setacci. Per questo specifico scopo sono stati utilizzati quattro differenti setacci (figura 2.3.4). Partendo dal più grande: il setaccio con apertura delle maglie di 2mm, poi quello da 1mm, a seguire quello da 0,5mm e come ultimo il setaccio da 0,25mm. L'obiettivo era quello di avere per ogni frazione granulometrica ($2\text{mm} > \Phi > 1\text{mm}$; $1\text{mm} > \Phi > 0.5\text{mm}$; $0.5 > \Phi > 0.25$; $\Phi < 0.25\text{mm}$) almeno 15 grammi di materiale, ad eccezione degli acquiferi (calcare massiccio, maiolica e le due tipologie di scaglia rossa), che necessitavano almeno di 30 grammi.

Una volta raggiunte le quantità minime necessarie, le frazioni sono state conservate all'interno di sacchetti sterili fino al momento del loro utilizzo.

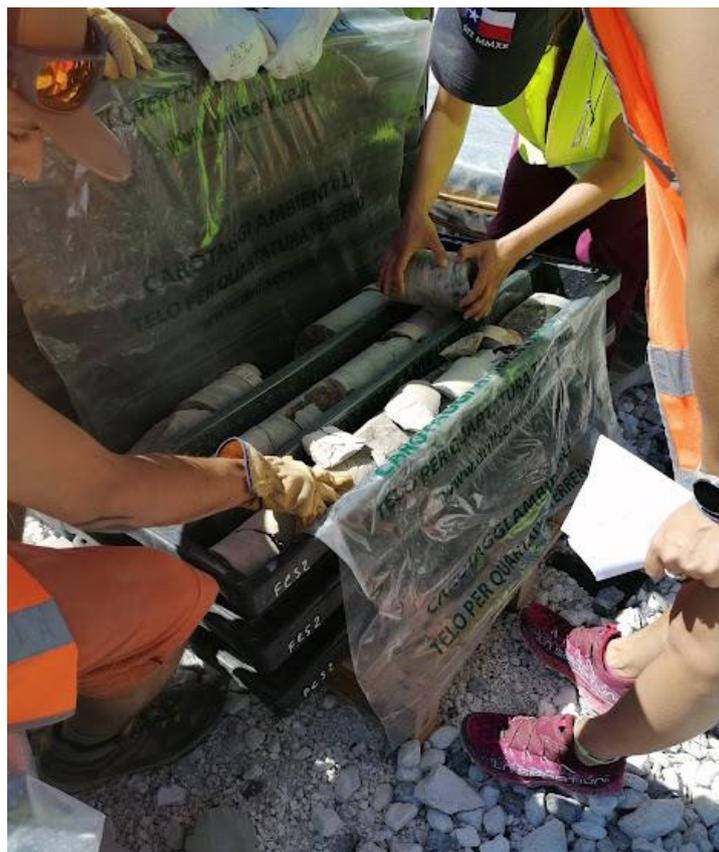


Fig. 2.3.1 Prelievo dei campioni in situ



Fig. 2.3.2 Prima frantumazione delle rocce



Fig. 2.3.3 Affinamento delle dimensioni dei granuli



Fig. 2.3.4 Suddivisione delle granulometrie attraverso i setacci

2.4 Prove batch

Le prove batch sono prove di laboratorio che permettono di ricreare un'ambiente simile a quello naturale, ma velocizzandone il processo, mettendo in contatto un liquido, che in questo caso è sempre acqua distillata o acqua ultrapura, con una frazione solida di roccia. Il rapporto solido-liquido è stato mantenuto costante per tutte le tipologie di prova e come da normativa ASTM per le batch dinamiche da 24 ore, preso pari a 1:20. Anche la quantità totale di rocce utilizzate è stata sempre la stessa, ovvero 30 grammi equamente suddivisi nelle quattro frazioni granulometriche precedentemente determinate, cioè 7,5 grammi di particelle di diametro compreso tra gli 1 e 2 millimetri, 7,5 grammi con diametro tra gli 0,5 e 1 millimetro, 7,5 grammi per diametri tra gli 0,25 e 0,5 millimetri e infine 7,5 grammi di passante al setaccio da 0,25 millimetri. Lo scopo di tutto ciò è stato quello di studiare come le differenti formazioni della dorsale reagivano a queste condizioni, valutando il passaggio di ioni dal solido al liquido.

2.4.1 Prove batch statiche

Questa tipologia di prova batch è stata eseguita mettendo all'interno di diverse bottiglie in plastica 30 grammi di campione di roccia (suddivisi come precedentemente descritto mediante l'utilizzo di un cucchiaino in plastica) e 600ml di acqua distillata (figura 2.4.1); il tutto è stato lasciato a riposo per 24 ore in un ambiente fresco e privo di irraggiamento solare, senza movimentare nessun contenitore (figura 2.4.2).

Sono state eseguite 15 prove di questo tipo, di cui 14 complete e una mettendo solo acqua distillata, così da valutare anche il contenuto di ioni che anch'essa conteneva per poi sottrarli alle altre prove.



Fig 2.4.1 Istante dell'aggiunta di 600ml di acqua distillata



Fig. 2.4.2 Il processo delle prove batch statiche deve avvenire in assenza di irraggiamento solare e senza movimentazioni

2.4.2 Prove batch dinamiche 24 h come da normativa

Questa tipologia di prova batch, che è anche la più comune, segue una metodologia standard normata dall' ASTM (ASTM D4646-16 Standard Test Method for 24-h Batch-Type Measurement of Contaminant Sorption by Soils and Sediments), la quale prevede diversi passaggi, alcuni dei quali già visti.

Per prima cosa i campioni di roccia devono essere lasciati ad asciugare all'aria per sette giorni, poi vanno frantumati e suddivisi in frazioni granulometriche; a questo punto si deve prelevare una quantità di campione compresa tra i 5 e i 70 grammi e la si deve mettere in un contenitore che si possa chiudere ermeticamente, nel quale va aggiunta acqua distillata con rapporto solido liquido 1:20. Chiuso il contenitore, questo deve essere messo in un agitatore continuo per 24 ore (+/-30 minuti) a 29 rotazioni/minuto (+/-2 r/min) e in una stanza a temperatura controllata a 22°C (+/-5°C). A fine prova viene prelevato il campione di soluzione necessario per le analisi (figura 2.4.3 e 2.4.4), messo a decantare o filtrato a 45 micrometri e mandato ad analizzare subito o conservato in frigo a 4°C.



Fig. 2.4.3 Prelievo dei campioni di soluzione da analizzare, dopo averli sottoposti alle prove batch



Fig. 2.4.4 Riempimento delle boccette da 20ml per conservare i campioni da analizzare

Nel nostro caso si può affermare di aver seguito alla lettera tutti i passaggi, ad eccezione della velocità di rotazione, in quanto la normativa prevede un agitatore assiale, mentre in laboratorio c'era la sola disponibilità di un agitatore rotazionale (figura 2.4.5), quindi la velocità di rotazione è stata fissata a 12 r/min, che è paragonabile alle 29 rotazioni al minuto chieste per un agitatore assiale.



Fig 2.4.5 Immagine del tipo di agitatore con cui sono state svolte tutte le prove batch dinamiche

A questa prova sono stati sottoposti tutti i 14 campioni usando come solvente l'acqua distillata, un contenitore con la sola acqua distillata e in più, per i quattro acquiferi (massiccio, maiolica e i due campioni di scaglia rossa) è stata fatta utilizzando come solvente l'acqua ultrapura, che ha un pH inferiore pari a circa 5,5.

2.4.3 Prove batch dinamiche a lunga durata

Il procedimento delle prove batch dinamiche a lunga durata è il medesimo di quello previsto per le prove dinamiche da 24 ore: l'unica differenza sta nella durata complessiva, che arriva a 96 ore. In questa tipologia di prova il campionamento è stato effettuato ogni 24 ore così da poter valutare l'andamento delle concentrazioni degli ioni nel tempo.

Sono stati sottoposti a questa prova tutti i campioni, compreso quello con sola acqua distillata.

2.5 Materiali utilizzati e strumenti

Possiamo suddividere i materiali e gli strumenti utilizzati in strumenti meccanici, strumenti chimici e strumenti informatici

Strumenti meccanici

Mazza spaccapietre:

è uno strumento (figura 2.5.1) composto da due parti, una più lunga in legno, che serve sia come manico che per conferire energia all'altra parte, quella in ferro, che va ad impattare sulle rocce frantumandole.



Fig 2.5.1 mazza spaccapietre (<https://www.manomano.it/>)

Mortaio e pestello:

Sono due strumenti in marmo, di piccole dimensioni, uno con la funzione di contenere le rocce da frantumare e quelle appena frantumate e di dare una base stabile su cui scaricare i colpi dati con l'altro elemento, il pestello, di forma più allungata e tondeggiante.



Fig 2.5.2 Mortaio e pestello

Setacci

Il setaccio è costituito da una rete metallica a maglie quadrate più o meno fitte e da due fasce metalliche che garantiscono la tensione della rete e l'assenza di interstizi con ristagno di materiale (figura 2.5.3). Il suo scopo è quello di separare le particelle dal diametro più grande da quelle con diametro più piccolo rispetto alla dimensione di apertura delle maglie, così da effettuare una caratterizzazione attraverso la distribuzione granulometrica di un campione. La serie di setacci varia in base alla normativa di riferimento della prova, ma in questo caso non abbiamo queste specifiche in quanto la normativa per le prove batch ci dice solamente di prendere diametri inferiori ai 2mm. La scelta degli altri setacci, con maglie da 1mm, 0,5mm e 0,25mm è stata fatta solo per rendere il più omogenea possibile la frazione analizzata e non per trovare una curva granulometrica rappresentativa.



Fig 2.5.3 Setaccio normato dall'ASTM

Bilancia elettronica

È uno strumento di precisione (figura 2.5.4) che ci consente di misurare la massa degli oggetti, che nel nostro caso sono i trattenuti dei setacci, il peso dei campioni nelle bottiglie o quello dell'acqua.

Ha una precisione del centigrammo.



Fig 2.5.4 Bilancia elettronica con precisione al centigrammo

Cucchiaino in plastica

È uno strumento (figura 2.5.5) di facile reperibilità, utile per prelevare piccole quantità di campioni di roccia e quindi per lavorare con precisione.



Fig 2.5.5 Cucchiaino in plastica

Bottiglie opache

Sono dei contenitori in plastica opaca (figura 2.5.6), che servono come luogo dove far avvenire le reazioni di contatto tra acqua e roccia.

Possono essere chiuse ermeticamente attraverso oltre all'utilizzo del tradizionale tappo, anche del controtappo, che va applicato imprimendo una certa pressione.

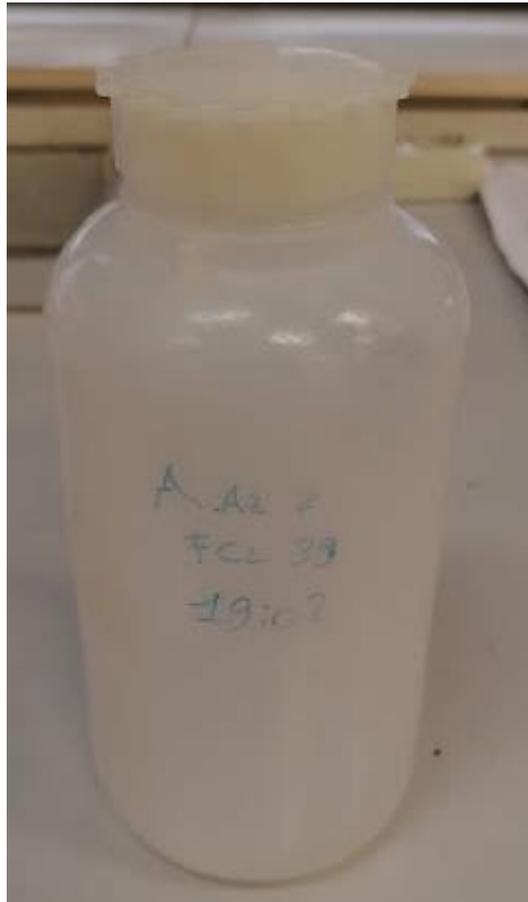


Fig 2.5.6 Bottiglie in cui sono avvenute le prove di contatto

Strumenti per il prelievo di campioni

Troviamo in questo gruppo le siringhe e i puntali che servono per prelevare i campioni e i barattolini da 20 ml e da 50 ml che servono per conservare i campioni di soluzione in frigo (figura 2.5.7).

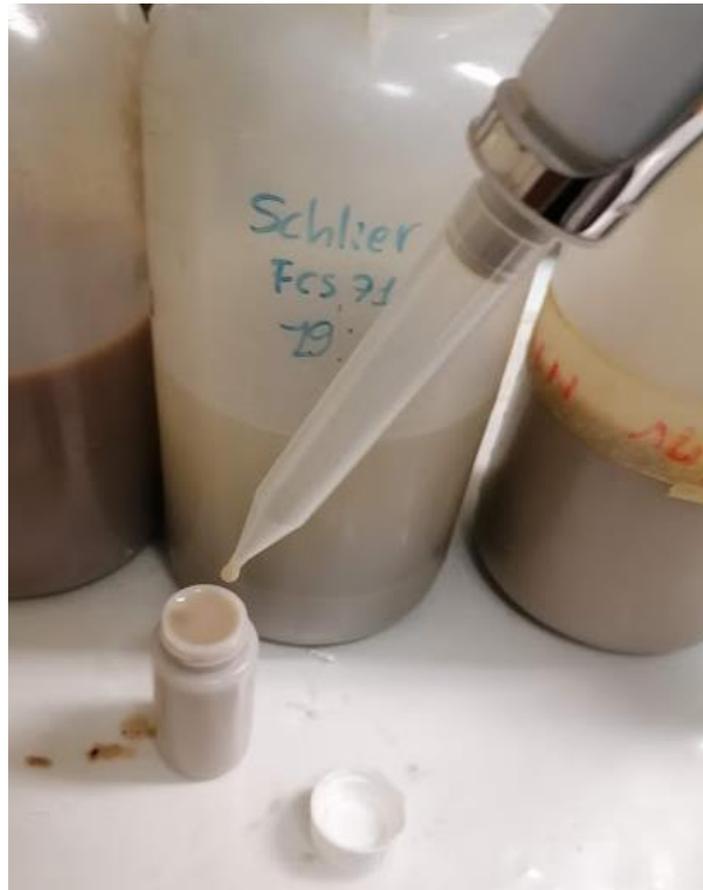


Fig 2.5.7 La figura ci mostra la fase di prelievo della soluzione dopo una prova batch dinamica e si nota la parte terminale della siringa, il puntale e il barattolino da 20 ml.

Vials

Le vials (figura 2.5.8) sono degli appositi contenitori, da 5 ml, che vengono fatti analizzare dal cromatografo. Questo preleva i campioni spingendo in basso il tappo nero presente alla sommità di ogni vials che ha in testa un filtro che fa passare la soluzione.



Fig 2.5.8 Vials comprese di tappo, inserite in portavials pronte per essere analizzate

Buretta

La buretta (figura 2.5.9) è uno strumento di laboratorio costituito da un cilindro graduato e da un rubinetto sul fondo. Nel nostro caso è stata utilizzata per leggere la quantità di acido cloridrico usata per titolare i carbonati e i bicarbonati.



Fig 2.5.9 Buretta autoriempiente presente nel laboratorio

Agitatore magnetico

L'agitatore magnetico (figura 2.5.10) è uno strumento che serve per miscelare e rendere omogenea una soluzione, il cui utilizzo, però, è subordinato alla presenza di un'ancoretta magnetica posta all'interno del contenitore che contiene la soluzione, che funge da pala mescolatrice.



Fig 2.5.10 Agitatore magnetico in funzione, dove si nota anche la presenza dell'ancoretta

Strumenti chimici:

Acqua distillata

L'acqua distillata è un'acqua che si ottiene tramite un processo di distillazione ed è quasi del tutto priva di impurità

Acqua ultrapura

L'acqua ultrapura è un'acqua microbiologicamente pura, che non contiene alcuna sostanza che possa interferire con una procedura di laboratorio, influenzandone i risultati. Si differenzia perciò dall'ordinaria acqua distillata che, pur impiegata in molte analisi senza ulteriore purificazione, contiene invece gas disciolti e altre sostanze organiche (sostanze volatili distillate con l'acqua e sostanze non volatili trascinate dal vapore durante la distillazione). (<http://www.sireghydros.it/>)

Acido cloridrico

L'acido cloridrico è un acido binario con formula chimica HCl.

A temperatura e pressione ambiente è un gas incolore ed è estremamente corrosivo. Ha un odore pungente, è molto solubile in acqua ed è tossico se respirato in grandi quantità. Nel nostro caso abbiamo utilizzato un acido cloridrico 0.02N.

Indicatore alla fenoftaleina

La fenolftaleina è un comune indicatore di pH usato nelle titolazioni acido-base. La sua formula chimica bruta è $C_{20}H_{14}O_4$.

Risulta incolore a pH inferiori a 8,3, mentre per pH superiori a 9,8 gli ossidrili perdono i loro atomi d'idrogeno e la molecola impartisce un intenso color porpora alla soluzione.

Strumenti informatici

Excel

Excel è un software sviluppato dall'azienda americana Microsoft Corporation, fa parte dei software di produttività personale Microsoft Office, permette di produrre e gestire fogli elettronici.

Il foglio elettronico è un programma che permette di effettuare calcoli, creare rappresentazioni grafiche ed elaborare dati, anche di grandi dimensioni; appare come una tabella formata da migliaia di celle in cui si possono inserire numeri, testi o formule. Le celle sono la base di un foglio e sono identificate da una lettera (che rappresenta la colonna) e da un numero (che indica la riga). (www.excel-facile.info)

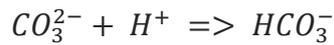
2.6 Metodologia titolazione carbonati e bicarbonati

Una volta prelevati i campioni dalle diverse prove batch eseguite, su alcuni di essi si è andato a cercare il contenuto di carbonati e bicarbonati.

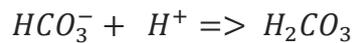
La metodologia di analisi che ci consente di determinare questi valori è chiamata titolazione volumetrica. Consiste nella determinazione della concentrazione degli ioni carbonato e bicarbonato presenti in una soluzione acquosa, misurando il volume di un acido a concentrazione nota (acido cloridrico 0,02N) richiesto per far reagire la sostanza in esame.

Le reazioni chimiche che si sviluppano nella soluzione sono:

Per prima cosa, gli ioni carbonato si trasformano in bicarbonato, titolandoci di fatto i carbonati



Poi si ha la trasformazione dei carbonati, sia quelli già presenti per natura in soluzione, sia quelli prodotti con la precedente reazione, in acido carbonico, titolandoci così anche i bicarbonati.



Per poter visualizzare quando tutti i carbonati o bicarbonati sono stati titolati, ci vengono in aiuto gli indicatori, ovvero sostanze capaci di far cambiare il colore di una soluzione quando raggiungono determinati pH.

Nel dettaglio, gli indicatori sono stati la fenoftaleina, che varia il suo colore da rosa ad incolore quando raggiunge un pH di 8,3, e l'indicatore misto, che passa da blu a grigio ed infine diventa rosa quando il pH raggiunge i 4,5.

A livello pratico, il procedimento seguito per fare questo tipo di analisi è stato il seguente:

il primo passaggio da fare è quello di prelevare un volume noto (50ml) di campione da analizzare, metterlo in una vaschetta in ceramica, poggiarla sopra un agitatore magnetico, inserire un'ancoretta magnetica all'interno della vaschetta e posizionare il tutto sotto la buretta contenente acido cloridrico 0,02N, come si può vedere in fig 2.6.1.



