

ALMA MATER STUDIORUM A.D. 1088

UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

---

---

SCUOLA DI SCIENZE

Corso di Laurea Magistrale in Geologia e Territorio

Dipartimento di Scienze Biologiche, Geologiche ed Ambientali

Tesi di Laurea Magistrale

**Identificazione delle sorgenti di triclorometano nell'acquifero fessurato vulcanico dell'area di  
Portoscuso (Sud Sardegna)**

Candidato:

Alice Murgia

Relatore:

Prof. Alessandro Gargini

Correlatore:

Prof.ssa Stefania Da Pelo

---

---

Sessione marzo 2018

Anno Accademico 2016/2017



## INDICE

1	Introduzione .....	1
2	Inquadramento dell'area .....	2
2.1	Inquadramento geografico .....	2
2.2	Inquadramento climatico .....	4
2.3	Inquadramento idrografico .....	4
2.4	Inquadramento geologico .....	6
2.5	Litologie affioranti .....	9
2.6	Inquadramento pedologico .....	10
2.7	Inquadramento idrogeologico .....	11
3	Idrochimica di base ed inquinamento delle acque .....	15
3.1	Cloroformio .....	15
3.1.1	Fattori che influenzano la concentrazione di Cloro nelle matrici ambientali .....	18
3.1.2	Origine del cloroformio .....	19
3.1.3	Origine antropica .....	21
3.1.4	Origine naturale .....	21
3.1.5	Effetti dell'esposizione di cloroformio sulla salute umana .....	23
3.1.6	Riferimenti legislativi .....	24
3.2	Triclorometano nell'area in studio .....	24
3.3	Centri di pericolo nell'area di studio .....	27
4	Idrogeologia degli amassi rocciosi .....	30
4.1	Valutazione della permeabilità .....	30
5	Materiali e Metodi .....	34
5.1	Campagna piezometrica e Geochimica .....	34
5.2	Metodi analitici .....	50
5.2.1	Cromatografia .....	51
5.2.2	Alcalinità e conducibilità .....	53
5.2.3	Spettrometria ICP .....	54
5.2.4	Spettrometro di massa .....	54
5.2.5	Spettrometro ottico .....	56
5.2.6	TIC e TOC .....	58
5.3	Metodi per l'analisi degli isotopi del carbonio .....	58
5.4	Valutazione della qualità delle analisi .....	59
5.4.1	Qualità analitica .....	60

6	Risultati .....	63
6.1	Assetto idrogeologico .....	63
6.2	Chimismo delle acque .....	69
6.2.1	Risultati delle analisi degli elementi maggiori .....	69
6.2.2	Risultati delle analisi degli elementi minori .....	70
6.2.3	Analisi del Total Organic Carbon e del Total inorganic Carbon ..	72
6.2.4	Risultati delle analisi degli isotopi del Carbonio organico .....	72
6.3	Classificazione delle acque e analisi dei risultati .....	73
6.3.1	Confronto con i dati precedenti .....	78
6.3.2	Grafici binari .....	78
6.4	Speciazione delle acque .....	83
7	Interpretazione dei dati e origine del triclorometano .....	85
7.1	Confronto tra i dati delle concentrazioni di triclorometano nel 2009, 2015 e 2018 .....	85
7.2	Parametri analizzati per determinare l'origine del Triclorometano ..	86
7.2.1	Analisi del cloro .....	86
7.3	Analisi dei risultati degli isotopi del carbonio organico .....	89
8	Discussione e conclusioni .....	91
9	Bibliografia .....	94

## 1 Introduzione

Il Comune di Portoscuso è stato inserito nel Sito di interesse Nazionale del Sulcis-Iglesiente-Guspinese per la presenza del grande polo metallurgico di Portovesme (D.M. 12/03/2003 modificato dal D.M. 28/10/2016). L'area è stata oggetto di numerosi studi ed indagini per la determinazione del grado di inquinamento delle varie matrici ambientali, provocato in parte dai rifiuti e dalle emissioni provenienti dal polo industriale di Portovesme (figura 1) e in parte alle cessate attività minerarie. In seguito all'esecuzione del piano di caratterizzazione delle aree esterne al Polo (ISPRA, 2009) sono state riscontrate concentrazioni di  $SO_4$ , Mn e Triclorometano superiori rispetto ai valori di fondo calcolati per l'area (ISPRA, 2009) e a quelli tabellari imposti dal D.Lgs. 152/06.

Il Comune di Portoscuso e il Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche dell'Università di Cagliari (DSCG) hanno siglato un accordo per la realizzazione di un progetto finalizzato alla identificazione delle sorgenti di solfato, manganese e triclorometano nelle acque degli acquiferi dell'Unità Vulcanica oligo-miocenica e l'Unità detritica quaternaria nelle aree esterne all'area industriale nel territorio di Portoscuso (Progetto Portoscuso). Il progetto è parzialmente finanziato da Enel Energia SpA e Enel Green Power SpA.

Lo svolgimento di questa tesi, nell'ambito del suddetto progetto, ha come obiettivo l'analisi delle acque sotterranee del comune di Portoscuso con particolare riferimento alle concentrazioni di triclorometano. Dagli studi precedenti è stato evidenziato che in alcuni piezometri situati nel settore nord del territorio comunale di Portoscuso, vi è il superamento del limite di  $0.15 \mu\text{g/l}$  del triclorometano stabilito dal D.Lgs. 152/06. Oggetto di questo lavoro è stata l'individuazione delle sorgenti di triclorometano nell'acquifero vulcanico oligo-miocenico attraverso indagini idrogeologiche, idrogeochimiche ed analisi degli isotopi stabili del carbonio nel triclorometano.

Il lavoro è stato svolto in diverse fasi, una di ricerca bibliografica, una fase di campo, consistita in una campagna piezometrica e nel campionamento delle acque, una fase di laboratorio, in cui sono stati analizzati i campioni prelevati e una fase di analisi e interpretazione dei risultati. Per la campagna piezometrica sono stati rilevati un totale di 129 punti. Di questi, 122 erano stati rilevati anche nell'ambito di altre campagne piezometriche, mentre altri 7 sono stati censiti e rilevati nell'ambito di questo studio. I punti sono stati scelti nell'intorno dei punti interessati dalla contaminazione di triclorometano e ubicati in prossimità di potenziali centri di pericolo.