Fig 2.6.1 Il campione e l'ancoretta sono stati inseriti nella ciotolina e posti al di sotto della buretta

A questo punto si fa partire l'agitatore e viene aggiunta qualche goccia di fenoftaleina (figura 2.6.2), nel nostro caso 0.3-0.4ml.



Fig 2.6.2 Colorazione della soluzione dopo l'aggiunta della fenoftaleina

Si porta al livello dello zero il contenuto di acido cloridrico all'interno della buretta e si inizia a titolare facendo cadere goccia a goccia l'acido nel campione, finché non si raggiunge una colorazione trasparente. A questo punto si legge sulla buretta qual è stato il quantitativo di acido utilizzato per far reagire tutti i carbonati.

Ora si aggiungono quattro gocce del secondo indicatore, l'indicatore misto, sempre facendo girare l'ancoretta magnetica, ottenendo una colorazione blu-celeste (figura 2.6.3).



Fig 2.6.3 La soluzione assume questo colore a seguito dell'aggiunta dell'indicatore misto

Si fa scendere altro acido cloridrico, sempre goccia a goccia, finché la colorazione non diventa di un rosa persistente (figura 2.6.4) e leggendo il valore sulla buretta si può dire di aver titolato anche tutti i bicarbonati ed aver quindi terminato l'analisi.



Fig 2.6.4 Al termine della titolazione la soluzione assume un colore rosato

Per poter passare, però, dai valori di lettura del volume di acido utilizzato alle concentrazioni di carbonati e bicarbonati, ci si deve rifare a due formule, quella del punto di equivalenza alla fenoftaleina (P) e quella del punto di equivalenza all'indicatore misto (T) che sono:

$$P \left(\frac{meq}{l} \right) = a * \frac{N}{C} * 1000$$

$$T \left(\frac{meq}{l} \right) = b * \frac{N}{C} * 1000$$

Dove:

a = volume di titolante usato (ml) fino al viraggio alla fenoftaleina

b = volume di titolante usato (ml) fino al viraggio al metilarancio

N = normalità della soluzione titolante

C = volume di campione prelevato (ml)

2.7 Analisi chimiche al cromatografo ionico

La cromatografia ionica è una tecnica analitica che permette il riconoscimento e la determinazione simultanea di uno o più cationi ed anioni in soluzione acquosa. Si basa sulla separazione degli ioni mediante colonne a scambio ionico che sfruttano la diversa affinità degli analiti in soluzione per la fase mobile e la fase stazionaria contenuta nella colonna cromatografica (figura 2.7.1).

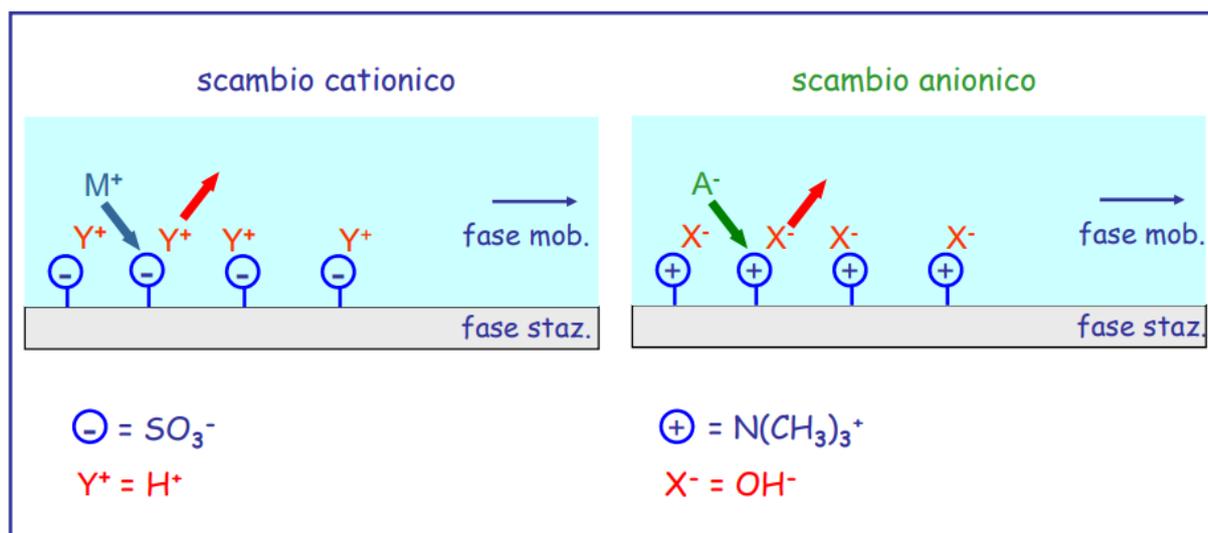


Fig 2.7.1 Schema delle reazioni tra fase stazionaria e fase mobile nello scambio anionico e cationico

Per quanto riguarda l'equilibrio di scambio ionico, analizziamo solo il caso dei cationi in quanto il procedimento è analogo per gli anioni.

La costante dell'equilibrio (K_{ex}) di scambio si può esprimere nella forma (R rappresenta la struttura base della resina scambiatrice):

$$\frac{[RSO_3^- B^+]_{resina} * [H^+]_{fase\ mobile}}{[RSO_3^- H^+]_{resina} * [B^+]_{fase\ mobile}} = K_{ex}$$

Poiché $[H^+]_{fase\ mobile}$ e $[RSO_3^- H^+]_{resina}$ si possono ritenere costanti, la relazione può essere riscritta nella forma finale:

$$\frac{[RSO_3^- B^+]_{resina}}{[B^+]_{fase\ mobile}} = K = \frac{c_{staz}}{c_{mob}}$$

Parlando invece delle fasi stazionarie, in cromatografia ionica possono essere di due tipi: le resine, a base di copolimeri stirene-divinilbenzene (8% DVB) modificati con gruppi

scambiatori ionici forti ($\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ o SO_3^-); la silice, a sua volta distinta in: porosa, ossia costituita da particelle dotate di pori e canalicoli, modificate sulla superficie esterna e su quella interna dei canali con gruppi $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NR}_3^+$ o $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-SO}_3^-$; oppure pellicolare, costituita da particelle di dimensioni maggiori modificate sulla superficie esterna dai gruppi scambiatori.

Il procedimento da seguire per poter effettuare una corretta analisi al cromatografo prevede inizialmente la preparazione di soluzioni standard, con contenuto di ioni noto, così da analizzarle con il cromatografo e poter creare delle curve di taratura standard nello strumento. Solo da questo momento, a taratura avvenuta, posso analizzare delle soluzioni a contenuto di ioni incognito.

Come risultato, lo strumento mi dà una curva cromatografica (figura 2.7.2) per ogni campione analizzato, la quale è costruita su un grafico cartesiano con assi: tempo di ritenzione dall'immissione del campione nel sistema ; conducibilità elettrica in microsiemens. Quindi, dalla posizione dei picchi rispetto all'asse x si determina il tipo di ione trovato, mentre integrando le aree dei singoli picchi, trovo il quantitativo dei diversi ioni presenti.

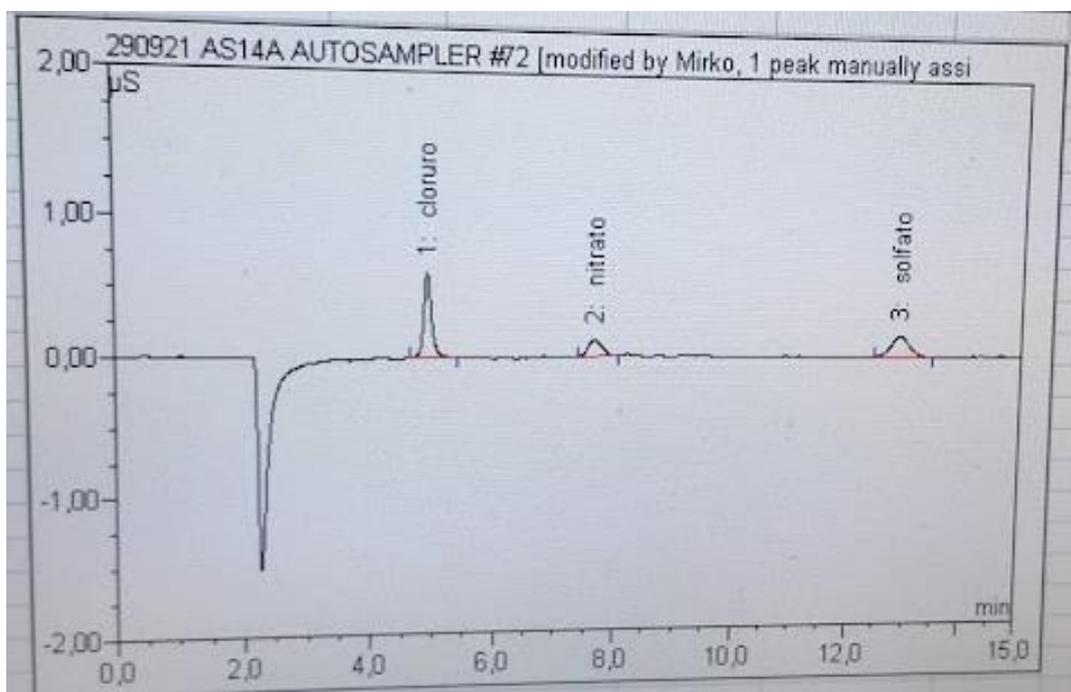


Fig 2.7.2 Esempio di una curva cromatografica per l'acqua distillata

2.8 Dettaglio delle analisi eseguite

Si elencano tutte le prove e le analisi eseguite per ogni tipologia di campione prelevato.

Solo per fini riassuntivi, ricordo che il rapporto solido liquido è stato mantenuto costante e pari 1:20 in tutte le prove, così come la quantità di liquido che è stata sempre pari a 600 ml.

L'unica cosa che è cambiata è stato il liquido utilizzato, in quanto tutti i campioni hanno fatto tutte le batch con acqua distillata (tabella 2.8.1), in più, però, la batch dinamica da 24 ore sugli acquiferi è stata fatta anche con acqua ultrapura (tabella 2.8.2).

Tab 2.8.1 Schema di tutte le prove e le analisi eseguite utilizzando l'acqua distillata come solvente.

	prova statica			prova dinamica 24h			prova dinamica 96h	
	anionich e	cationich e	carbonati e bicarbonati	anionich e	cationich e	carbonati e bicarbonati	anionich e	cationich e
A AZZURRE	X	X	X	X	X		X	X
A AZZURRE (pura)	X	X	X	X	X		X	X
SCHLIEL	X	X	X	X	X		X	X
BISCIARO	X	X	X	X	X		X	X
SC CINEREA	X	X	X	X	X		X	X
VARIEGATA	X	X	X	X	X		X	X
SC ROSSA (26m)	X	X	X	X	X	X	X	X
SC ROSSA (49,2m)	X	X	X	X	X	X	X	X
FUCOIDI	X	X	X	X	X		X	X
MAIOLICA BITUMINSA	X	X	X	X	X		X	X
MAIOLICA	X	X	X	X	X	X	X	X
POSIDONIA	X	X	X	X	X		X	X
ROSSO AM	X	X	X	X	X		X	X
MASSICCIO	X	X	X	X	X	X	X	X

Tab 2.8.2 1 Schema di tutte le prove e le analisi eseguite utilizzando l'acqua ultrapura come solvente.

	prova dinamica 24h		
	anioniche	cationiche	Carb e bic
SC ROSSA (26m)	X	X	X
SC ROSSA (49,2m)	X	X	X
MAIOLICA	X	X	X
MASSICCIO	X	X	X

Capitolo 3

Risultati e discussione

3.1 Prova batch statica

3.1.1 Prova statica: diagramma di Piper

Il diagramma di Piper (figura 3.1.1) costituisce un rapido metodo grafico di caratterizzazione delle acque in gruppi aventi caratteristiche chimico-fisiche omogenee e distinguibili da altri gruppi; esso è costituito da due triangoli equilateri sormontati da un rombo: il triangolo di sinistra rappresenta i cationi, quello di destra gli anioni. Il vertice inferiore sinistro del triangolo sinistro è occupato dal Ca^{2+} , quello di destra dalla somma di Na^+ e K^+ , quello superiore dal Mg^{2+} ; il vertice inferiore sinistro del triangolo di destra è occupato dai HCO_3^- , quello di destra dalla somma di Cl^- e F^- quello superiore dai SO_4^{2-} .

L'analisi di ogni tipo di acqua origina tre punti, due posizionati nei due triangoli, uno per i cationi ed uno per gli anioni (proporzionalmente al contenuto relativo dei vari ioni) ed uno nel rombo localizzato all'intersezione delle rette originate dagli altri due punti e tracciate parallelamente alla retta congiungente Ca^{2+} e Mg^{2+} per i cationi e parallelamente alla retta congiungente la somma di Cl^- e F^- e SO_4^{2-} per gli anioni. È indispensabile effettuare un controllo della posizione dei punti anche nei due triangoli in quanto nel rombo sono riportate le somme di SO_4^{2-} e Cl^- e di Ca^{2+} e Mg^{2+} e quindi acque con mineralizzazioni anche diverse possono occupare la medesima posizione.

All'interno del rombo le acque sono suddivise in quattro categorie tramite la suddivisione del rombo in altrettanti rombi più piccoli. Il rombo più in alto è quello delle acque cloruro e solfato calciche e magnesiache, quello di destra è quello delle acque cloruro sodiche e potassiche o solfato sodiche, quello in basso è quello delle acque carbonato sodiche e potassiche, quello di sinistra è quello delle acque bicarbonato calciche e magnesiache (<http://www.arpa.piemonte.it/>).

Tutte le concentrazioni sono espresse in milliequivalenti per litro (meq/L).

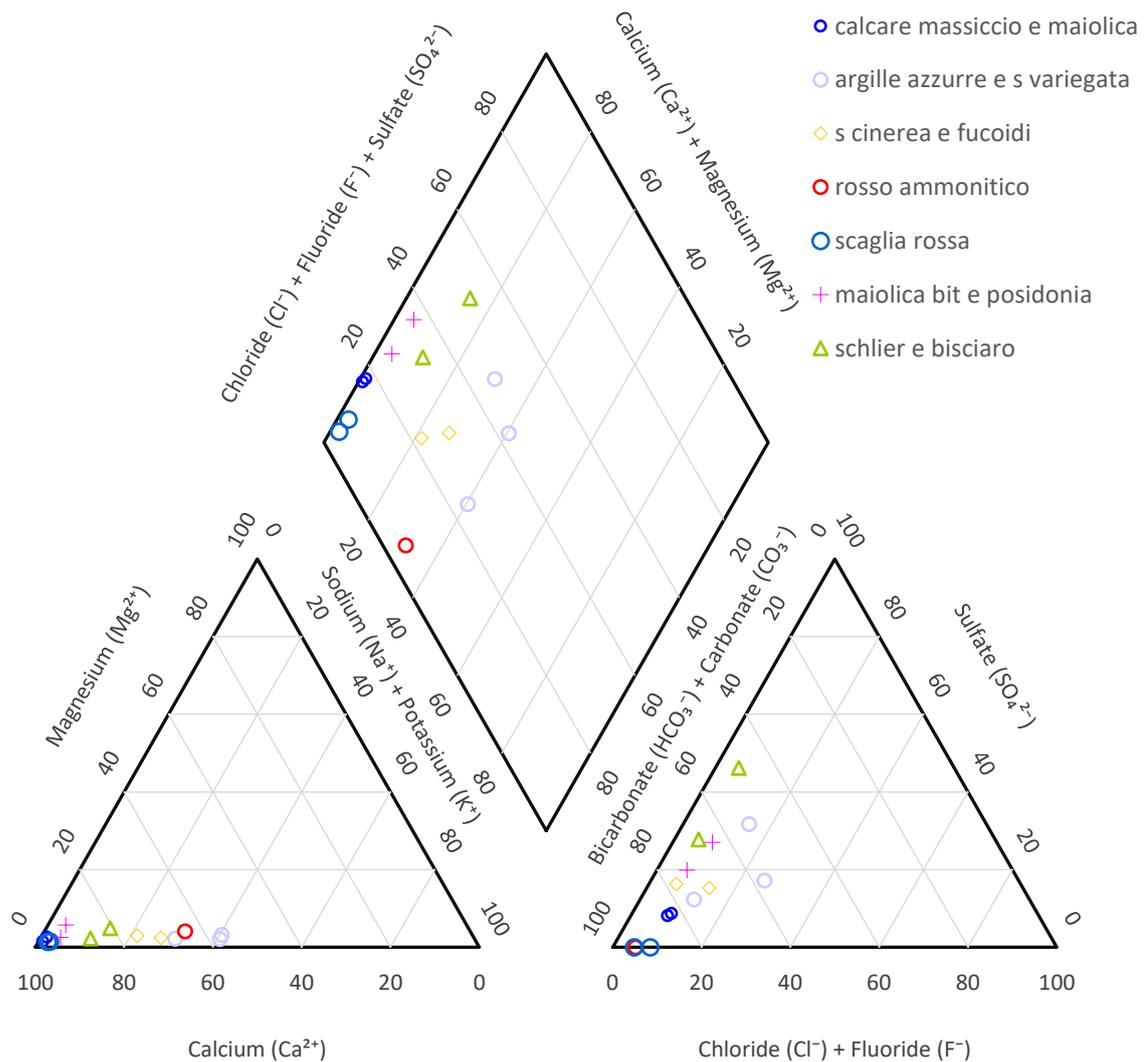


Fig 3.1.1 Diagramma di Piper per la prova statica

In questo diagramma di Piper le acque sono rappresentate a coppie in funzione della loro somiglianza chimico-fisica, quindi abbiamo un gruppo per la Maiolica e il Calcareo Massiccio, uno per le due Scaglie Rosse, uno per il solo Rosso Ammonitico, uno per Schlier e Bisciaro, uno per Scaglia Cinerea e Marne a Fucoidi e poi c'è un gruppo per le Argille Azzurre e la Scaglia Variegata e uno per la Maiolica bituminosa e le Marne a Posidonia.

Nei primi 5 gruppi menzionati non ci sono accoppiamenti che ci sorprendono, poiché sono tutte formazioni litologicamente simili, invece per gli ultimi due gruppi non si segue più questa relazione e osserviamo che le Argille Azzurre hanno un comportamento simile alla

Scaglia Variegata, che teoricamente dovrebbe avere caratteristiche più simili a uno strato calcareo; e la Maiolica bituminosa si comporta come le Marne a Posidonia.

La possibile spiegazione di questi risultati potrebbe essere di natura diversa per le due formazioni. Per la somiglianza tra la Scaglia Variegata e le Argille possiamo ipotizzare che sia stato prelevato un campione di roccia in cui c'è la presenza di marne policrome, comunque presenti in queste rocce, oppure che il campione provenisse dal tetto della formazione, quindi con delle influenze da parte della Scaglia Cinerea.

Invece, per il comportamento da marna della Maiolica bituminosa, possiamo attribuire la causa proprio al bitume che confinava questo strato.