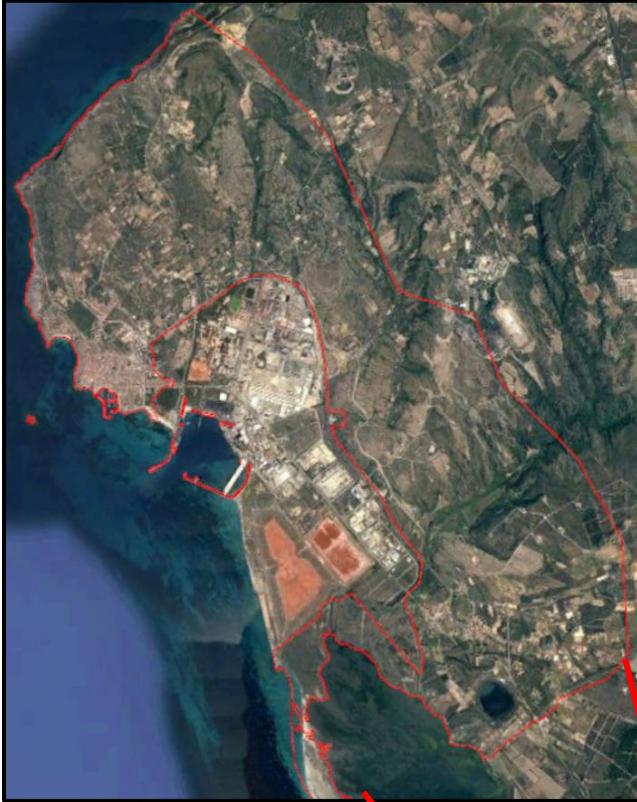
*Figura 1: Area industriale di Portovesme*

I campioni con concentrazioni di triclorometano maggiori di  $0,6 \mu\text{g/l}$ , sono stati inviati nel laboratorio di analisi presso il Centre de Hydrogéologie et de Géothermie (CHYN) in Svizzera per l'analisi degli isotopi.

## 2 Inquadramento dell'area

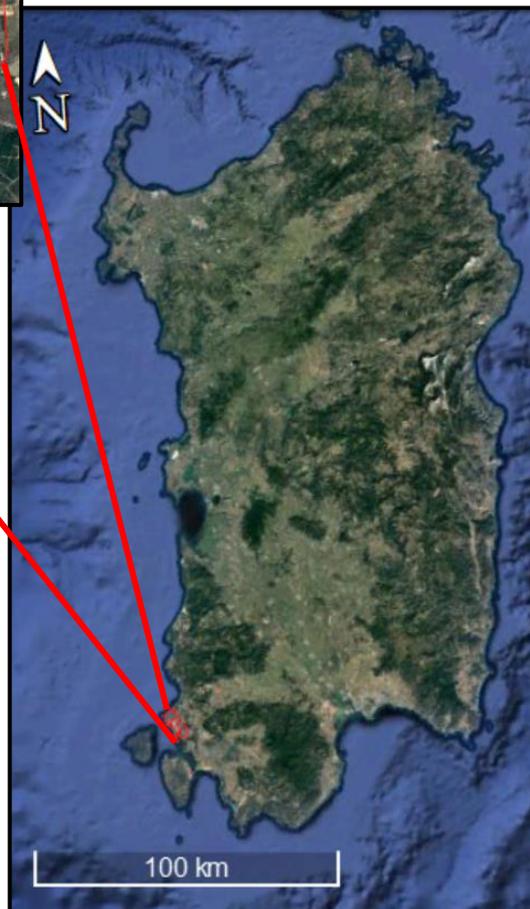
### 2.1 Inquadramento geografico

Il Comune di Portoscuso, ubicato nella Sardegna SO, si estende per una superficie di 39 km<sup>2</sup> (figura 2). Circa 8 km<sup>2</sup> sono occupati dall'agglomerato industriale di Portovesme; circa 11 km<sup>2</sup> costituiscono una fascia di rispetto larga 1 km intorno al polo industriale. L'intero territorio comunale è delimitato dalla linea rossa (figura 3).



*Figura 2: Localizzazione del Comune di Portoscuso nel SO della Sardegna.*

*Figura 3: Zoom dell'area di Portoscuso, sono messi in evidenza, attraverso il contorno rosso, il Polo Industriale di Portovesme e l'intera area comunale*



A nord e ad ovest confina, rispettivamente, con il mare e con la laguna di Sant'Antioco. A sud è delimitato dal Comune di San Giovanni Suergiu, mentre a est confina con i Comuni di Carbonia e Gonnese (figura 4). L'andamento altimetrico è compreso fra 0 e 162 m s.l.m. (Punta Maiorchina).



Figura 4: Comune di Portoscuso e relativi confini. Nell'immagine sono inoltre rappresentati i principali luoghi di interesse del lavoro di tesi. (Google Earth)

Dal punto di vista cartografico il territorio comunale di Portoscuso è contenuto:

- nel Foglio 555 Sez. III "Portoscuso" (settore nord) e nel foglio 564 Sez. IV "Calasetta" (settore sud) a scala 1:25000
- nei fogli geologici 555 e 564 a scala 1:50.000
- nel foglio 555 numero 13 e 14 e nel foglio 564 numero 1 e 2 della C.T.R. della Sardegna in scala 1:10.000.

L'intero territorio comunale di Portoscuso è stato compreso all'interno del Sito di Interesse Nazionale del Sulcis-Iglesiente-Guspinese (D.M. 12 marzo 2003 modificato dal D.M. 28/10/2016).

## 2.2 Inquadramento climatico

Il clima di Portoscuso è temperato caldo, di tipo mediterraneo (Csa secondo la classificazione di Köppen). La sigla **Cs**, indica climi caldi con estate asciutta; almeno un mese invernale (dicembre, gennaio e febbraio nell'emisfero boreale; giugno, luglio o agosto nell'emisfero australe) ha come minimo il triplo delle precipitazioni del mese estivo (giugno, luglio o agosto nell'emisfero boreale; dicembre, gennaio e febbraio nell'emisfero australe) più secco, che devono essere inferiore a 30 mm. La lettera **a**, indica una temperatura media del mese più caldo superiore a 22 °C.

Il mese di agosto è il più caldo dell'anno con una temperatura media di 24.4 °C. La temperatura media più bassa di tutto l'anno si registra nel mese di gennaio con una media di 10.3 °C. La temperatura media annuale è di 16.6 °C. La piovosità è maggiore in inverno e diminuisce notevolmente in estate. Il mese di luglio è il mese più secco, con una media di precipitazioni pari a 3 mm mentre il mese di novembre è quello con maggiori precipitazioni con una media di 97 mm. La piovosità media annuale è di 606 mm (figura 5).

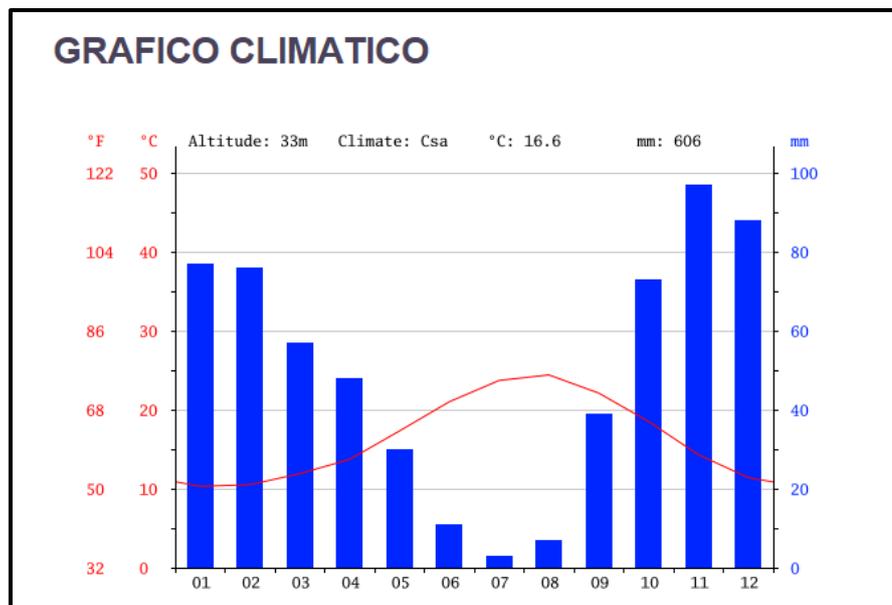


Figura 5: Grafico climatico tratto da "Climate-data.org". La linea rossa identifica l'andamento delle temperature.

## 2.3 Inquadramento idrografico

Il reticolo idrografico si presenta costituito da corsi d'acqua stagionali a carattere torrentizio, di modesta portata; sono pochi quelli che mostrano di possedere un'azione di scorrimento continua, anche in subalveo, per tutto l'arco dell'anno. Le portate, infatti, sono in stretta correlazione con le piogge, per cui diminuiscono sensibilmente durante il periodo estivo. Il corso d'acqua principale è il Rio Flumentepido, si sviluppa in direzione ENE- WSW, con una lunghezza di 22 km (figura 6). Nella zona sono presenti due canali artificiali di particolare interesse: il Canale di Paringianu (figura 7) che costituisce la deviazione del tratto terminale del Rio Flumentepido e sfocia direttamente nella peschiera di Boi Cerbus, ed il Canale di Guardia. Quest'ultimo canale delimita da NW a SE il lato orientale dell'area industriale di Portovesme, regimando le acque drenate verso il mare lungo le numerose incisioni poste in corrispondenza dei rilievi collinari che delimitano l'area, e sfocia nel canale Paringianu, poco a monte della strada provinciale.

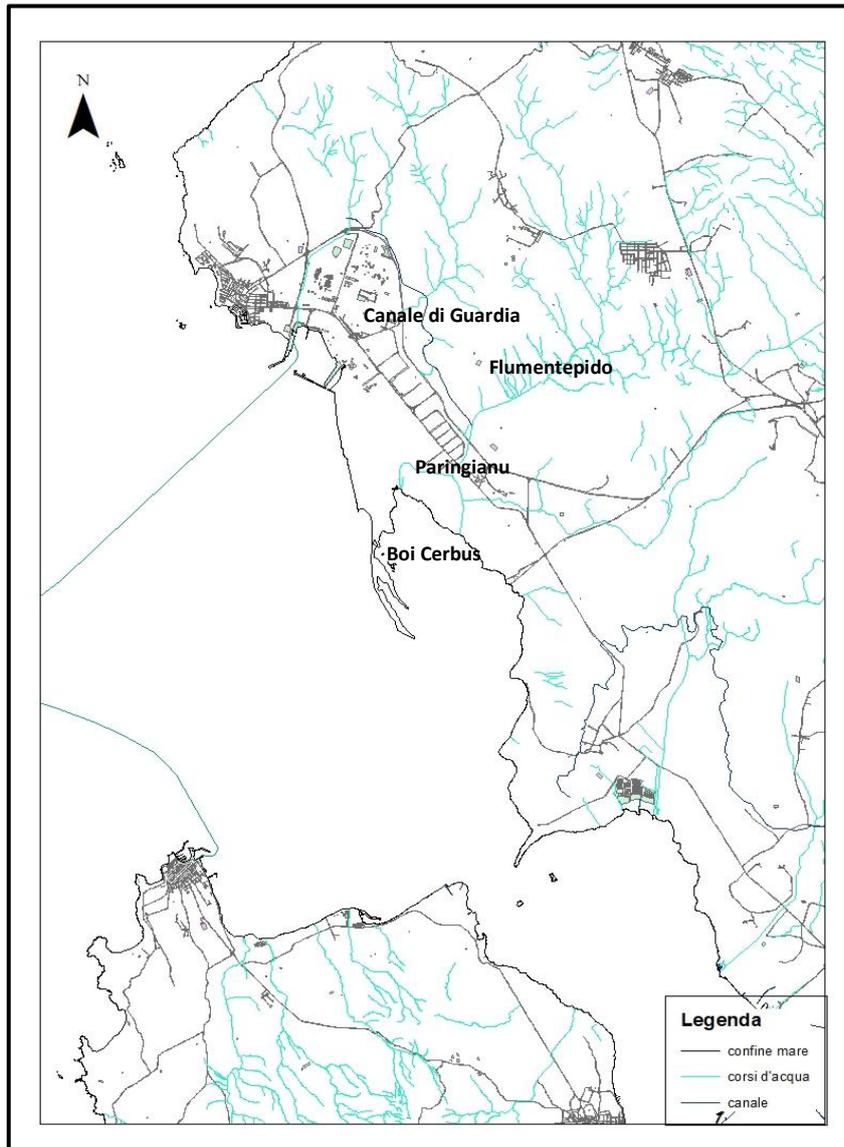


Figura 6: Carta idrografia superficiale



Figura 7: Canale di Paringianu

## 2.4 Inquadramento geologico

Il comune di Portoscuso ricade all'interno del bacino carbonifero del Sulcis la cui origine risale al Paleogene (tra  $65,5 \pm 0,3$  e circa 23,03 milioni di anni fa) (Murru & Salvadori, 1987).

L'assetto geologico è caratterizzato da quattro complessi principali: il basamento metamorfico paleozoico (si estende da circa 542 a 251 milioni di anni fa), una potente successione sedimentaria eocenica (dai  $55,8 \pm 0,2$  milioni di anni fa ai  $33,9 \pm 0,1$  Ma), ricoperta da una serie vulcanica composta (oligocene-miocene) (da  $33,9 \pm 0,1$ ) su cui poggiano in discordanza le formazioni superficiali del quaternario (SIMAM, 2012) (figura 8).