3.2 Prova batch dinamica modificata

3.2.1 Prova dinamica: andamento degli elementi minori

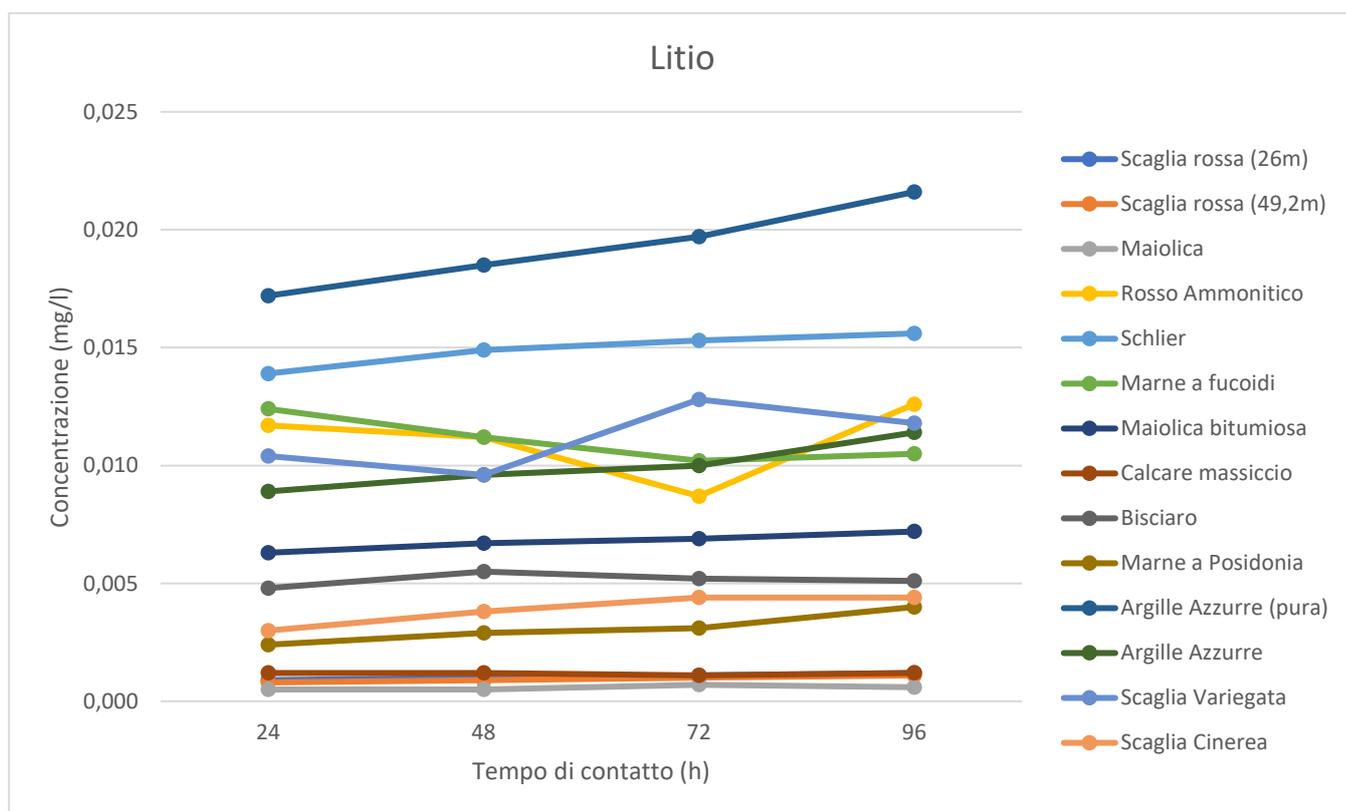


Fig 3.2.1 Concentrazione degli ioni di litio nelle diverse formazioni

Questo grafico rappresenta l'andamento della concentrazione degli ioni di litio al variare del tempo di contatto tra l'acqua e le diverse formazioni rocciose (figura 3.2.1).

I risultati mettono in evidenza che solo per alcune rocce la tendenza risulta crescente nel tempo, ovvero che c'è sensibilità al tempo di permanenza in acqua. Questo vuol dire che in queste rocce un deflusso della falda più lento corrisponde a un aumento della concentrazione degli ioni di litio.

Per tutte le altre tipologie di rocce si può affermare invece che non c'è sensibilità al tempo di contatto e quindi la concentrazione rimane costante. In particolare per quelle con un contenuto inferiore agli 0,005 mg/l possiamo dire che il litio è quasi assente.

Un'altra informazione molto importante che possiamo ricavare, riguarda quali sono le tipologie di rocce che contengono maggiormente litio.

A riguardo possiamo dire che le concentrazioni maggiori (tra gli 0,015 e gli 0,02 mg/l) le troviamo nelle Argille Azzurre pure e nello Schlier. Una concentrazione intermedia ce l'abbiamo nelle Marne a Fucoidi, nel Rosso Ammonitico, nella Scaglia Variegata, nelle Argille Azzurre e nella Maiolica Bituminosa, mentre per le restanti formazioni, ovvero Bisciaro, Scaglia Cinerea, Marne a Posidonia, Maiolica, Calcare Massiccio e le due tipologie di Scaglia Rossa, possiamo ritenere il contenuto di litio nullo.

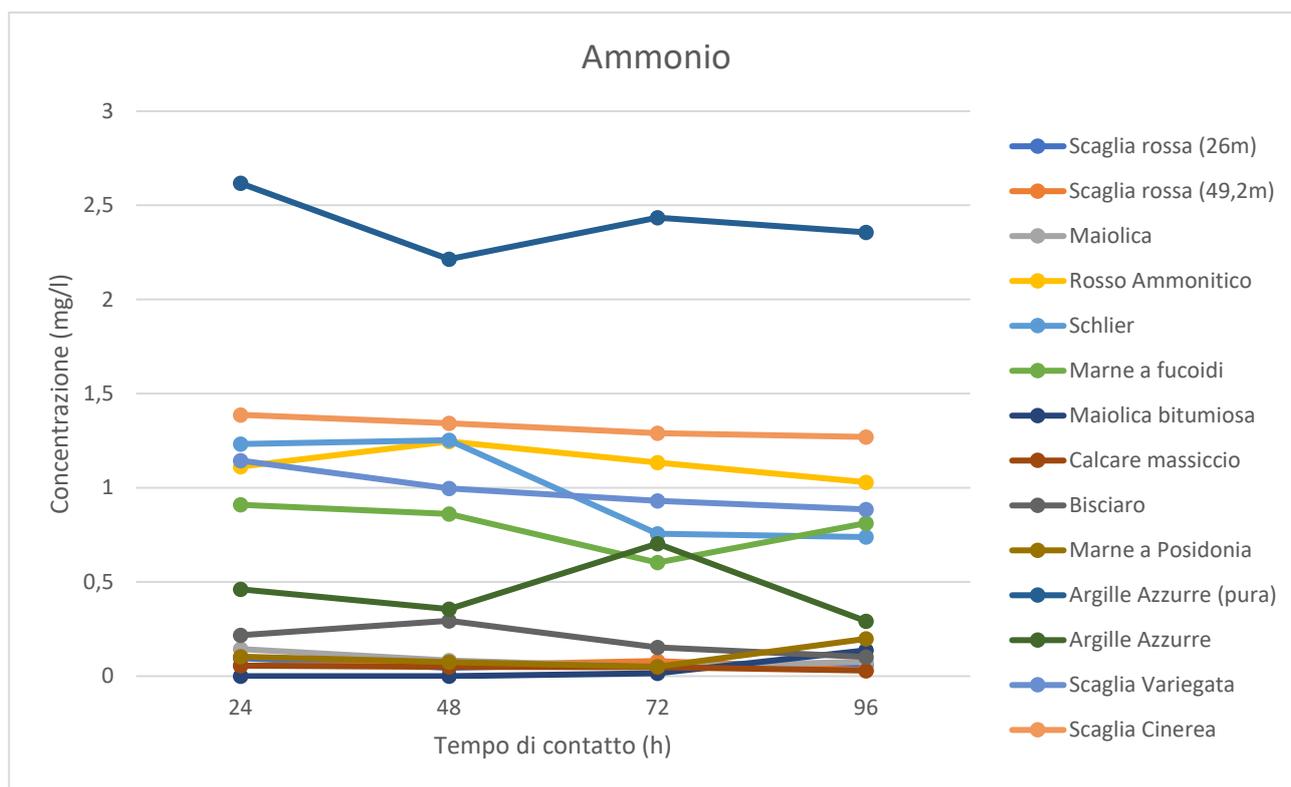


Fig 3.2.2 Concentrazione degli ioni di ammonio nelle diverse formazioni

Questo grafico rappresenta l'andamento della concentrazione degli ioni di ammonio al variare del tempo di contatto tra l'acqua e le diverse formazioni rocciose (figura 3.2.2).

Le caratteristiche che spiccano in questa rappresentazione sono, innanzitutto che non ci sono trend sensibilmente crescenti, anzi, la maggior parte tendono ad essere decrescenti, ciò significa che il contenuto d'ammonio non può essere considerato un buon "tracciante" per la velocità di filtrazione dell'acqua nel sottosuolo.

L'altra cosa che salta subito all'occhio è la suddivisione delle formazioni in 3 diversi gruppi a concentrazioni simili (eccezion fatta per il picco delle Argille Azzurre dopo 72 ore probabilmente dovuto a un errore strumentale).

Il "gruppo" a concentrazione più elevata è formato da una sola roccia, la Maiolica Bituminosa, con concentrazioni che si mantengono intorno ai 2,5 mg/l. Il gruppo con concentrazioni intermedie, dai 0,5 ai 1,5 mg/l è costituito da Scaglia Cinerea, Schlier, Rosso Ammonitico, Scaglia Variegata e Marne a Fucoidi. Le restanti formazioni si collocano nel gruppo con concentrazioni inferiori agli 0,5 mg/l.

È interessante notare come, tutte le litologie acquifere principali, fanno parte del gruppo con concentrazioni basse e questo ci fa pensare che le acque sotterranee presenti nella zona abbiano bassi contenuti di ammonio.

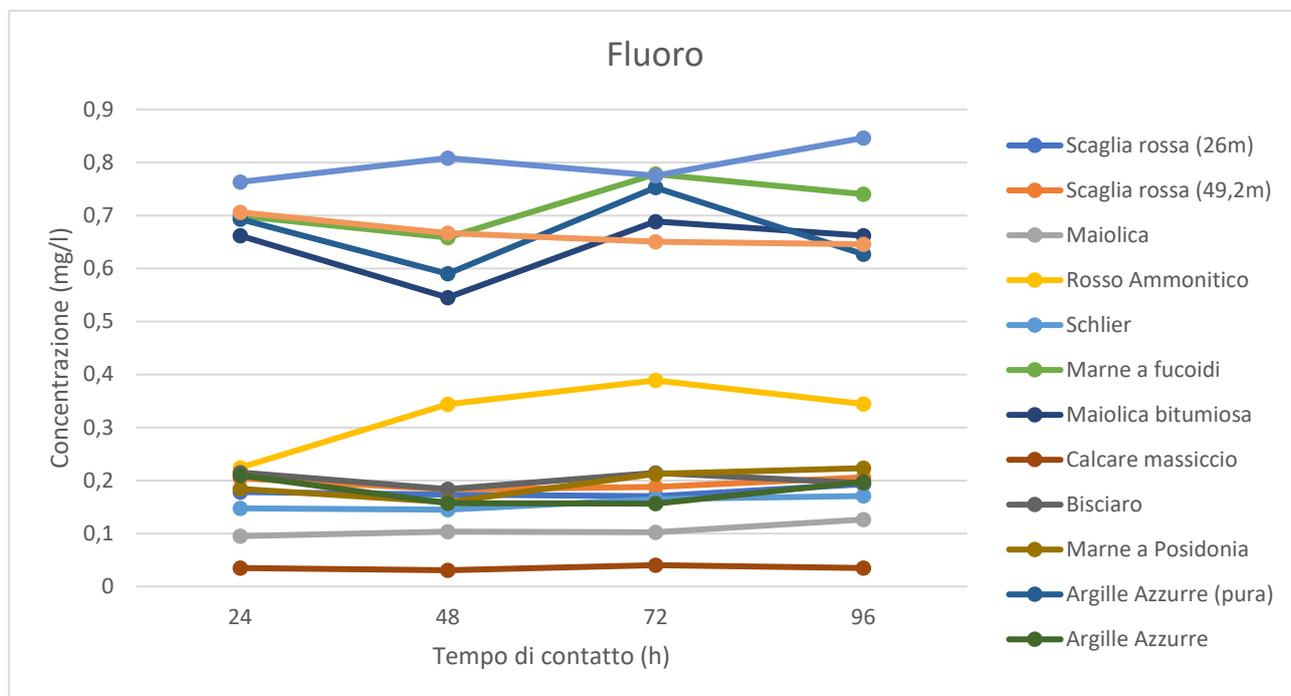


Fig 3.2.3 Concentrazione degli ioni di fluoro nelle diverse formazioni

Questo grafico rappresenta l'andamento della concentrazione degli ioni di fluoro al variare del tempo di contatto tra l'acqua e le diverse formazioni rocciose (figura 3.2.3).

Come nel caso dell'andamento degli ioni di ammonio, anche da questo grafico non si hanno particolari evidenze su formazioni che possono fungere da indicatore per quanto riguarda la velocità di scorrimento delle acque nel sottosuolo, poiché le curve sono molto altalenanti e quindi si possono fare poche osservazioni sull'aumento della concentrazione degli ioni di fluoro nel tempo. Una parziale eccezione a questo discorso può essere fatta per il Rosso Ammonitico, che nonostante un trend leggermente decrescente nelle ultime 24 ore, mostra un raddoppio della concentrazione quasi lineare tra le 24 e le 72 ore.

Una considerazione diversa la possiamo fare, invece, se vogliamo prendere la concentrazione degli ioni di fluoruri come tracciante della tipologia delle rocce che l'acqua sotterranea attraversa. Sotto questo punto di vista, osserviamo che rocce quali Scaglia

Variegata, Marne a Fucoidi, Argille Azzurre, Maiolica Bituminosa e Scaglia Cinerea hanno una concentrazione tra gli 0,8 e gli 0,5 mg/l.

Calcere Massiccio e Maiolica invece hanno contenuti di fluoro molto bassi, rispettivamente inferiori e prossimi agli 0,1 mg/l.

Nel mezzo troviamo le restanti formazioni con valori tra 0.15 e 0.25 mg/l.

Da notare come, i valori di Calcere Massiccio e Maiolica si assomigliano anche in questo caso.

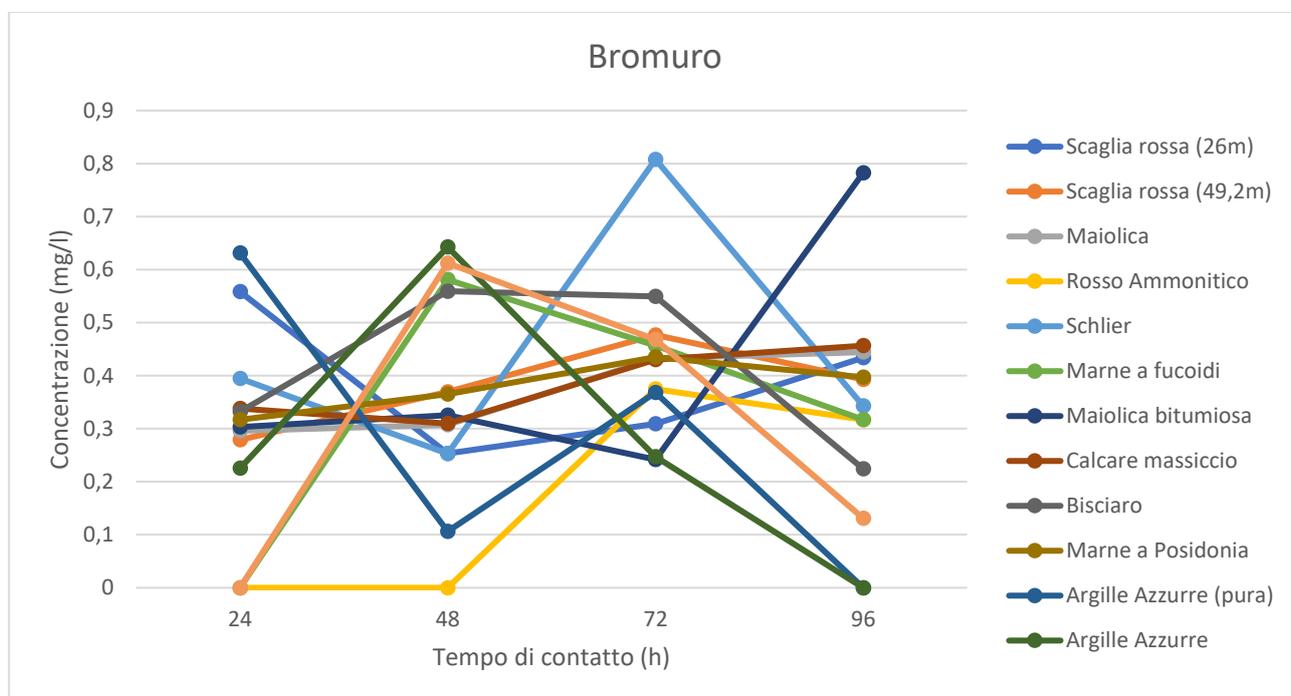


Fig 3.2.4 Concentrazione degli ioni di bromuro nelle diverse formazioni

Questo grafico rappresenta l'andamento della concentrazione degli ioni di bromuro al variare del tempo di contatto tra l'acqua e le diverse formazioni rocciose (figura 3.2.4).

L'analisi di questi risultati non ci consente di trarre nessuna conclusione a riguardo delle relazioni tra concentrazioni di bromuro nelle acque di falda e tipologie di rocce attraversate.

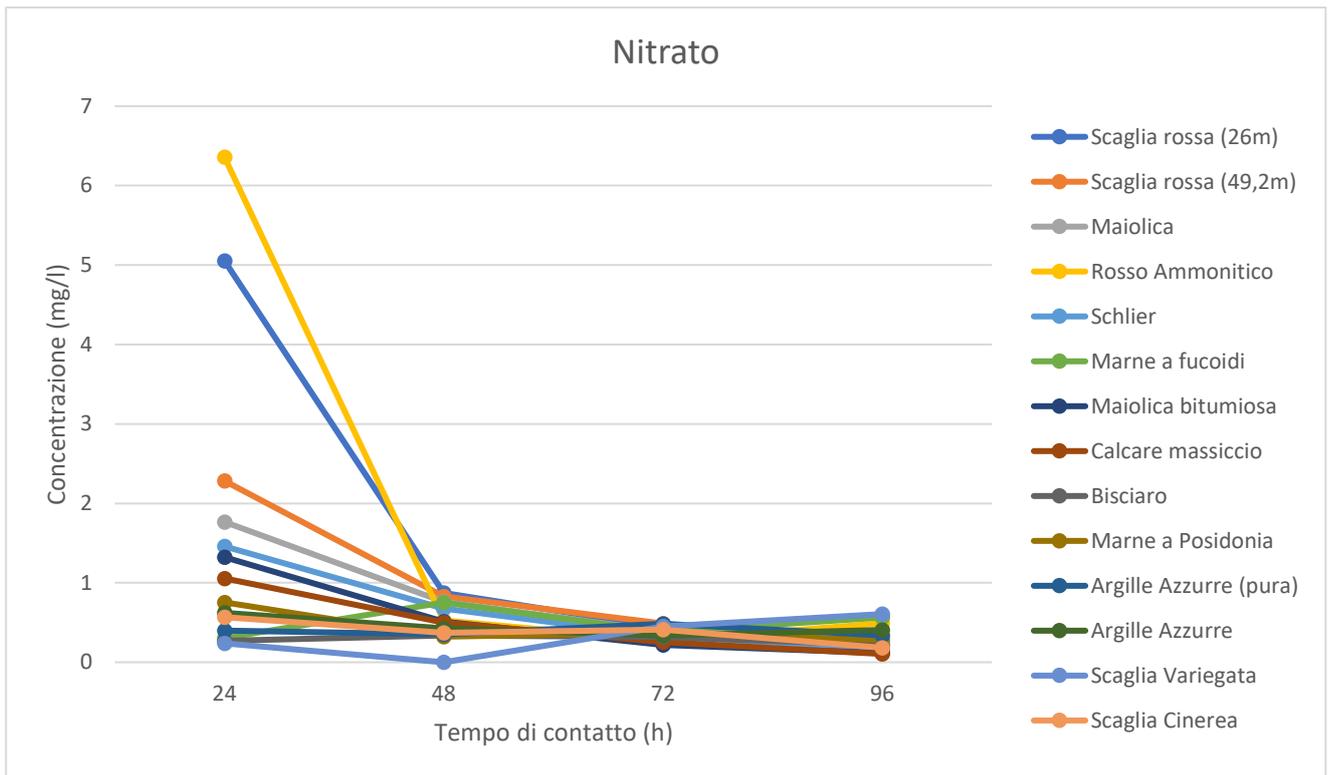


Fig 3.2.5 Concentrazione degli ioni di nitrato nelle diverse formazioni

Questo grafico rappresenta l'andamento della concentrazione degli ioni di nitrato al variare del tempo di contatto tra l'acqua e le diverse formazioni rocciose (figura 3.2.5).