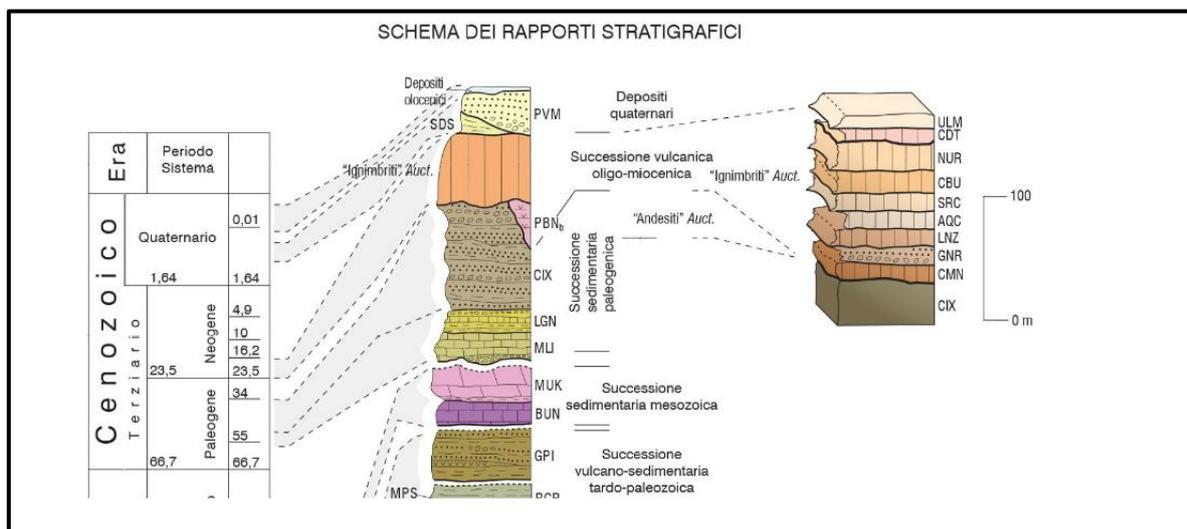


Figura 8: Schema dei rapporti stratigrafici (ISPRA (2015) foglio 555 Iglesias)

### Il basamento paleozoico

Il bacino paleogenico, tramite un evidente discordanza angolare, poggia in prevalenza sopra il basamento paleozoico, attraverso un conglomerato di base a ciottoli notevolmente arrotondati. Partendo dal contatto che va da Gonnese a Caput Aquas, il basamento è per lo più rappresentato da una successione ordoviciano-siluriano-devoniana, costituita da filladi carboniose, quarziti (scisti a graptoliti e liditi), metacalcari (Calcari ad Orthoceras), metarenarie e metasiltiti a brachiopodi, filladi e metaconglomerati. Nei pressi di Bacu Abis, la successione paleogenica poggia, invece, su un basamento paleozoico formato da depositi continentali costituiti prevalentemente da metargilliti grigio-verdi molto alterate attribuibili al Permiano inferiore. Tutta la successione è interessata da un metamorfismo regionale ercinico di basso grado e da deformazioni che, solo localmente, traspongono le originarie strutture sedimentarie (ISPRA, 2009).

### La successione sedimentaria eocenica

La successione sedimentaria è costituita nella parte più bassa dalla "serie lignitifera" e superiormente dalla formazione del Cixerri (SIMAM, 2012).

La serie lignitifera ha avuto origine a partire dalla trasgressione marina del periodo eocenico che portò alla formazione di golfi e insenature con deposizione di sedimenti marini

rappresentati da calcari a macroforaminiferi. Livelli di calcari a lumachelle, intercalate nei depositi marnosi e argillosi, documentano le momentanee e ripetute ingressioni marine. A partire dall'Ilerdiano superiore tali golfi e insenature andarono trasformandosi progressivamente in lagune e paludi a causa della progressiva e rapida fase regressiva legata al sollevamento della catena pirenaica. I detriti vegetali provenienti dalle vicine foreste costiere diedero luogo a potenti depositi organici che, accumulandosi nel bacino subsidente, formarono livelli a carbone. Con l'arrivo di apporti continentali, prima colloidali e microdetritici (argilliti carboniose) e in seguito detritici (arenarie e microconglomerati), vennero colmate le lagune e le depressioni in formazione. Il fenomeno della subsidenza, sempre presente, portò infine all'ingressione marina nelle aree più depresse che successivamente, isolate dal mare da cordoni sabbiosi, furono interessate dalla sedimentazione di depositi carbonatico-argillosi.

Con l'arrivo dell'Eocene medio la suddetta fase litorale-paralica si esaurì lasciando spazio ad una fase decisamente continentale caratterizzata da un'orogenesi intensa in tutta l'isola con la deposizione di potenti sequenze clastiche (Formazione del Cixerri (CIX), Pecorini e Pomesano Cherchi, 1969). Si rilevano depositi a granulometrie variabili da argille a conglomerati con caratteri compositivi tipici di ambienti deposizionali fluviali o fluvio-deltizi (Massoli-Novelli & Palmerini, 1970; Barca & Palmerini, 1973).

#### Serie vulcanica oligocenica-miocenica

L'episodio oligo-miocenico, che diede inizio a tale successione vulcanica, rappresenta uno degli eventi geologici del periodo terziario più importanti per il Mediterraneo occidentale. Infatti, nel corso dell'oligo-miocene, si ebbe una fase di distensione tettonica con il distacco e la rotazione antioraria del blocco sardo-corso dal continente europeo e la dislocazione dello stesso in Horst e Graben. L'evento fu accompagnato da un'intensa attività vulcanica caratterizzata da eruzioni di tipo esplosivo con deposizione di lave acide e nubi ignimbritiche.

La successione vulcanica è rappresentabile da due fasi, una iniziale e l'altra terminale. Nella parte settentrionale dell'area di studio affiora la successione iniziale caratterizzata da lave andesitico-basaltiche calcicaline, andesiti e in minor quantità da basalti. La sequenza terminale affiora nella parte meridionale dell'area di studio. Essa è caratterizzata da ignimbriti a chimismo variabile da dacitico a riolitico calcicalino e comenditico.

Nella parte terminale della successione vulcanica sono presenti mineralizzazioni di Manganese che, in alcuni casi, sono state oggetto di coltivazione. Le mineralizzazioni sono presenti, oltre che nelle rioliti e nelle comenditi, in faglie e fratture che attraversano diverse formazioni. Il complesso vulcanico oligo-miocenico è suddiviso in diversi blocchi, talora basculati da diverse faglie dirette. Queste hanno causato un'intensa erosione, producendo la maggior parte dei depositi quaternari affioranti nell'area, arricchiti in noduli di Mn (ISPRA, 2009).