La particolarità di questo grafico, che lo differenzia da tutti gli altri visti finora, è la tendenza comune, da parte di tutte le formazioni, a diminuire sensibilmente la concentrazione di ioni nitrato con tempi di contatto che arrivano a 48 ore, per poi stabilizzarsi a un valore basso, inferiore al mg/l.

Ci sono diverse ipotesi che possono spiegare un andamento di questo tipo: una variazione di pH o di temperatura durante la prova che ha provocato delle reazioni diverse nella prima e nella seconda parte, oppure per motivi legati ad una contaminazione, che può essere stata delle provette o dei contenitori dove è stato stoccato il campione, oppure proprio del cromatografo.

Ovviamente, avendo valori molto simili tra tutte le formazioni per tempi di contatto lunghi, dall'analisi delle acque di falda non posso avere indicazioni sul tipo di rocce attraversato nel corso del loro tragitto, però, se noto un valore superiore a 1-2 mg/l, posso ipotizzare ci sia stata lisciviazione con rocce quali Rosso Ammonitico o Scaglia Rossa.

3.2.2 Prova dinamica: diagrammi di Schoeller modificati

I grafici riportati in questa sezione sono costruiti sulla base del grafico di Schoeller, il quale permette di caratterizzare dal punto di vista idrochimico le acque attraverso una correlazione tra le concentrazioni dei costituenti fondamentali. Questo ha nei due assi principali, il contenuto di elementi quali calcio, magnesio, sodio più potassio, cloruri, solfati e bicarbonati e nell'altro la concentrazione di questi ioni in milliequivalenti su litro, disposti su un asse in scala logaritmica.

La sostanziale differenza tra i grafici sottostanti, chiamati di "Schoeller modificato", da quelli puramente di Schoeller è la mancanza di un elemento importante, cioè i bicarbonati, a causa del fatto che nel corso delle prove non è stato possibile campionare un quantitativo di acqua sufficiente per eseguire tali determinazioni.

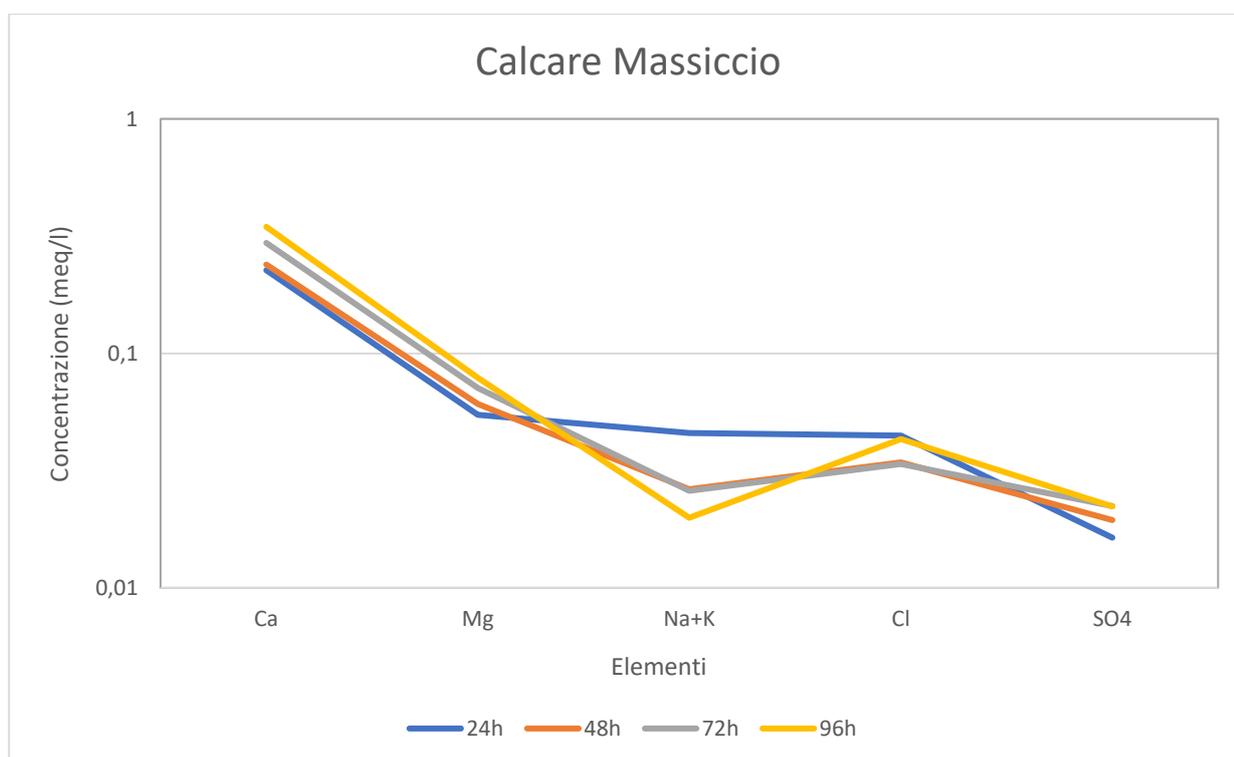


Fig 3.2.6 Diagramma di Schoeller modificato per il Calcare Massiccio

Il grafico sopra raffigurato, rappresenta l'andamento del contenuto degli ioni calcio, magnesio, sodio, potassio, cloruro e solfati per diversi tempi di contatto, ovvero per 24, 48, 72 e 96 ore, per un campione di calcare massiccio (figura 3.2.6).

Come ci si aspettava, il Calcare Massiccio ha una netta predominanza degli ioni di calcio, rispetto a tutti gli altri, e infatti le acque sorgive uscenti da questo acquifero possono considerarsi bicarbonato calciche con leggeri arricchimenti in magnesio e cloruri, a meno di eventuali passaggi in altre rocce.

Tutti gli altri elementi di questo grafico sono contenuti con concentrazioni di un ordine di grandezza inferiore rispetto al calcio e in quantitativi molto simili tra loro.

Per quanto riguarda l'andamento delle concentrazioni nel tempo, per calcio, magnesio e solfati è sempre crescente, nel sodio-potassio, invece, si ha un andamento decrescente molto accentuato nel passaggio tra 24 e 48 ore. I cloruri invece registrano un andamento costante nei primi due campionamenti, poi una diminuzione tra le 48 e le 72 ore ed infine l'andamento ritorna costante per le ultime due rilevazioni.

Il motivo di questi decrementi dopo 24 o 48 ore possono essere ricondotti a delle reazioni causate da variazioni di temperature o pH, oppure semplicemente a un errore in fase di prelievo o analisi.

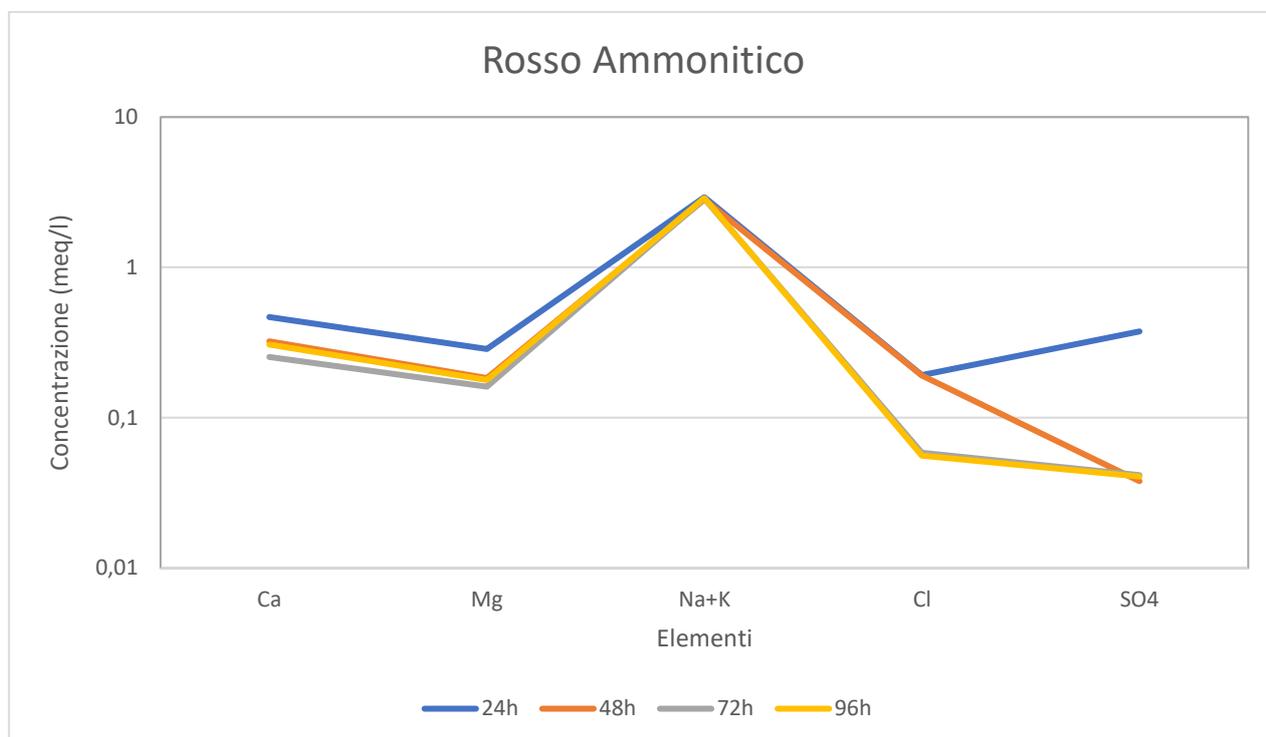


Fig 3.2.7 Diagramma di Schoeller modificato per il Rosso Ammonitico

Il grafico sopra raffigurato, rappresenta l'andamento del contenuto degli ioni calcio, magnesio, sodio, potassio, cloruro e solfati per diversi tempi di contatto, ovvero per 24, 48, 72 e 96 ore, per un campione di Rosso Ammonitico (figura 3.2.7).

Questa rappresentazione è particolare, dato che il contenuto di ioni predominante non è il calcio, ma quello della somma tra sodio e potassio. Il calcio si piazza al secondo posto per concentrazione degli elementi, seguito poi da cloruri, magnesio e potassio che però hanno valori molto diversi al variare dei tempi di contatto.

Studiando appunto l'andamento nel tempo, possiamo dire che calcio e magnesio si comportano allo stesso modo, partono con una concentrazione massima dopo 24 ore di prova batch, per poi stabilizzarsi su un valore leggermente più basso.

La somma di sodio e potassio rimane pressochè identica nel corso delle 4 prove.

Nel caso di cloruri e solfati il comportamento è particolare. Per i cloruri riscontriamo un valore uguale per i primi due campionamenti, poi, però, dalle 72 ore, la concentrazione si abbassa di un valore non trascurabile. Per i solfati invece accade la stessa cosa che si verifica nel calcio e nel magnesio, ovvero la concentrazione dopo 24 ore è più alta rispetto ai 3 restanti campionamenti, con la differenza che qui la variazione è molto più ampia.

Il Rosso Ammonitico presenta una grande difformità tra i valori, che si riscontra sia in questo grafico, ma anche in quello di nitrato e bromuro, è quindi difficile riuscire a fornire un'interpretazione corretta di questi comportamenti senza fare ulteriori analisi.

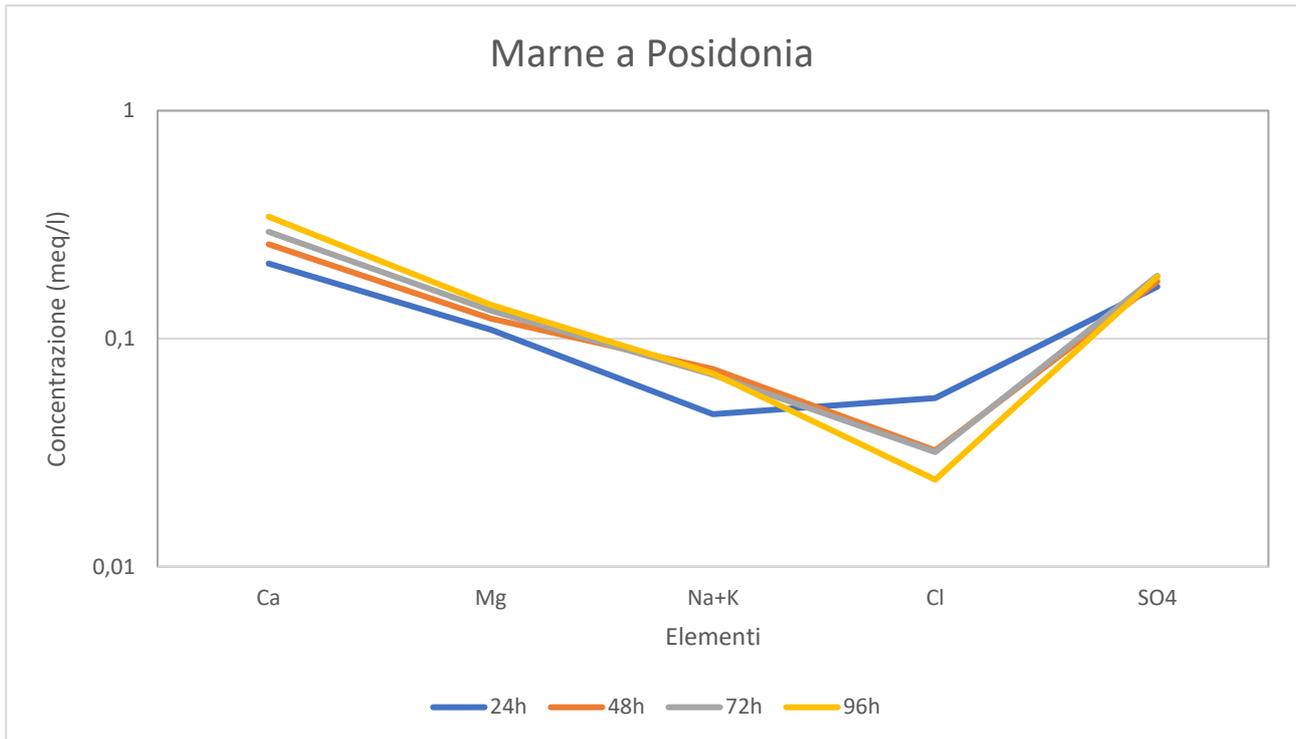


Fig 3.2.8 Diagramma di Schoeller modificato per le Marne a Posidonia

Il grafico sopra raffigurato, rappresenta l'andamento del contenuto degli ioni calcio, magnesio, sodio, potassio, cloruro e solfati per diversi tempi di contatto, ovvero per 24, 48, 72 e 96 ore, per un campione di Marne a Posidonia (figura 3.2.8).

Per questo campione, essendo litologicamente una marna, non abbiamo una presenza di calcio predominante, infatti oltre a quello il solfato ha una concentrazione abbastanza elevata. Gli altri tre elementi, invece, si trovano in quantità minori.

L'andamento delle concentrazioni nel tempo è quello che possiamo definire "classico", ovvero c'è un leggero incremento per tutti gli elementi, ad eccezione del cloruro, dove le cose si ribaltano e l'andamento risulta decrescente.

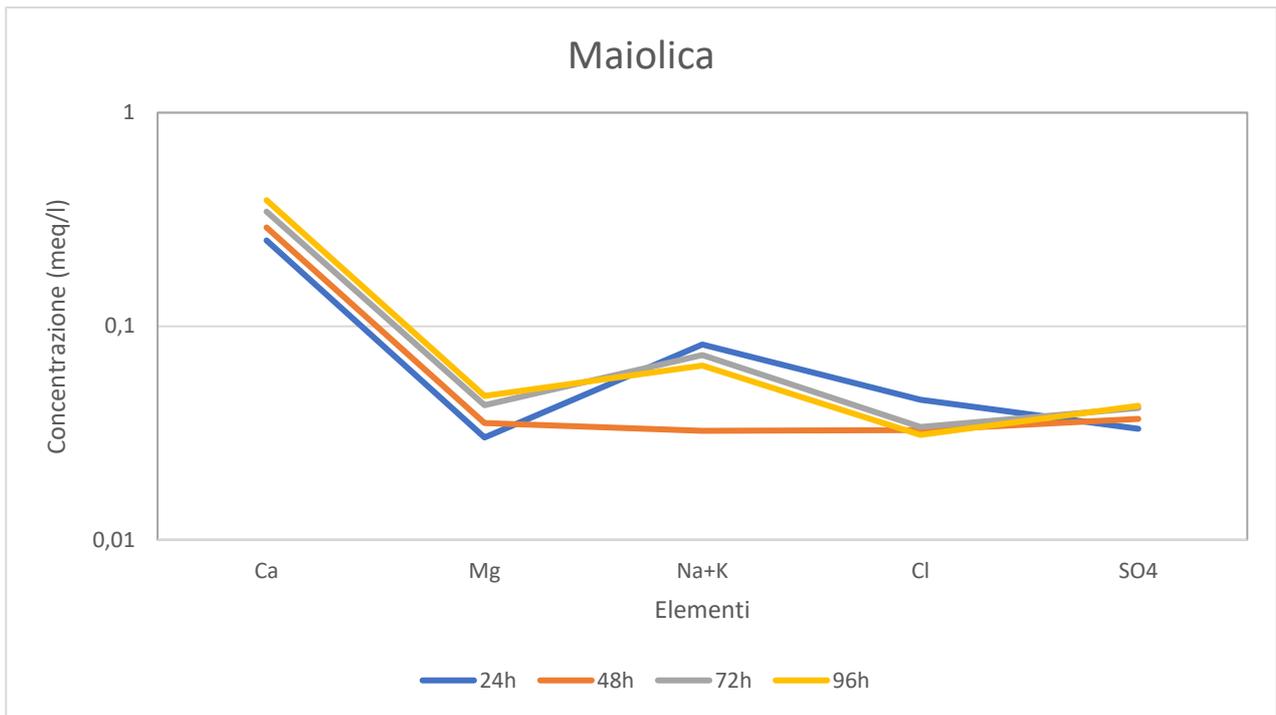


Fig 3.2.9 Diagramma di Schoeller modificato per la Maiolica

Il grafico sopra raffigurato, rappresenta l'andamento del contenuto degli ioni calcio, magnesio, sodio, potassio, cloruro e solfati per diversi tempi di contatto, ovvero per 24, 48, 72 e 96 ore, per un campione di Maiolica (figura 3.2.9).