#### Formazioni superficiali del quaternario

È con l'era quaternaria che si ha la formazione dello strato sedimentario superficiale con deposizioni alluvionali sabbiose-limose, spesso quarzose, episodicamente cementate in calcareniti che si interdigitano con i sedimenti marini costituiti da sabbie stratificate con

depositi argillosi e limosi a testimonianza di frequenti impaludamenti dell'area (ISPRA, 2009). L'età ultima, attribuita a movimenti tettonici significativi all'interno dell'area di interesse, è riferita al Quaternario pre-Tirreniano: da allora, ulteriori sprofondamenti dell'area sono da attribuire esclusivamente a fenomeni di subsidenza dovuti al carico litostatico (ARPAS, 2007) (figura 9).

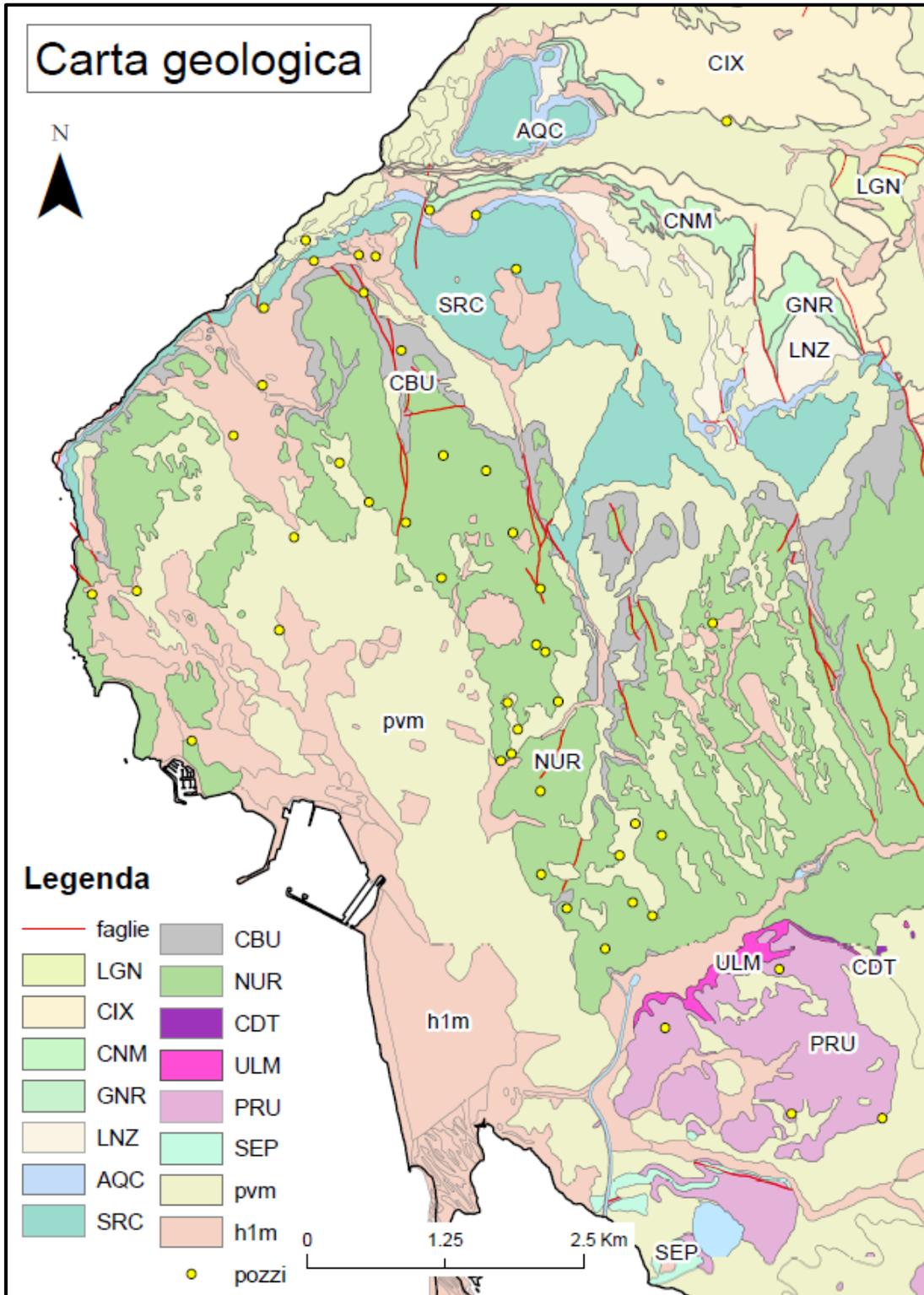


Figura 9: Carta geologica (ISPRA CARG, F555 e 564, modificata) e ubicazione dei pozzi e dei punti d'acqua rilevati (sorgenti e laghetti)

## 2.5 Litologie affioranti

Nella zona in esame, oltre alle litologie quaternarie, costituite da depositi olocenici (**h1m**), e dalle litofacies nel Subsistema di Portoscuso (**Pvm**), costituite da sabbie e arenarie eoliche con subordinati detriti e depositi alluvionali del Pleistocene Superiore, affiorano le vulcaniti cenozoiche sulcitane (figura 9). Assorgia et al., (1992) hanno ricostruito la successione vulcanica terminale delle ignimbriti individuando 12 unità principali. In Tabella 1 sono riportate le descrizioni delle 12 unità e le corrispondenti sigle adottate in questo lavoro, tenuto conto della nuova cartografia Geologica d'Italia in scala 1: 50.000 realizzata nell'ambito del progetto CARG (ISPRA, 2012; 2015). Sono inoltre indicate le unità che sono state intercettate, e che interessano il tratto filtrato, nei piezometri realizzati nell'ambito del "Piano di Caratterizzazione" del Comune di Portoscuso (ISPRA, 2009) dei piezometri.

*Tabella 1: Tabella riassuntiva delle 12 unità principali della successione vulcanica delle ignimbriti individuate da Assorgia et al 1992.*

Unità stratigrafica	Sigla utilizzata in questo lavoro	Tipo petrografico	Unità intercettata dal tratto filtrato dei piezometri
Serra di Paringianu	SEP	Rioliti: depositi piroclastici di flusso densamente saldati	
Paringianu	PRU	Rioliti: depositi di flusso piroclastico in facies ignimbrítica mediamente saldati, con alternanze di depositi di caduta	x
M.te Ulmus	ULM	Comenditi: depositi di flusso piroclastico in facies ignimbrítica	x
Comenditi	CDT	Comenditi: Ignimbriti porfiriche in più unità di flusso talora saldate e a struttura talora cineritico-pomicce	x
Matzaccara	MAZ	Daciti: depositi piroclastici in più unità di flusso localmente saldati e localmente non saldati	
Nuraxi	NUR	Rioliti: depositi di flusso piroclastico in facies ignimbrítica	x
Conca is Angius	CBU	Rioliti-daciti: depositi di flusso piroclastico in facies ignimbrítica	x
M.te Crobu			
Seruci	SRC	Rioliti: depositi di flusso piroclastico in facies ignimbrítica, densamente saldati	x
Acqua sa Canna	ACQ	Daciti: depositi di flusso piroclastico in facies ignimbrítica	x
Lenzu	LNZ	Rioliti: depositi piroclastici densamente saldati con alla base depositi di caduta	
Corona Maria	CNM	Daciti: depositi piroclastici di flusso da densamente saldati a non saldati	

Oggetto di questo lavoro è l'acquifero situato all'interno delle vulcaniti oligo-mioceniche.

In questo studio le Unità di Conca is Angius e Monte Crobu sono state raggruppate sotto la sigla CBU in accordo con quanto riportato nella nuova cartografia CARG in scala 1:50.000 (ISPRA, 2012, 2015).

## 2.6 Inquadramento pedologico

Il paesaggio vulcanico Cenozoico è caratterizzato da vasti affioramenti rocciosi con scarso suolo e soltanto negli areali a morfologia più dolce si ritrovano spessori decimetrici di suoli e vegetazione non solo arbustiva. Nelle formazioni più compatte, i suoli sono molto erosi e associati a roccia affiorante (Entisuoli litici: termine della Soil Taxonomy per identificare un suolo molto giovane, caratterizzato da una limitata espressione dei processi pedogenetici e, in genere, da un orizzonte superficiale povero di sostanza organica, chiaro e sottile posto al di sopra di substrati litoidi compatti o di depositi alluvionali recenti. L'assenza di orizzonti può essere dovuta alla mancanza di un tempo sufficientemente lungo per la loro formazione o al tipo di roccia madre).

In corrispondenza dei tratti subpianeggianti, invece, i suoli manifestano un maggior grado di evoluzione e di sviluppo verticale (Inceptisuoli, ordine di suoli della Soil Taxonomy che comprende tutti i suoli caratterizzati dalla presenza di deboli segni di alterazione pedogenetica ed Alfisuoli, ordine di suoli della Soil Taxonomy che comprende tutti i suoli caratterizzati da un orizzonte di accumulo di argilla illuviale).

Alle superfici più antiche appartengono i suoli più evoluti (Alfisuoli), diversamente caratterizzati in funzione della componente tessiturale e della permeabilità. Dove si rinvencono coperture eoliche superficiali i suoli sono caratterizzati da un minor grado di evoluzione. Nelle alluvioni oloceniche i suoli sono dell'ordine degli Entisuoli o degli Inceptisuoli, distinguibili nelle diverse fasi sabbiose e fasi argillose. Infine, le aree di sedimentazione fluvio-deltizia e/o lagunare, caratterizzate da suoli con profilo a modesta evoluzione, possono presentare condizioni di elevata salinità e di scarsa permeabilità (Aquisalids, suoli salini nei quali l'azione combinata dell'evaporazione e della risalita capillare causano accumulo di sali a ridosso della superficie) (ARPAS, 2009) (figura 10).

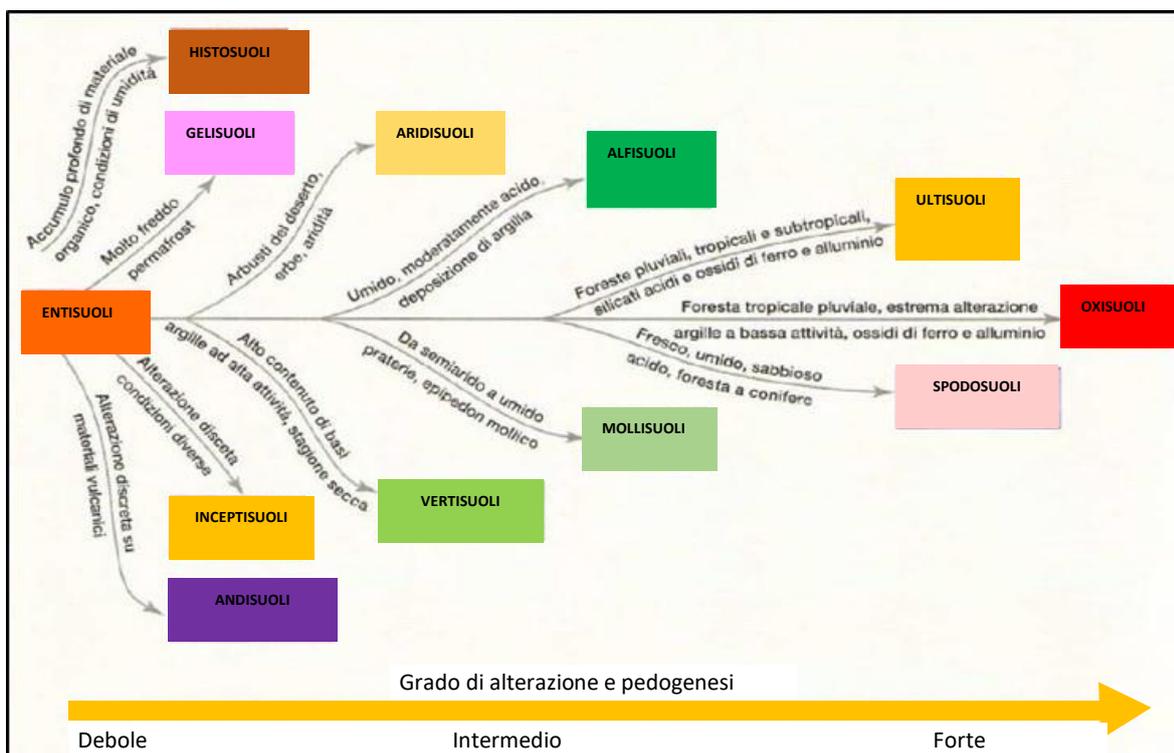


Figura 10: Soil Taxonomy: riassunto dei suoli e del loro grado di alterazione e pedogenesi

## 2.7 Inquadramento idrogeologico

Le principali Unità idrogeologiche presenti nell'area oggetto di studio sono:

- l'unità detritica quaternaria
- l'unità vulcanica oligo-miocenica

Di sotto sono riportati alcuni profili geologici per capire le relazioni geologico-strutturali tra le unità presenti nell'area (figura 11, 11a, 11b, 11c, 11d, 11e, 11f) (ISPRA, 2009).