Come ci si aspettava, anche in questo caso il contenuto di calcio è predominante e abbiamo anche in questo caso un'acqua bicarbonato calcica. Gli altri elementi presenti, in ordine di quantità decrescenti sono il sodio-potassio, i solfati e infine i cloruri e il magnesio che hanno concentrazioni simili.

Nei primi due elementi rappresentati, ovvero calcio e magnesio, si nota molto bene come le concentrazioni subiscano un sensibile incremento all'aumentare del tempo di contatto.

Nella somma di sodio e potassio 3 linee su 4 mostrano un andamento decrescente e lineare nel tempo, ma la linea delle 48 si discosta molto da questo trend. In questo caso l'ipotesi più accreditata è quella dell'errore in una delle fasi tra il prelievo del campione e la sua analisi. Possiamo affermare questo principalmente per due motivi, il primo è che quello delle 48 ore è un campionamento intermedio e non iniziale o finale, quindi se lo stesso andamento non lo si riscontra nella linea che rappresenta il campionamento precedente, quella delle 24 ore, o nelle linee di campionamento successive, è difficile che quel valore sia veritiero. Il

secondo motivo è dovuto al fatto che questo scostamento non è controbilanciato da nessun'altra variazione delle concentrazioni di altri elementi per un tempo di contatto di 48 ore.

Nel cloruro riscontriamo la solita diminuzione di concentrazione nel passaggio dalle 24 alle 48 ore, per poi avere un quantitativo costante all'aumentare dei tempi di contatto. In questo caso, però, la diminuzione è molto più limitata rispetto agli altri casi.

Infine troviamo il solfato dove, seppur in maniera molto lieve, le concentrazioni aumentano nel corso delle 96 ore della prova.

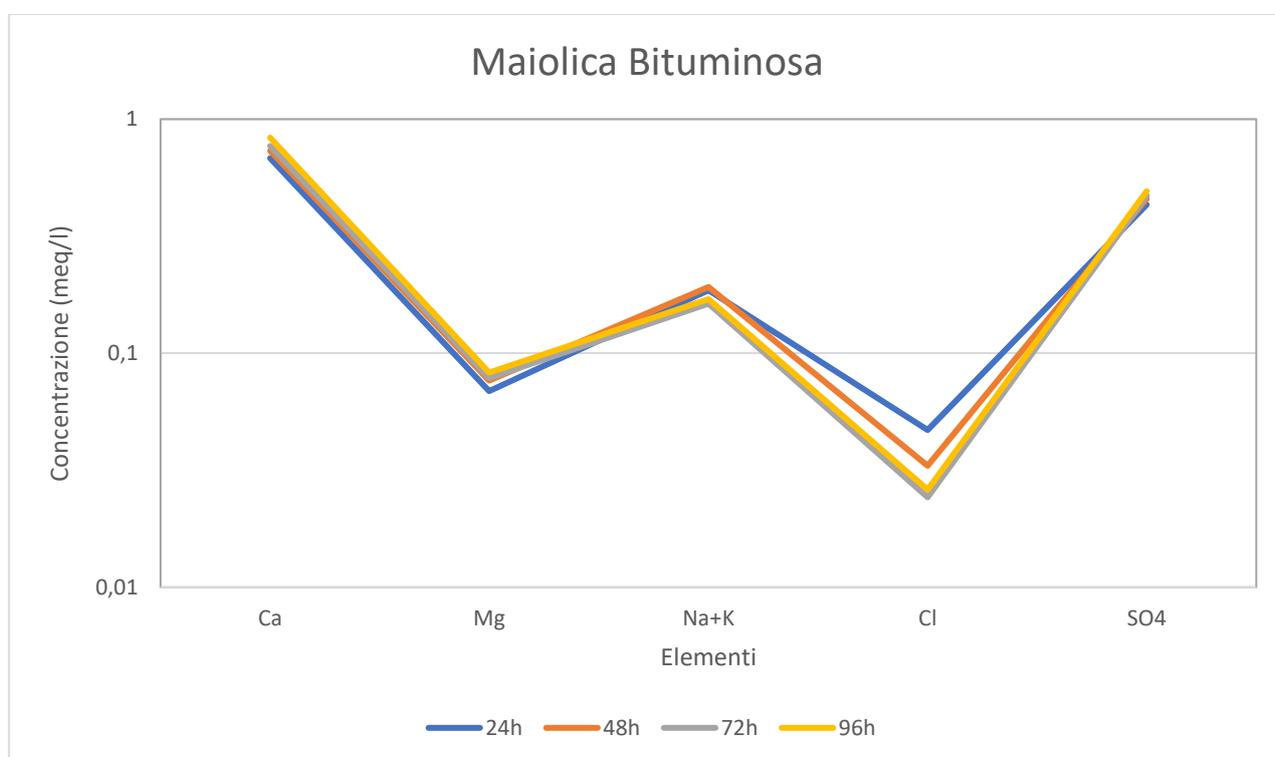


Fig 3.2.10 Diagramma di Schoeller modificato per la Maiolica bituminosa

Il grafico sopra raffigurato, rappresenta l'andamento del contenuto degli ioni calcio, magnesio, sodio, potassio, cloruro e solfati per diversi tempi di contatto, ovvero per 24, 48, 72 e 96 ore, per un campione di Maiolica bituminosa (figura 3.2.10).

In questo grafico troviamo una forma caratteristica, quella a "W", che ci indica la predominanza di calcio, solfati e sodio-potassio. Nel dettaglio, gli estremi sono più alti del

centro, quindi gli ioni contenuti maggiormente sono calcio e solfati, senza una netta predominanza di uno rispetto all'altro, poi sodio-potassio ed infine magnesio e calcio.

Per quasi tutti gli elementi non si evidenzia un cambiamento delle concentrazioni nel corso della durata della prova, l'unica eccezione è data dagli ioni cloruro, i quali, diminuiscono sia nel passaggio dalle 24 alle 48 ore, che nel successivo, dalle 48 alle 72 ore, per poi assestarsi in quella posizione.

Anche in questo caso, come in altre situazioni già viste, potrebbero essersi verificate delle reazioni che hanno portato alla precipitazione degli ioni cloruro, ad esempio per variazioni di pH o di temperatura.

Analizzando i grafici delle due formazioni di Maiolica, possiamo notare che ci sono veramente pochi punti in comune tra i due. Partendo dalla forma completa del grafico, quello della Maiolica pura somiglia molto di più a quello di tutte le altre formazioni calcaree, mentre quello per la maiolica bituminosa si può benissimo associare a un grafico di una litologia marnosa.

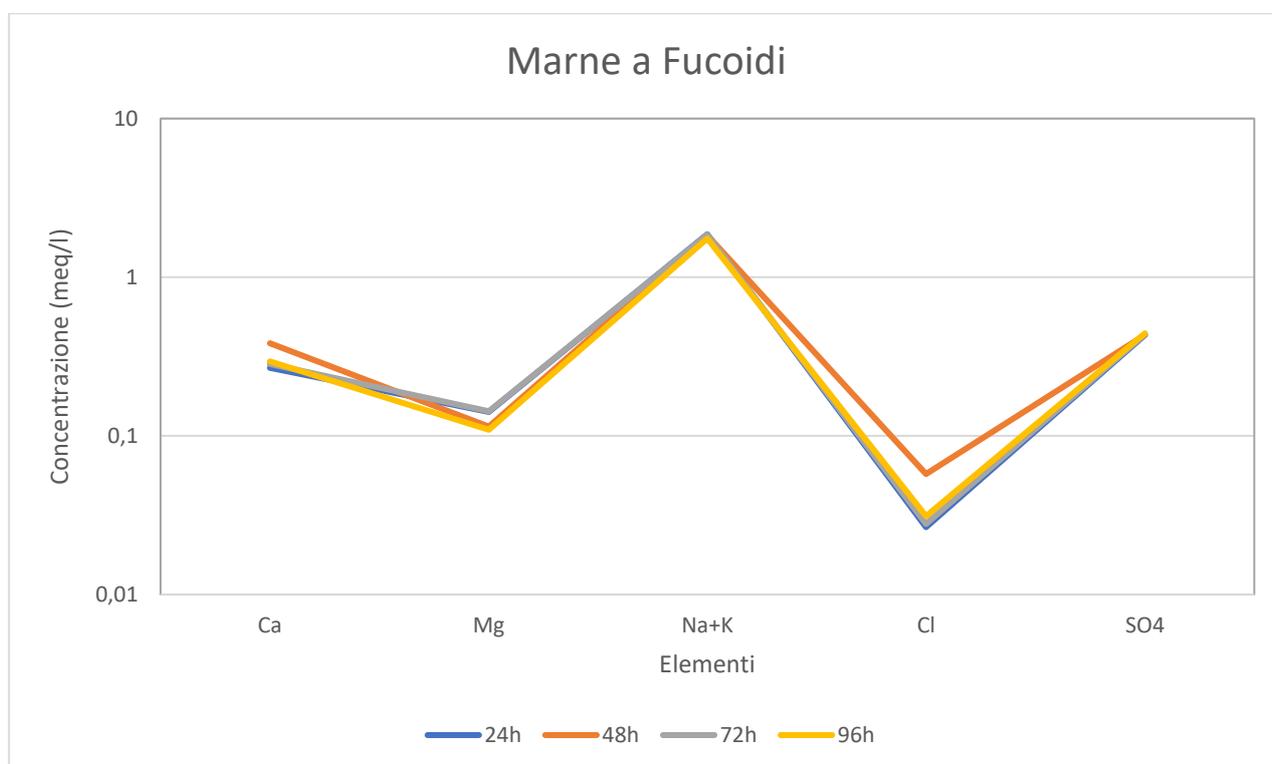


Fig 3.2.11 Diagramma di Schoeller modificato per le Marne a Fucoidi

Il grafico sopra raffigurato, rappresenta l'andamento del contenuto degli ioni calcio, magnesio, sodio, potassio, cloruro e solfati per diversi tempi di contatto, ovvero per 24, 48, 72 e 96 ore, per un campione di Marne a Fucoidi (figura 3.2.11).

L'andamento di questo grafico, che come il precedente è a forma di "W", ci identifica come gli alcalino terrosi sono gli elementi predominanti, con una percentuale di solfati maggiore rispetto a quella di calcio.

Gli altri due ioni, magnesio e cloruro li troviamo in concentrazioni inferiori, con il magnesio un po' più presente rispetto al cloruro.

A livello di concentrazioni degli ioni nel corso della prova, sia nel calcio che nel magnesio abbiamo dei valori quasi costanti, con dei valori che escono dalla media ma di piccole quantità, quindi trascurabili. Cosa che non succede per sodio-potassio e solfati in cui i valori sono praticamente identici in tutti e quattro i campionamenti.

L'unico elemento che evidenzia qualche difformità è il cloruro, in cui la concentrazione dopo 48 ore è più alta rispetto a tutti gli altri prelievi e possiamo quindi fare lo stesso discorso fatto per il valore di sodio-potassio nella maiolica, ovvero che la causa è probabile che stia in qualche contaminazione tra la fase di campionamento e le analisi o proprio di un errore del cromatografo o di integrazione delle curve, dato che comunque la variazione è molto limitata.

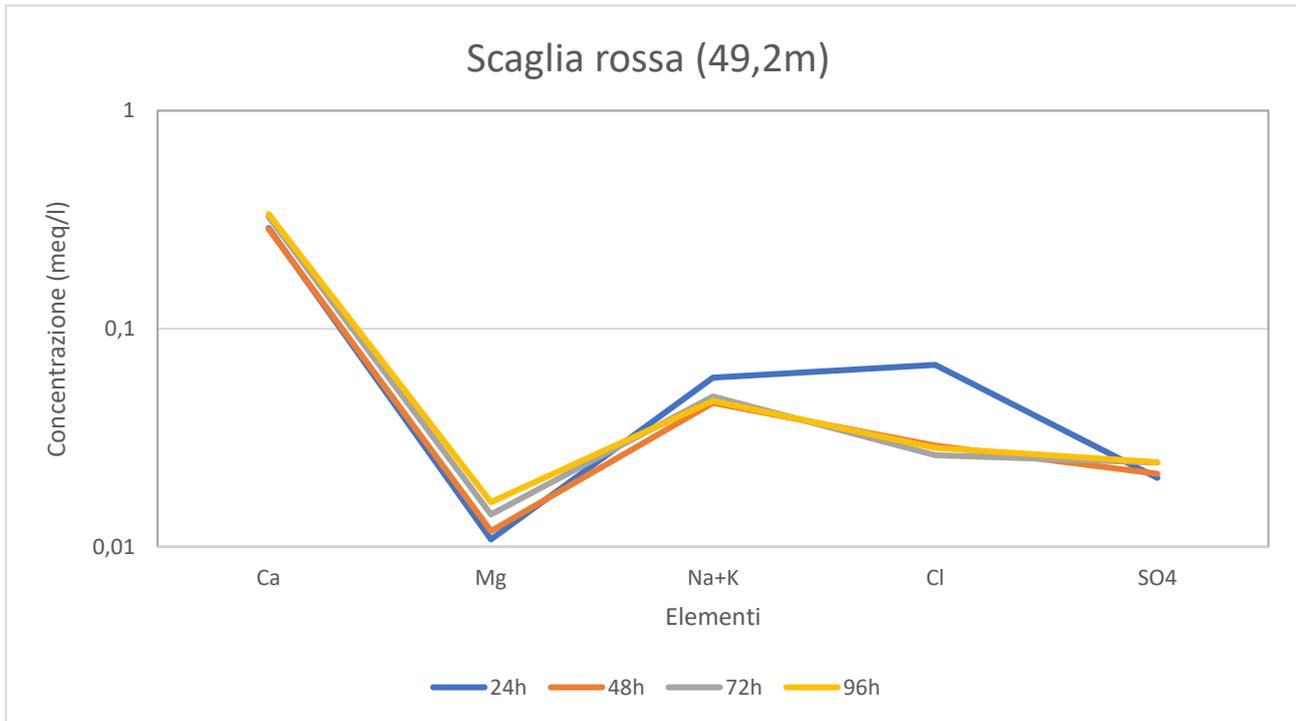


Fig 3.2.12 Diagramma di Schoeller modificato per la Scaglia Rossa (49.2m)

Il grafico sopra raffigurato, rappresenta l'andamento del contenuto degli ioni calcio, magnesio, sodio, potassio, cloruro e solfati per diversi tempi di contatto, ovvero per 24, 48, 72 e 96 ore, per un campione di Scaglia Rossa prelevata a 49.2 metri di profondità (figura 3.2.12).

In questo caso abbiamo una predominanza degli ioni calcio rispetto a tutti gli altri elementi, con le concentrazioni degli ioni secondari, ovvero sodio-potassio, cloruri e solfati molto simili tra di loro, ma sempre con la superiorità degli alcalino-terrosi, e quindi anche in questo caso parliamo di acqua bicarbonato calcica.

Se analizziamo le variazioni di concentrazione dei singoli elementi a tempi di contatto diversi, notiamo che per calcio e solfati non ci sono variazioni, per il magnesio c'è un aumento costante nel tempo, mentre sodio-potassio e cloruri evidenziano la solita presenza di una probabile reazione nel passaggio tra le 24 e le 48 ore o di un qualche tipo di errore nel processo di campionamento, stoccaggio e analisi.

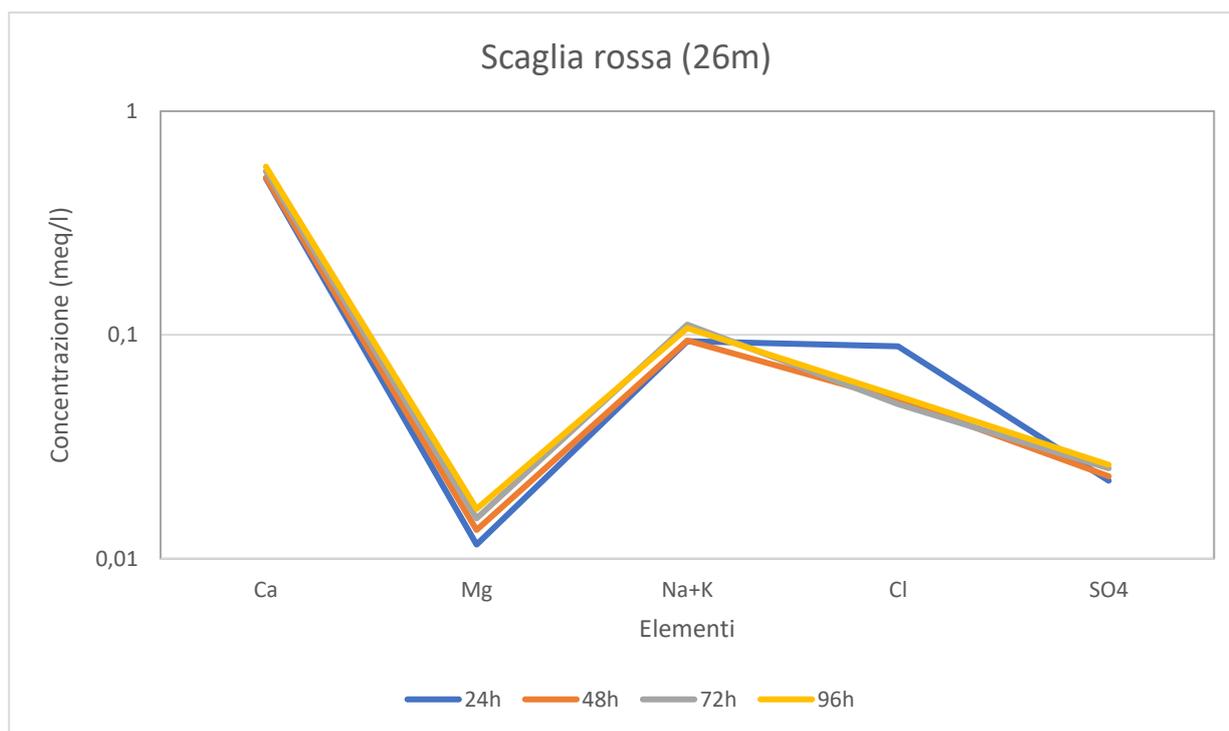


Fig 3.2.13 Diagramma di Schoeller modificato per la Scaglia Rossa (26m)

Il grafico sopra raffigurato, rappresenta l'andamento del contenuto degli ioni calcio, magnesio, sodio, potassio, cloruro e solfati per diversi tempi di contatto, ovvero per 24, 48, 72 e 96 ore, per un campione di Scaglia Rossa prelevata a 26 metri di profondità (figura 3.2.13).

Ciò che viene evidenziato è una netta predominanza degli ioni calcio rispetto a tutti gli altri elementi. In seconda battuta vediamo che l'altro contributo predominante è dato somma tra sodio e potassio e poi in ordine decrescente troviamo i cloruri, i solfati e il magnesio in quantità quasi nulle. Possiamo quindi dire che quest'acqua è di tipo bicarbonato calcico.

Per quanto riguardano invece le variazioni di concentrazione dei singoli elementi al variare del tempo di contatto della prova, osserviamo che nel calcio, così come nel solfato, c'è un aumento di concentrazione molto limitato, pressochè nullo. Questo aumento è invece un po' più marcato negli ioni di magnesio e di sodio-potassio.