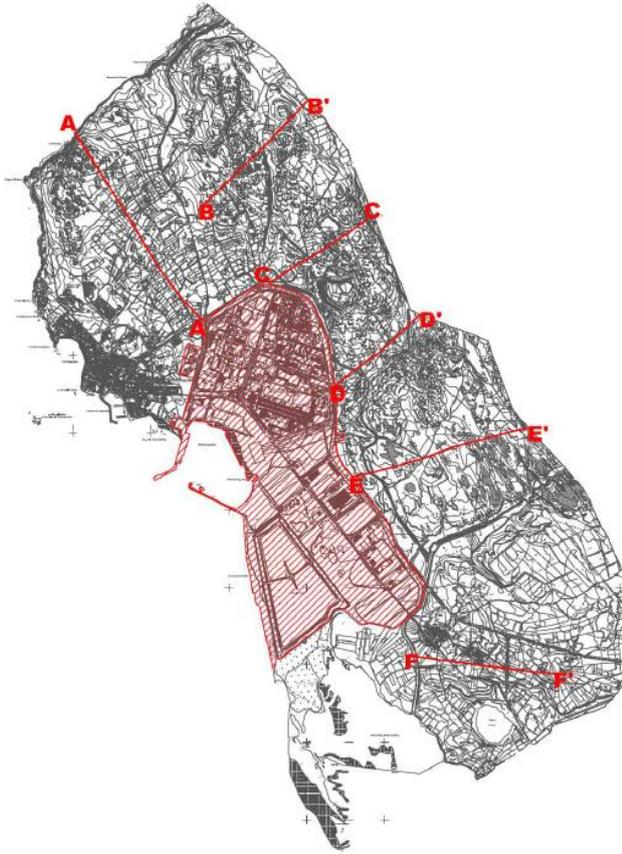
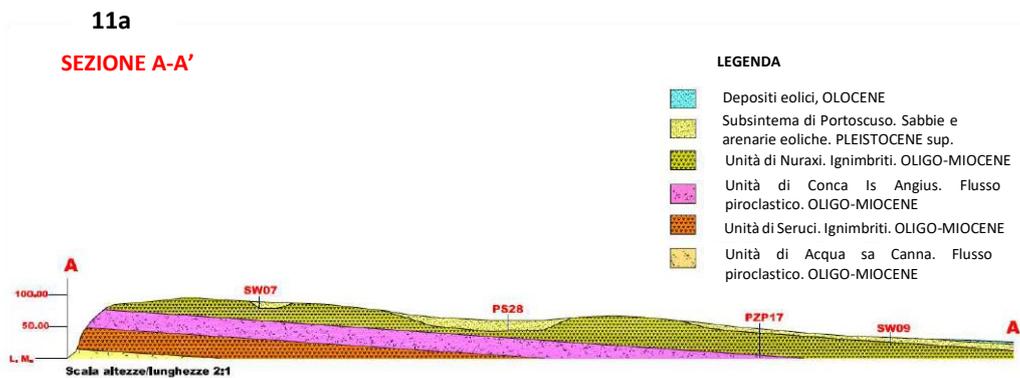


Figura 11: Tracce delle sezioni geologiche e profili per la loro rappresentazione, si è optato di utilizzare scale delle altezze doppie rispetto a quelle delle lunghezze (ISPRA 2009).

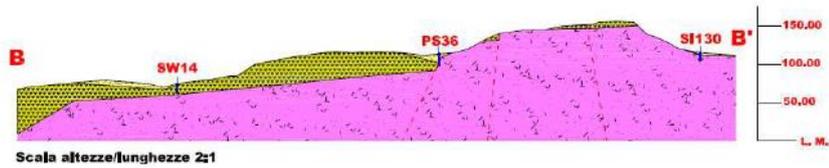


11b

SEZIONE B-B'

LEGENDA

-  Subsistema di Portoscuso. Sabbie e arenarie eoliche. PLEISTOCENE sup.
-  Unità di Nuraxi. Ignimbriti. OLIGO-MIOCENE
-  Unità di Conca Is Angius. Flusso piroclastico. OLIGO-MIOCENE



11c

SEZIONE C-C'

LEGENDA

-  Depositi alluvionali. OLOCENE
-  Subsistema di Portoscuso. Sabbie e arenarie eoliche. PLEISTOCENE sup.
-  Unità di Nuraxi. Ignimbriti. OLIGO-MIOCENE
-  Unità di Conca Is Angius. Flusso piroclastico. OLIGO-MIOCENE

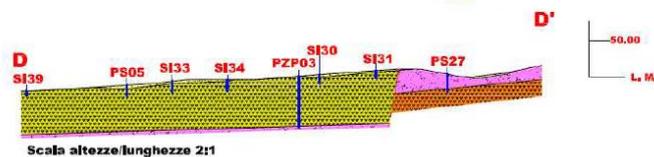


11d

SEZIONE D-D'

LEGENDA

-  Depositi alluvionali. OLOCENE
-  Subsistema di Portoscuso. Sabbie e arenarie eoliche. PLEISTOCENE sup.
-  Unità di Nuraxi. Ignimbriti. OLIGO-MIOCENE
-  Unità di Conca Is Angius. Flusso piroclastico. OLIGO-MIOCENE
-  Unità di Seruci. Ignimbriti. OLIGO-MIOCENE

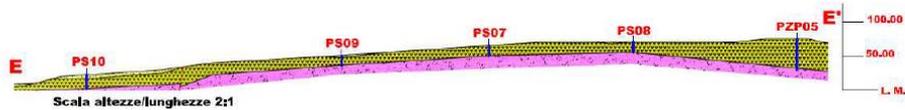


11e

SEZIONE E-E'

LEGENDA

-  Subsistema di Portoscuso. Sabbie e arenarie eoliche. PLEISTOCENE sup.
-  Unità di Nuraxi. Ignimbriti. OLIGO-MIOCENE
-  Unità di Conca Is Angius. Flusso piroclastico. OLIGO-MIOCENE



11f

SEZIONE F-F'

LEGENDA

-  Depositi alluvionali. OLOCENE
-  Depositi alluvionali terrazzati. Sabbie e limi.
-  Depositi alluvionali terrazzati, limi e argille. OLOCENE
-  Subsistema di Portoscuso. Sabbie e arenarie eoliche. PLEISTOCENE sup.
-  Unità di Paringianu. Flusso piroclastico. Oligo-Miocene



I **depositi quaternari** costituiscono un acquifero abbastanza limitato per la scarsa estensione degli affioramenti e per gli spessori modesti. Tuttavia, nell'area costiera, in corrispondenza dell'area industriale, i numerosi sondaggi eseguiti hanno evidenziato spessori abbastanza importanti (oltre ai circa 50 m vicino alla costa) e portate elevate dei pozzi in essi perforati (oltre 20 l/s - Ottelli, 2002), imputabili a permeabilità talora elevata.

Nell'acquifero sono individuabili depositi di tipo marino, transizionale ed eolico, spesso in eteropia di facies, con caratteristiche di permeabilità differenti. Si tratta pertanto di un acquifero multifalda ospitante una falda generalmente freatica che, in alcuni tratti, può presentare una leggera risalienza per semiconfinamento dovuto alla presenza di intercalazioni al tetto a componente limoso-argillosa.