Gli ioni cloruro, invece, si comportano in modo particolare, ovvero la concentrazione decresce sensibilmente all'aumentare del tempo di contatto, non in maniera lineare, ma il decremento è tutto contenuto al passaggio tra le 24 e le 48 ore, per poi stabilizzarsi su quei livelli di concentrazione.

È quasi lo stesso comportamento che si è riscontrato nel grafico del nitrato, quindi anche le considerazioni che si possono fare sono le stesse, cioè questo andamento può essere dovuto a qualche reazione (di ossidoriduzione ad esempio) che ha provocato la precipitazione di questi elementi, che si è verificata per una variazione di pH o di temperatura in questo lasso di tempo, oppure per errori strumentali del cromatografo o per la contaminazione di ambienti di stoccaggio dei campioni.

Vedere però che elementi diversi hanno lo stesso comportamento, lascia pensare sempre di più alla prima ipotesi, piuttosto che alla contaminazione degli ambienti.

Confrontando i valori dei due grafici rappresentanti la Scaglia Rossa, notiamo moltissime analogie, sia a livello qualitativo, che quantitativo.

Delle differenze le possiamo notare nelle concentrazioni di sodio-potassio, cloruri e solfati, ma soprattutto si differenziano i picchi della curva delle 24 ore che è solo nel cloruro nella scaglia più superficiale, mentre sono presenti sia nei cloruri che nel sodio-potassio in quella più profonda.

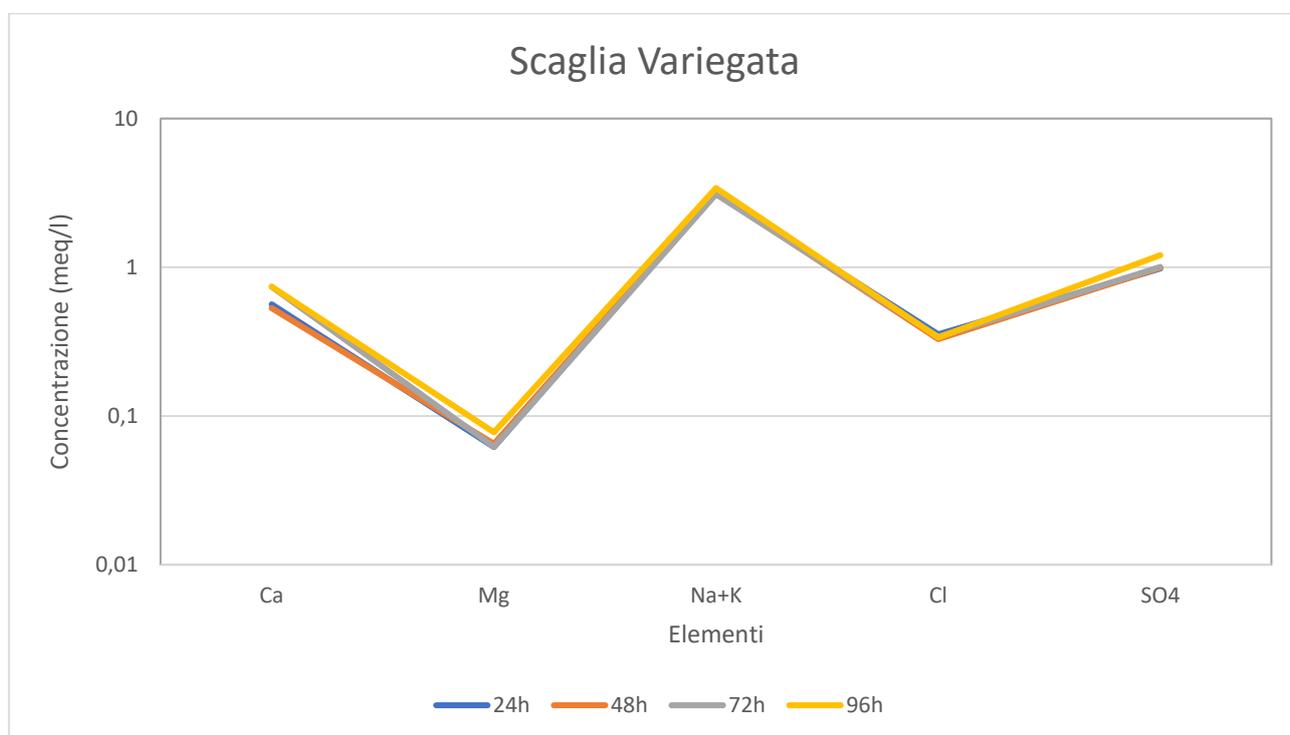


Fig 3.2.14 Diagramma di Schoeller modificato per la Scaglia Variegata

Il grafico sopra raffigurato, rappresenta l'andamento del contenuto degli ioni calcio, magnesio, sodio, potassio, cloruro e solfati per diversi tempi di contatto, ovvero per 24, 48, 72 e 96 ore, per un campione di Scaglia Variegata (figura 3.2.14).

Per questa formazione il contenuto predominante è dato dalla somma sodio più potassio, seguito dai solfati, dal calcio e i cloruri e infine, dal magnesio.

Sull'andamento delle concentrazioni nel tempo c'è molto poco da dire dato che le concentrazioni rimangono praticamente costanti durante il corso di tutta la prova, al contrario, invece, sorgono dei dubbi nel vedere questo tipo di comportamento in una scaglia cinerea, visto che la forma a "W" l'abbiamo sempre associata a formazioni marnose.

Quindi, come già osservato dal diagramma di piper per le prove statiche, la possibile risposta a questo tipo di comportamento per una formazione che dovrebbe essere composta principalmente da calcari micritici, calcari marnosi e marne policrome, disposte in strati medi o sottili, sta che il campione prelevato appartenga a uno strato marnoso policromo, oppure che si trovi in una posizione vicina al tetto della formazione, che quindi viene influenzata dalla Scaglia Cinerea.

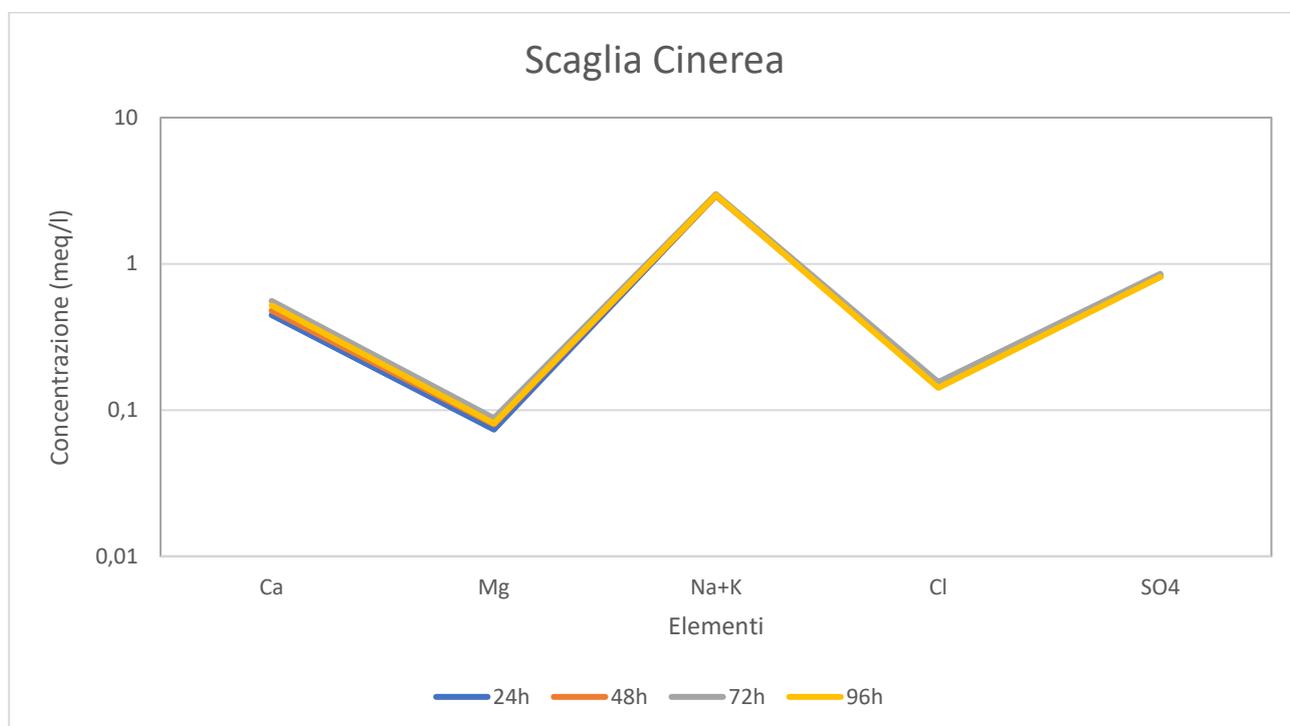


Fig 3.2.15 Diagramma di Schoeller modificato per la Scaglia Cinerea

Il grafico sopra raffigurato, rappresenta l'andamento del contenuto degli ioni calcio, magnesio, sodio, potassio, cloruro e solfati per diversi tempi di contatto, ovvero per 24, 48, 72 e 96 ore, per un campione di Scaglia Cinerea (figura 3.2.15).

Dal punto di vista delle concentrazioni nel tempo non ci sono differenze dato che anche qui le concentrazioni rimangono costanti.

L'unica piccola variazione la troviamo sotto l'aspetto del contenuto ionico, infatti abbiamo come concentrazioni predominanti quelle del sodio-potassio, ma il calcio aumenta leggermente e si porta quasi ai livelli dei solfati. Cloruri e magnesio rimangono con concentrazioni inferiori.

Confrontando questo grafico con quello precedente, della scaglia cinerea, notiamo che le differenze sono minime sia nella forma che nelle concentrazioni. Le principali differenze le troviamo negli ultimi due elementi, cloruri e solfati, i quali sono maggiormente presenti nella Scaglia Variegata.

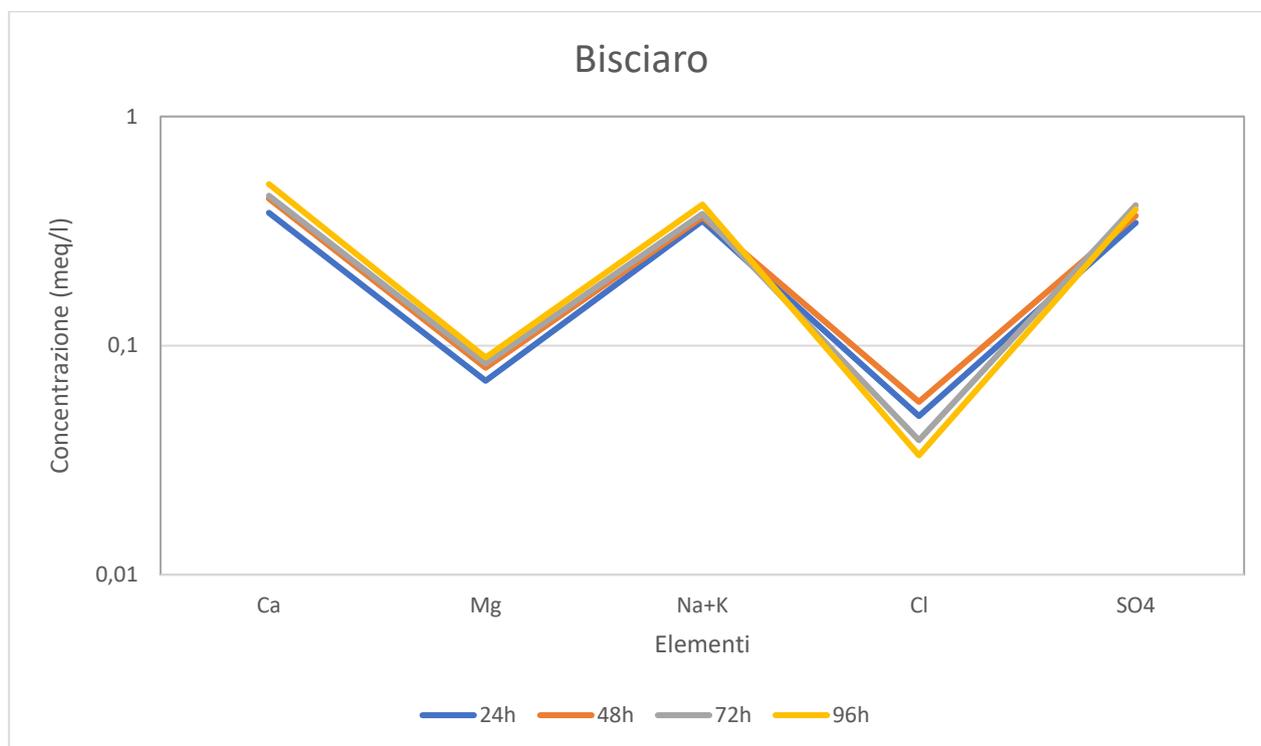


Fig 3.2.16 Diagramma di Schoeller modificato per il Bisciario

Il grafico sopra raffigurato, rappresenta l'andamento del contenuto degli ioni calcio, magnesio, sodio, potassio, cloruro e solfati per diversi tempi di contatto, ovvero per 24, 48, 72 e 96 ore, per un campione di Bisciario (figura 3.2.16).

Essendo il Bisciario un calcare marnoso, ci aspettavamo di ritrovare questa forma già vista per altre formazioni di questo tipo, dove però in questo caso abbiamo la particolarità che i valori massimi di concentrazione, cioè quelli di calcio, sodio-potassio e solfato, sono molto simili tra loro, quindi si può affermare che c'è equipotenza tra questi elementi.

Gli altri due elementi sono presenti in quantità minore, con una leggera tendenza verso il magnesio.

A livello di concentrazioni nel tempo, possiamo dire che abbiamo sempre un leggero, ma lineare, incremento di tutti gli ioni nel corso della prova, tranne che per il caso del cloro dove si verifica una situazione particolare.

Nel dettaglio, quello che visualizziamo per gli ioni di cloro è un leggero aumento del contenuto nel passaggio dalle 24 alle 48 ore, e fino a qui possiamo dire che siamo in linea con quello che accade in tutti gli altri elementi, poi però superate le 48 ore il trend si inverte e inizia un decremento delle concentrazioni, che è più elevato nel passaggio dalle 48 alle 72 e risulta contenuto, ma comunque presente nelle ultime 24 ore.

Questo comportamento è probabilmente sintomo di un cambiamento all'interno della soluzione che ha portato alla precipitazione dei cloruri dopo le 48 ore.

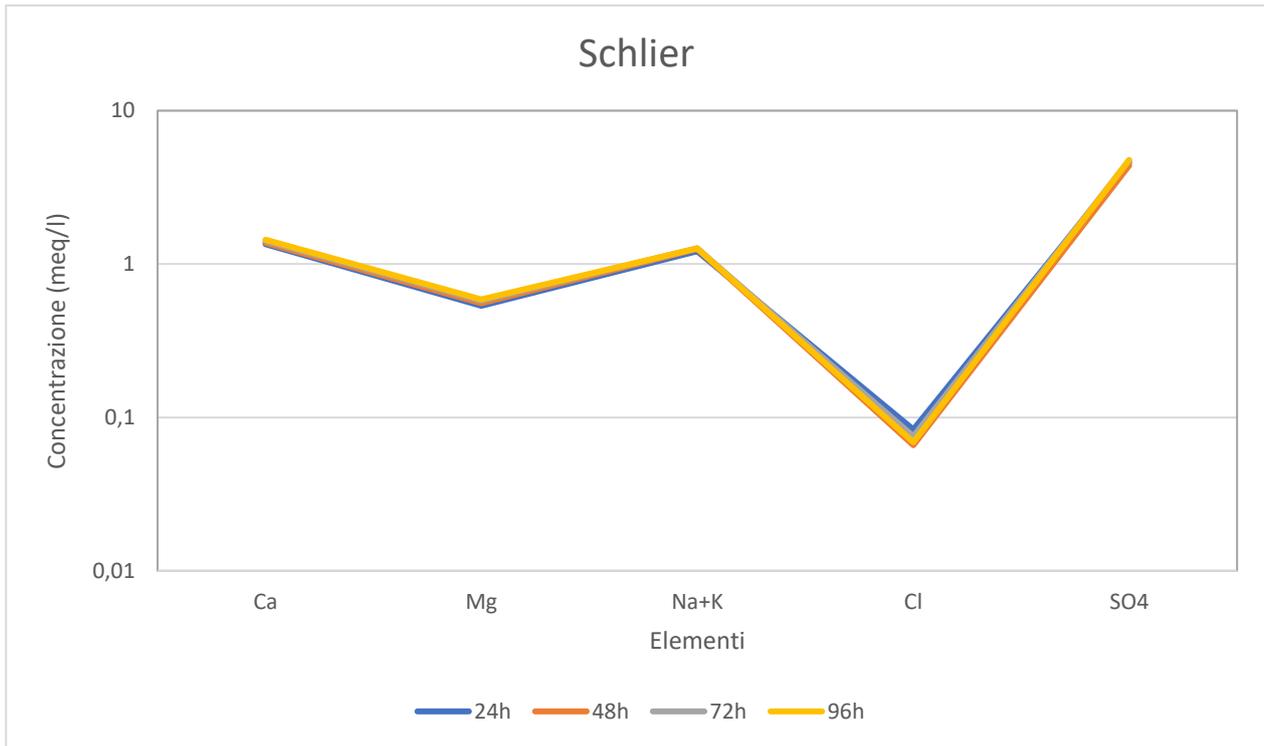


Fig 3.2.17 Diagramma di Schoeller modificato per lo Schlier

Il grafico sopra raffigurato, rappresenta l'andamento del contenuto degli ioni calcio, magnesio, sodio, potassio, cloruro e solfati per diversi tempi di contatto, ovvero per 24, 48, 72 e 96 ore, per un campione di Schlier (figura 3.2.17).

In questo caso l'elemento a maggior concentrazione è il solfato, seguito da calcio e sodio più potassio a concentrazioni leggermente inferiori, ma sempre appartenenti allo stesso ordine di grandezza, quindi non si può parlare di facies geochimica, ma si parla di assenza di dominanza.

In quantità inferiori rispetto agli elementi già citati troviamo gli ioni di magnesio e di cloruro.

Dal punto di vista dell'andamento delle concentrazioni dei singoli elementi per tempi di contatto diversi, si può affermare con una certa sicurezza che lo Schlier non è una roccia suscettibile al tempo di esposizione dato che tutti gli elementi rimangono costanti nel corso delle misurazioni.

E' interessante però notare che il suo chimismo, come era atteso, si discosta di molto rispetto alle altre rocce, dove la componente bicarbonato calcica risulta prevalente;

qui solfati ed anche elementi alcalino terrosi sono predominanti, a causa della natura mineralogica di questa roccia.

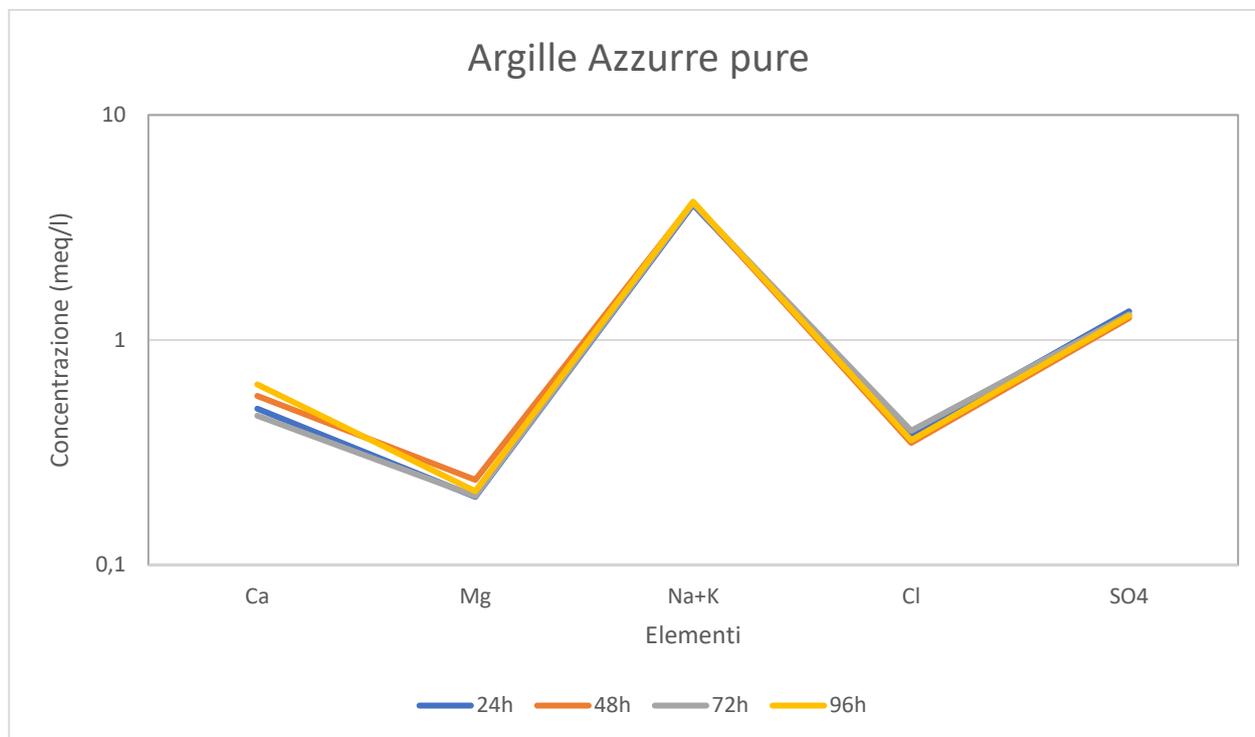


Fig 3.2.18 Diagramma di Schoeller modificato per le Argille Azzurre pure

Il grafico sopra raffigurato, rappresenta l'andamento del contenuto degli ioni calcio, magnesio, sodio, potassio, cloruro e solfati per diversi tempi di contatto, ovvero per 24, 48, 72 e 96 ore, per un campione di Argille Azzurre pure (figura 3.2.18).

In questo grafico è da notare come gli elementi preponderanti siano gli alcalino terrosi, con al secondo posto per quantità di ioni i solfati. Solo al terzo troviamo il calcio, addirittura in quantità un ordine di grandezza inferiore ai primi due, ma è un risultato che non ci impressiona essendo le analisi di un'argilla. In concentrazioni ancora inferiori troviamo il magnesio e i cloruri.

Sotto l'aspetto dell'andamento delle concentrazioni nel tempo si può dire che non ci sono significative variazioni, sia in aumento che in diminuzione.

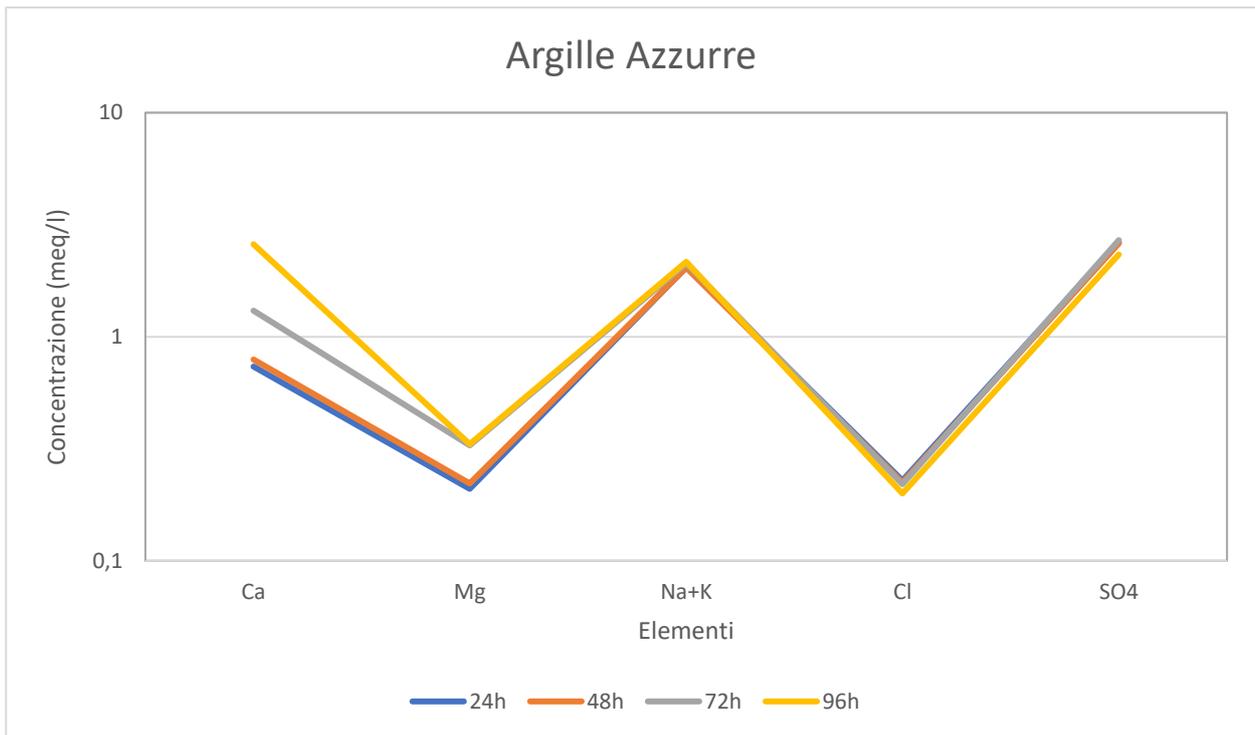


Fig 3.2.19 Diagramma di Schoeller modificato per le Argille Azzurre

Il grafico sopra raffigurato, rappresenta l'andamento del contenuto degli ioni calcio, magnesio, sodio, potassio, cloruro e solfati per diversi tempi di contatto, ovvero per 24, 48, 72 e 96 ore, per un campione di Argille Azzurre (figura 3.2.19).

Dalle analisi di questo campione si riscontra che i costituenti principali sono solfati e sodio-potassio, poi c'è il calcio e come elementi minori ci sono magnesio e cloruri, quindi risultati in linea con il campione precedente che si trattava della stessa formazione, anche se in questo erano presenti delle impurità.

Per l'andamento nel tempo degli ioni, le uniche variazioni le troviamo nel calcio e nel magnesio. Il primo aumenta molto dopo le 48 ore, sia nel prelievo a 72 ore che in quello a 96, il secondo invece aumenta solamente tra le 48 e le 72 ore.

Probabilmente nel lasso di tempo tra le 48 e le 72 ore si è sviluppata una reazione che ha provocato un iniziale aumento del contenuto di calcio e magnesio e ha instaurato le condizioni per cui, anche al termine di questa, il calcio potesse continuare a passare dalla fase solida a quella liquida.

Facendo un confronto tra i due tipi di Argille Azzurre analizzate, per gli ioni di sodio-potassio, cloruro e solfati l'andamento è molto simile, con qualche piccola variazione nelle concentrazioni. Per il calcio e il magnesio invece la situazione è uguale solo inizialmente, poi, dopo le 48 ore, le Argille Azzurre pure mantengono costante la loro concentrazione, mentre quelle parzialmente contaminate la aumentano.

3.2.3 Prova dinamica: andamento concentrazioni a fine prova

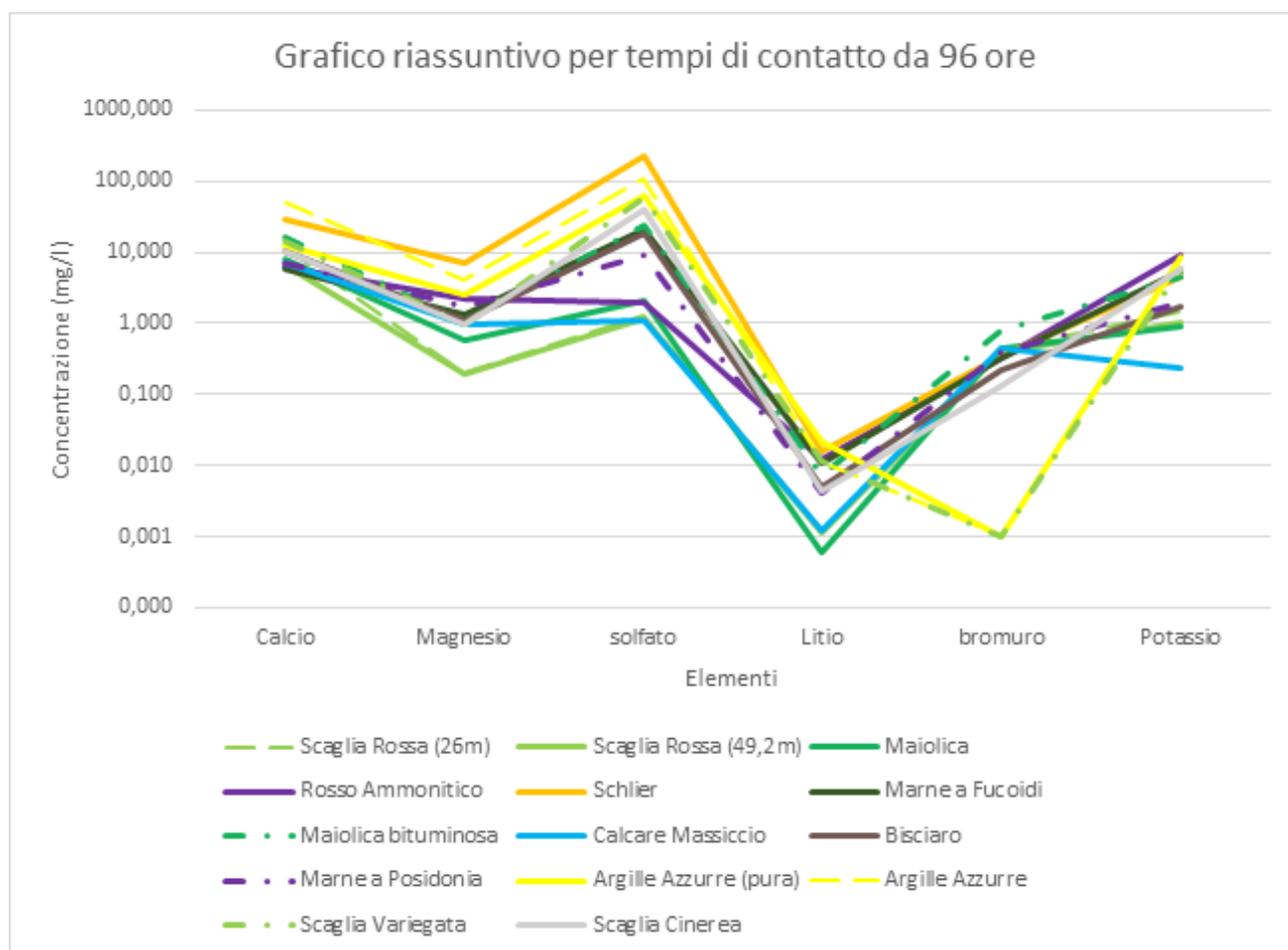


Fig 3.2.20 Diagramma riassuntivo per le prove batch dinamiche a lunga durata

Il grafico in questione rappresenta il confronto tra le concentrazioni, in mg/l, di alcuni ioni per le rocce sottoposte alla prova batch dinamica, riferita al massimo tempo di contatto con l'acqua, pari a 96 ore (figura 3.2.20).

Gli elementi messi a confronto in questo grafico sono sia i costituenti maggiori, come calcio, solfati, potassio e magnesio, sia gli elementi in tracce, come il litio e il bromuro, così da avere un quadro riassuntivo completo.

Per l'asse delle ordinate, ovvero quello che ci indica le concentrazioni, è stata usata una scala logaritmica per permettere una visualizzazione più chiara, avendo differenze negli ordini di grandezza dei valori.

Le informazioni che possiamo ricavare da questo grafico sono diverse. Innanzitutto, il primo colpo d'occhio ci fa notare che c'è una tendenza comune tra tutte le spezzate, cosa quasi ovvia poiché la concentrazione dei costituenti maggiori è sempre più alta di quella con contenuti in tracce, quindi per calcio e solfati registreranno dei picchi rispetto alle altre componenti.

Sotto questo aspetto è molto interessante notare come in alcuni casi il contenuto di solfati supera quello di calcio, questo avviene soprattutto nello Schlier, nelle Argille Azzurre e nella Scaglia Variegata, a causa della loro natura litologica e quindi della classificazione mineralogica.

L'altra informazione immediata che ci arriva è il contenuto nullo di bromuro nelle due Argille Azzurre e nella Scaglia Variegata. In realtà questi valori potrebbero essere dovuti a delle anomalie in fase di analisi, soprattutto per il caso delle due Argille, in quanto, in questa formazione, per tempi di contatto inferiori (24, 48 e 72 ore), una modesta quantità di bromuro (tra gli 0,2 e gli 0,6 mg/l) si è sempre riscontrata. Al contrario invece il contenuto di bromuro nella Scaglia Variegata rimane costantemente nullo anche per tempi di contatto inferiori, quindi non è da considerare un errore strumentale.

Sicuramente il tipo di lettura del grafico che ci fornisce le informazioni più interessanti è quello sotto l'aspetto cromatico, in quanto le litologie simili sono state disegnate con colori simili.

Detto questo, già per il calcio si nota come le concentrazioni sono maggiori per i colori più chiari, giallo e arancione principalmente, mentre i colori verde e azzurro si collocano a concentrazioni più basse. Quindi c'è una correlazione tra litofacies simili e trasferimento di calcio nell'acqua. In particolare, le rocce marnose e argillose hanno una maggiore predisposizione al passaggio di questo ione.

Le considerazioni appena fatte possono essere traslate anche per il contenuto di magnesio e solfati.

Le cose cambiano per gli ultimi tre elementi, ovvero litio, bromuro e potassio. Qui notiamo come tutte le serie tendono a mescolarsi e non avere più la distinzione cromatica della prima parte del grafico, con due eccezioni. La prima è il contenuto in litio molto inferiore alla media nei due formazioni calcaree più importanti ovvero nel Calcarea Massiccio e nella Maiolica e nelle due formazioni di Scaglia Rossa; la seconda è il già citato problema nel bromuro per le Argille Azzurre.

Il motivo di un valore basso del litio in quelli che sono anche gli acquiferi principali della stratigrafia umbro-marchigiana, lo possiamo giustificare dal fatto che il contenuto di litio è regolato dalla presenza di sodio e potassio, i quali però sono contenuti principalmente nelle marne e nelle argille, ecco quindi spiegato il motivo per cui nelle rocce calcaree troviamo valori così bassi di questo ione.

3.3 Prova batch dinamica effettuata su litologie acquifere

3.3.1 Prova dinamica sugli acquiferi: diagramma di Schoeller

In questa sezione si trattano i risultati delle prove specifiche eseguite sulle litologie acquifere. Perché tali prove? Perché le rocce acquifere contengono acqua di falda che poi emerge in superficie in corrispondenza di sorgenti puntuali e lineari, quindi caratterizzare in modo più specifico tali rocce è importante.

Le principali rocce della stratigrafia umbro-marchigiana che fanno parte di questo gruppo sono: la Corniola, il Calcarea Massiccio, la Maiolica e la Scaglia Rossa. Nello studio, tuttavia, non è stata analizzata la Corniola in quanto non erano disponibili campioni in fase di prelievo.

Gli scopi per cui si è fatto questo tipo di prova sono sostanzialmente due. Uno, il più ovvio, è quello di andare a conoscere nel dettaglio qual è il comportamento di una soluzione liquida che entra in contatto con queste litologie e di quali ioni si carica, e, dato che le acque sotterranee sono principalmente contenute in questi strati, quello che otteniamo da queste analisi può rivelarsi quindi un indice di quanto succede alle acque che sgorgano dalle sorgenti di questi bacini. Il secondo, invece, è contestualizzato alla situazione ambientale di questo periodo, dove l'inquinamento atmosferico sta aumentando e le piogge acide sono

sempre più frequenti anche a latitudini più basse. Quindi poter fare un confronto tra il contatto dello stesso tipo di roccia, con acque a pH neutro e pH leggermente acido, ci può dare indicazioni su quello che potrebbe accadere se queste tipologie di piogge diventassero frequenti nel territorio del complesso umbro-marchigiano.

Quando parliamo di acque a pH neutro e pH acido facciamo riferimento a due tipologie di soluzioni estraenti utilizzate per fare la prova. L'acqua a pH neutro è l'acqua distillata, cioè quella utilizzata per tutte le altre prove. L'acqua a pH acido invece è l'acqua ultrapura, la quale ha un contenuto di elementi inferiore all'acqua distillata e il pH si avvicina a un valore di 5,5. È stata scelta questa tipologia di acqua e non ad esempio l'acqua distillata con l'aggiunta di qualche acido perché in questo modo il liquido estraente risulta più stabile nel tempo, mentre gli acidi usati per abbassare il pH dell'acqua distillata sarebbero potuti precipitare e far tornare il pH a valori neutri.

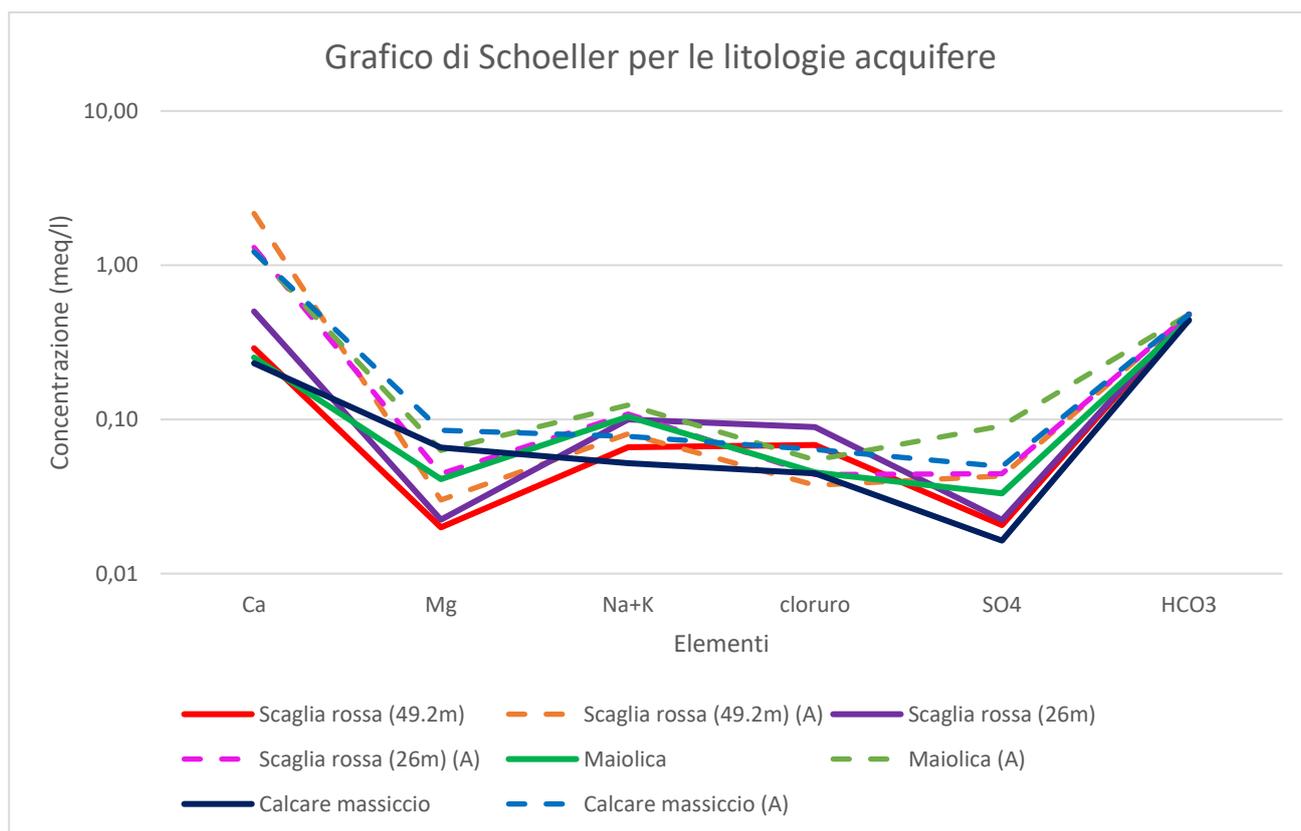


Fig 3.3.1 Diagramma di Schoeller per le litologie acquifere

Il diagramma di Schoeller rappresentato qui sopra ci mostra come il passaggio in soluzione dei principali ioni dalle rocce all'acqua sia influenzato dal pH delle acque con cui è a contatto. La tipologia di acqua utilizzata per ogni formazione la si può identificare sia dalla legenda, dove per le acque a pH acido troviamo questa rappresentazione "(A)", mentre per le acque a pH neutro c'è scritto esclusivamente il nome della formazione, sia dalla tipologia di linee utilizzate, infatti le linee continue indicano l'utilizzo delle acque a pH neutro, mentre quelle tratteggiate, indicano l'utilizzo di acque a pH acido (figura 3.3.1).

Nel grafico sono state disegnate un totale di otto linee, appartenenti a due a due alla stessa formazione, dove però una rappresenta la prova che è stata eseguita usando come liquido estraente l'acqua distillata e l'altra, disegnata con colori simili, così da facilitarne il riconoscimento e il confronto, ottenuta utilizzando come liquido estraente l'acqua ultrapura.

L'osservazione immediata che si può fare guardando il grafico è che tutte e quattro le litologie e quindi le otto soluzioni, appartengono a una litofacies bicarbonato-calcica, avendo le concentrazioni massime agli estremi, ovvero nel calcio e nei bicarbonati, e infatti questo è coerente con le tipologie di rocce interessate dalle prove.

Un'altra informazione che salta subito all'occhio è la concentrazione costante dei bicarbonati in tutte le litologie e ad ogni tipo di pH.

Facendo un confronto diretto tra i due campioni di ogni singola litologia possiamo notare che: per la Scaglia Rossa (49,2m) le concentrazioni della prova con acqua a pH neutro sono sempre inferiori di quelle con pH acido ad eccezione dei cloruri che sono maggiori nell'acqua a pH neutro e dei bicarbonati che si equivalgono. Gli scostamenti sono comunque sempre contenuti, anche se per il calcio la differenza tra le due spezzate risulta abbastanza elevata. Per l'altra Scaglia Rossa, quella prelevata a 26 metri, le osservazioni che si possono fare sono le medesime, con delle differenze di concentrazioni meno accentuate nel calcio e più nei solfati. Dalle prove risulta quindi che la Scaglia Rossa manda in soluzione alcuni ioni in concentrazione indipendente dal pH, altri invece strettamente dipendenti.

Anche studiando il comportamento del Calcare Massiccio si nota come, in questo caso per tutti gli elementi considerati, la spezzata tratteggiata, ovvero quella rappresentante la soluzione a pH acido, si trova sempre al di sopra di quella continua. Qua le differenze notevoli le abbiamo sia tra gli ioni di calcio, che quelli di solfati. Una chiave di lettura di questo comportamento potrebbe essere che gli ioni solfato precipitano più facilmente in condizioni di pH neutro, mentre per pH acidi il punto di saturazione si alza e quindi si hanno

più ioni in soluzione. Un altro modo di leggere questo comportamento è sulla base dell'età e della modalità di formazione delle stratigrafie. Il Calcarea Massiccio rispetto alla Scaglia è più antico e anche molto più fessurato o soggetto a carsismo, tutte queste caratteristiche potrebbero portare a una maggiore sensibilità all'attacco da parte di acque più acide.

Arrivando all'ultima formazione da analizzare, il discorso non cambia rispetto al Calcarea Massiccio. La retta della soluzione a pH acido è sempre al di sopra di quella a pH neutro, con le differenze maggiori nel calcio e nei solfati. Quindi, anche in questo caso, si nota come per alcuni elementi le concentrazioni dipendano poco dal pH, mentre altri sono maggiormente influenzati.

Si può quindi concludere affermando che, fatta eccezione per i bicarbonati, le acque a pH acido favoriscono il passaggio degli elementi dalla fase solida a quella liquida, e questo potrebbe rappresentare un problema per il futuro, sia per l'utilizzo dell'acqua per fini idropotabili, dato che le acque devono sottostare a dei valori fissati per legge in tutti i suoi componenti, sia per tutti gli ecosistemi fluviali. Questi ultimi sono molto suscettibili a piccole variazioni sia di pH che di composizione chimica, in particolare sono le alghe la parte che ne risentono di più, ed essendo alla base della catena trofica, a pagarne le spese è tutto l'ecosistema.

3.4 Elementi chimici che possono fungere da "traccianti" per alcune formazioni

In conclusione a queste analisi, è interessante individuare delle caratteristiche "uniche" per ogni singola formazione che possano ricondurci all'origine di una generica acqua analizzata, prelevata dal sottosuolo o uscente da una sorgente, posta sulla formazione stratigrafica umbro-marchigiana. Il concetto di "traccianti" naturale è proprio questo: un elemento chimico che, per la sua presenza o per la sua particolare concentrazione (o range di concentrazioni) permette di individuare con ragionevole grado di certezza se l'acqua in cui viene rilevato ha attraversato o meno determinate formazioni geologiche, lisciviandone i minerali costitutivi.

Si ricorda che non tutte le formazioni della stratigrafia sono state oggetto di analisi, quindi un comportamento unico ritrovato in questi dati potrebbe verificarsi anche, ad esempio, nella corniola.

Partendo dagli strati più profondi: per il Calcare Massiccio il segno distintivo potrebbe essere il contenuto praticamente nullo di fluoruri (inferiori a 0,04 mg/l in tutti i prelievi della batch da 96 ore), mentre per le altre formazioni questo valore oscilla tra 0.1mg/l e 0.8 mg/l; per il Rosso Ammonitico sicuramente il contenuto elevato di nitrati, che arrivano a toccare i 6,4 mg/l nella prova batch dinamica dopo 24 ore, mentre tutte le altre formazioni fanno registrare valori inferiori a 2 mg/l ad eccezione della Scaglia Rossa che ha valori intermedi; per le Marne a Posidonia il segno caratteristico potrebbe essere il comportamento decrescente lineare nel diagramma di Schoeller partendo dal calcio e arrivando ai cloruri, ma un singolo tracciante caratteristico non si evidenzia; per la Maiolica il contenuto nullo dell'ammonio, quando le restanti formazioni registrano almeno 0.05mg/, ma più spesso valori superiori agli 0,1mg/l; per la Maiolica bituminosa un alto contenuto di solfati nel complesso della Maiolica; per la Scaglia Rossa potrebbe essere un valore molto basso di magnesio, circa 0,2 mg/l a differenza di valori sempre superiori a 0,5 mg/l; per la Scaglia Variegata un valore nullo, non rilevato, di bromuro, mentre le altre formazioni hanno sempre almeno 0,2 mg/l; per lo Schlier un valore molto elevato di solfati, che supera i 200 mg/l, quando il valore subito inferiore a questo supera di poco la soglia dei 100 mg/l; e per le Argille Azzurre con valori di litio superiori a quelli di tutte le altre formazioni (per le argille valori maggiori di 0,15 mg/l, mentre le restanti hanno concentrazioni inferiori a 10 mg/l).

Per la Scaglia Cinerea, per le Marne a Fucoidi e per il Bisciario non si è riusciti a determinare dei valori così caratteristici da rendere queste stratigrafie uniche.

Conclusioni

Lo scopo dello studio era quello di trovare un legame tra i risultati delle analisi per le prove batch e i risultati presenti in letteratura delle analisi delle sorgenti, così da rendere più rapido e sicuro il processo di riconoscimento delle origini delle acque. L'importanza di trovare queste correlazioni non serve esclusivamente per avere una conoscenza idrogeologica del territorio, ma per avere un vantaggio di più ampio raggio, che porti un beneficio a tutti gli abitanti locali, ovvero migliorare o per lo meno garantire una buona qualità chimica delle acque sorgive. Infatti, come espresso dal decreto legislativo 152/2006, le Regioni devono determinare delle zone di salvaguardia delle sorgenti, e in queste regolare le attività potenzialmente inquinanti. A questo punto è evidente come la conoscenza delle zone di ricarica, infiltrazione e deflusso delle acque sia fondamentale non solo dal punto di vista normativo, ma anche in vista di una loro migliore tutela e gestione.

In secondo luogo, si voleva verificare se una eventuale riduzione di pH nelle precipitazioni efficaci, causata da un incremento di frequenza del verificarsi di piogge acide, potesse avere delle ripercussioni registrabili sulle caratteristiche geochemiche delle acque di falda, favorendo ad esempio la solubilizzazione di alcuni elementi rispetto ad altri. Anche in questo caso lo studio verte su una problematica di rilevanza comune, poiché i sistemi fluviali, soprattutto quelli di medio-piccole dimensioni, caratteristici proprio della zona in esame, sono degli ecosistemi molto vulnerabili. Piccole variazioni nel chimismo delle acque potrebbero portare o a una sovrabbondanza o a una scomparsa della flora fluviale e più in particolare delle alghe, che sono alla base della catena trofica. Da qui nasce l'importanza di calcolare eventuali danni che possono essere causati da un incremento di precipitazioni acide.

Come si può capire dalle premesse fatte, i casi studio sono molto ampi e di notevole interesse, di conseguenza, per poter arrivare a delle conclusioni affidabili sono necessarie diverse tipologie di prove sperimentali oltre ai modelli geochemici su cui adesso si fa riferimento. Questo studio costituisce il primo esempio di trattazione sistematica di tali casi, è un inizio di affronto del problema, cui probabilmente seguiranno altri necessari approfondimenti, anche utilizzando metodi diversi; in questo caso sono state eseguite esclusivamente prove di laboratorio di tipo batch.

Per poter rispondere al primo quesito sono state preparate ed eseguite due tipologie diverse di prove batch, una prova statica dalla durata di 24 ore, che rappresenta fisicamente una

velocità di deflusso delle acque nell'acquifero molto lenta ma di breve durata; l'altra dinamica, con durata di 96 ore e prelievi ogni 24, che potrebbe rappresentare l'ingresso nell'acquifero di un'acqua via via sempre più carica di elementi chimici con velocità di deflusso alte e tempi di contatto via via crescenti.

Il confronto tra i valori di concentrazione ottenuti per le due prove può essere confrontato con i dati geochimici delle sorgenti per capire con quale velocità di filtrazione il deflusso è avvenuto all'interno dell'acquifero ed indagare eventuali meccanismi geochimici di trasformazione. Tale aspetto verrà approfondito in successivi lavori di tesi.

Per quanto riguarda la determinazione di valori che possiamo ritenere caratteristici di una particolare formazione geologica, e quindi adottarli come traccianti per l'origine delle acque, in alcuni casi non si è riusciti a determinarli univocamente, come nel caso della Scaglia Cinerea, delle Marne a Fucoidi e del Bisciario, mentre nei restanti campioni un'ipotesi si è riuscita a fare. Il caso più eclatante, che ci fa pensare con ragionevole certezza di aver trovato una sostanza tracciante è stato lo Schlier, che ha fatto registrare una concentrazione superiore ai 200 mg/l di solfati, quando le altre formazioni avevano valori dell'ordine delle decine. Un'altra cosa da sottolineare è che per tracciante non è stato scelto esclusivamente un contenuto alto di un determinato ione o composto, ma anche l'assenza di questi, come ad esempio nel Calcere Massiccio il contenuto di fluoruri era nullo a differenza di tutte le altre formazioni.

Per quanto riguarda invece il secondo scopo che ci eravamo prefissati per questo studio, cioè la valutazione dei possibili effetti delle piogge acide, i risultati evidenziano che tutti gli acquiferi, in condizioni di abbassamento di pH, incrementano la dispersione in soluzione degli elementi, ad eccezione dei cloruri che diminuiscono sia nella Scaglia, che nel Calcere Massiccio e nella Maiolica, vale a dire le formazioni di tipo acquifero. Questa è sicuramente un'osservazione molto interessante, che merita un approfondimento a parte e sarà senz'altro oggetto di sviluppi sperimentali futuri. Per gli altri elementi rilevati, i bicarbonati hanno un incremento quasi impercettibile e anche la somma di sodio e potassio cresce di valori minimi. Incrementi più evidenti li troviamo invece nel calcio, nel magnesio e nei solfati.

Ancora una volta si sottolinea come, per questa tipologia di prova, i tre diversi acquiferi si siano comportati tutti allo stesso modo, segno che l'abbassamento di pH non crea delle variazioni sostanziali tra le diverse formazioni.

In conclusione, lo studio mostra dei risultati interessanti per entrambi gli scopi predeterminati, innanzitutto confermando quanto si poteva ipotizzare, ma fornendo anche notevoli spunti di approfondimento e sviluppo futuro.

In particolare questo è senz'altro possibile e suggerito per lo studio sui possibili elementi che fungono da tracciante per le formazioni attraversate dall'acqua, attraverso attività di ricerca, per incrementare e migliorare la veridicità dei risultati. Su questo tema, le possibili linee da affrontare sono: eseguire delle prove in colonna sulle stesse formazioni, così che cambiando le modalità di osservazione degli stessi fenomeni si possa avere un quadro più completo della situazione, poiché aver fatto esclusivamente prove batch, rappresenta un limite di questo studio.

Un'altra linea di sviluppo, molto interessante, ma sarebbe preferibile farla a seguito dell'integrazione dei risultati con le prove in colonna, è quella del confronto quantitativo tra gli elementi trovati nei risultati delle diverse prove e le concentrazioni ricavate dalle analisi delle acque sorgive provenienti da acquiferi conosciuti.

In ultimo, l'approfondimento che sarebbe opportuno sviluppare è relativo al comportamento di alcuni ioni nella soluzione estraente. Dall'analisi dei risultati si è visto ad esempio che nella Scaglia Rossa e nel Rosso Ammonitico, tra i campioni prelevati dopo 24 ore di prova batch dinamica e dopo 48 ore della stessa, il comportamento degli ioni cloruro, nitrati e solfati è stato del tutto particolare, ovvero la loro concentrazione in questo lasso di tempo è scesa vertiginosamente e sarebbe da capire se il motivo è legato a una variazione di pH della soluzione, a una variazione della temperatura esterna, a una contaminazione da parte del materiale con cui sono stati prelevati e stoccati i campioni, oppure se è stato un errore strumentale del cromatografo.

L'approfondimento di tali caratteri costituirà sicuramente un incremento della conoscenza in ambito scientifico necessaria per applicazioni pratiche di notevole interesse per la collettività, in quanto coinvolgono aspetti legati all'utilizzo di acque sotterranee destinate al consumo umano.

Bibliografia

- CENTAMORE E., DEIANA G. (1986) – *La geologia delle Marche*. Studi geologici camerti.
- AREHART B., HULSTON J. (1998) - *Water-rock interaction : proceedings of the 9th International Symposium on Water-Rock Interaction, WRI-9, Taupo, New Zealand, 30 March - 3 April 1998*
- SAYYED M. R. G. (2014) - *Lithological control on the mobility of elements during chemical weathering*. LNEG – Laboratório Nacional de Geologia e Energia IP
- MIDDELBURG J., VAN DER WEIJDENJOOST C., WOITTIEZ R. - *Chemical processes affecting the mobility of major, minor and trace elements during weathering of granitic rocks* – *Chemical Geology* Vol. 68
- BUSINELLI M. (2009) – *Chimica del suolo*
- NISI B., VASELLI O., BUCCIANTI A., MINISSALE A., DELGADO HUERTAS A., TASSI F., MONTEGROSSI G. (2008) - *Indagine geochimica ed isotopica del carico disciolto nelle acque di scorrimento superficiale della valle dell'Arno: valutazione del contributo naturale ed antropico*. Mem. Descr. Carta Geol. d'It. LXXIX (2008), pp. 160, figg. 60, tabb.14, tavv. 17, tabb.14 A-P
- PALMISANO L., SCHIAVELLO M. (2007) – *Elementi di chimica*. EdiSES S. r. l. – Napoli
- FERRARI A. M. (2011) – *Architettura di pietra*.
- Freeze, Cherry (1979) – *Groundwater*.
- CHEBOTAREV I. (1955) *Metamorphism of Natural Waters in the Crust of Weathering*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 8, 22-32.
- SINGH N. D. (2019) - *Novel Techniques to Simulate and Monitor Contaminant– Geomaterial Interactions*. *Indian Geotechnical Journal* volume 49, pages2–36 (2019)
- [LEHTO J.](#), [PUUKKO E.](#), [LINDBERG A.](#), [VOUTILAINEN M.](#) (2019) - *Batch sorption experiments of cesium and strontium on crushed rock and biotite for the estimation of distribution coefficients on intact crystalline rock*. Published online 2019 Aug 13.
- KIRKNORDSTROM D., BALL J., DONAHOE R., WHITTEMORE D. (1989) - *Groundwater chemistry and water-rock interactions at Stripa*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Volume 53, Issue 8, August 1989, Pages 1727-1740.

STRÖMBERGA B., BANWARTB S. (1999) - *Weathering kinetics of waste rock from the Aitik copper mine, Sweden: scale dependent rate factors and pH controls in large column experiments*. Journal of Contaminant Hydrology Volume 39, Issues 1–2, July 1999, Pages 59-89

ASTM E2242-21: *Standard Test Method for Column Percolation Extraction of Mine Rock by the Meteoric Water Mobility Procedure*.

ASTM D4646-16: *Standard Test Method for 24-h Batch-Type Measurement of Contaminant Sorption by Soils and Sediments*.

BONI C., BONO P., CAPELLI G., LOMBARDI S., ZUPPI G.M. (1986) – *Schema idrogeologico dell'italia centrale*, Mem. Soc. Geol. It. , 35, 991-1012.

NANNI T. (1992) – *L'ambiente fisico delle marche*. Caratteri idrogeologici delle Marche

Sitografia

<https://www.salute.gov.it/>

<https://www.alamy.it/>

<https://www.regione.marche.it/>

<https://excel-facile.info/>

<http://www.sireghydros.it/>

<https://www.manomano.it/>

<http://www.arpa.piemonte.it/>