L'acquifero dei depositi quaternari poggia su vulcaniti ignimbriche oligo mioceniche, caratterizzate al contatto con i depositi quaternari dalla presenza di depositi sabbioso-argillosi, e/o di ignimbrite alterata, con diversi livelli di argillificazione che si spingono fino

alla bentonitizzazione. Pertanto, in taluni casi, le unità ignimbriche agiscono, nei confronti del quaternario soprastante, come litologia impermeabile di letto (minore di  $10^{-9}$  m/s).

Le caratteristiche descritte mostrano che l'acquifero è vulnerabile nei confronti di eventuali dispersioni di fluidi inquinanti provenienti dagli impianti industriali che vi si appoggiano. L'unità presenta nel suo complesso una permeabilità media per porosità (tra  $10^{-3}$  e  $10^{-5}$  m/s).

L'**Unità delle Vulcaniti**, maggiormente rappresentata nell'area in esame, è costituita dalla successione ignimbrica terminale a permeabilità variabile. Le caratteristiche di permeabilità sono fortemente condizionate dalla variabilità verticale e dall'estensione laterale dei depositi. Le ignimbriti litoidi saldate sono caratterizzate da permeabilità media, bassa o nulla condizionata dall'intensità della fessurazione da raffreddamento o della fratturazione tettonica. I livelli piroclastici possono presentare una permeabilità bassa per porosità o, se argillificati, possono essere decisamente poco permeabili ( $10^{-7}$  e  $10^{-9}$  m/s) (Saras Ricerche, 2006).

Nel corso dello scavo della discenderia della miniera di Nuraxi Figus (maggio 1988) è stato incontrato un primo livello acquifero in corrispondenza del contatto tra le Unità di Seruci (SRC) e di Acqua sa Canna (AQC), con una portata di circa 2 l/s. Un livello acquifero più profondo è stato incontrato al contatto con la sottostante Formazione del Cixerri, con una portata di 20-22 l/s. Nelle altre zone della miniera sono stati osservati gli stessi livelli acquiferi ma con portate molto inferiori. Venute idriche minori sono state osservate nei livelli intermedi (Carbosulcis, 1994).

Per le caratteristiche geometriche e composizionali l'acquifero può essere interpretato come un sistema multifalda, con singoli livelli acquiferi separati idraulicamente da livelli argillosi intercalati e/o da bancate ignimbriche non fratturate (agenti ambedue come acquitardi/acquiclude) (tabella 2).

*Tabella 2: Tabella riassuntiva delle unità idrogeologiche principali*

	TIPOLOGIA	PERMEABILITÀ
DEPOSITI QUATERNARI	depositi di tipo marino, transizionale ed eolico, in eteropia di facies	a letto discontinuo strato di argilla impermeabilizzante (minore di $10^{-9}$ m/s).
VULCANITI OLIGO - MIOCENICHE	vulcaniti ignimbriche	in alcuni casi, presenti livelli di argilla che fungono da tetto impermeabilizzante con permeabilità variabili

È possibile inoltre che faglie o fratture di una certa importanza possano consentire localmente la comunicazione idraulica tra diversi livelli acquiferi (ISPRA, 2009).

Da un punto di vista idraulico, le strutture tettoniche più importanti che interessano le ignimbriti sono:

- il sistema di faglie orientato N-S di età plio-quadernaria;
- il sistema di faglie orientato N80-90 e N150 di età alpina.

### 3 Idrochimica di base ed inquinamento delle acque

La geochimica delle acque si occupa dello studio delle acque dal punto di vista fisico-chimico. Le acque presenti in natura sono una soluzione salina più o meno diluita; come estremi esistenti in natura si possono citare, l'acqua di pioggia come esempio di acqua poco mineralizzata e l'acqua di mare che rappresenta, invece, il caso di un'acqua molto mineralizzata. Tra questi estremi si collocano tutte le altre acque presenti in natura. Il contenuto di sali disciolti nelle acque è il risultato della messa in soluzione dei diversi elementi che l'acqua incontra durante il suo viaggio a partire dall'atmosfera per proseguire in sottterraneo dove si infiltra fino a riemergere in corrispondenza delle sorgenti. Lungo il tratto sottterraneo l'acqua viene a contatto con i diversi terreni o rocce, reagendo chimicamente con i minerali che li costituiscono. Attraverso questo contatto l'acqua scioglie i minerali arricchendosi di sostanze acquisendo una peculiare mineralizzazione. Queste sostanze rappresentano il contenuto ionico dell'acqua.

Nella zona in esame le acque circolanti nell'acquifero delle vulcaniti vengono riportate come acque a prevalente carattere clorurato solfato alcalino (ISPRA 2009), mentre per l'acquifero del quaternario vengono individuate due distinte tipologie di acque: la prima ha un carattere geochimico riconducibile alle acque circolanti nelle vulcaniti (carattere clorurato solfato alcalino), mentre la seconda (carattere prevalentemente clorurato-solfatico fra alcalino e alcalino terroso) mostra caratteristiche distintive delle acque circolanti nel basamento paleozoico.

Inoltre, alcune acque sono ricche in metalli, solfati e nella zona a nord di Portoscuso di Triclorometano.

Oggetto di questo lavoro è il cloroformio, o triclorometano.

#### 3.1 Cloroformio

Il cloroformio è il trialometano più comune (THM) ed è un metano clorurato o cloro metano. Il Trialometano è un composto nel quale tre atomi di idrogeno della molecola di metano ( $CH_4$ ) sono sostituiti con atomi di uno o più alogeni. Gli alogeni o elementi del gruppo 17 della tavola periodica sono: fluoro (F), cloro (Cl), bromo (Br), iodio (I) e astato (At)). La formula generale del trialometano è  $CHX_3$ . Se i tre idrogeni sono sostituiti con tre atomi dello

stesso alogeno, allora il composto viene detto aloformio: cloroformio ( $\text{CHCl}_3$ ), bromoformio ( $\text{CHBr}_3$ ), iodoformio ( $\text{CHI}_3$ ), fluoroformio ( $\text{CHF}_3$ ). I trialometani sono altamente dannosi per l'ambiente e l'atmosfera e inoltre sono considerati cancerogeni. Il cloroformio, nome IUPAC triclorometano, è un alogenuro alchilico appartenente alla famiglia dei clorometani.

Gli alogenuri alchilici (detti anche alifatici clorurati o solventi clorurati o organoclorurati) sono dei composti organici, saturi o insaturi, derivati dagli idrocarburi alifatici per sostituzione di uno o più atomi di idrogeno con altrettanti atomi di alogeni (fluoro, cloro, bromo e iodio). Il cloroformio è quindi costituito da atomi di carbonio, idrogeno e cloro.

La struttura chimica della sua molecola è assimilabile a quella di una molecola di metano in cui tre atomi di idrogeno sono stati sostituiti da tre atomi di cloro (figura 12).

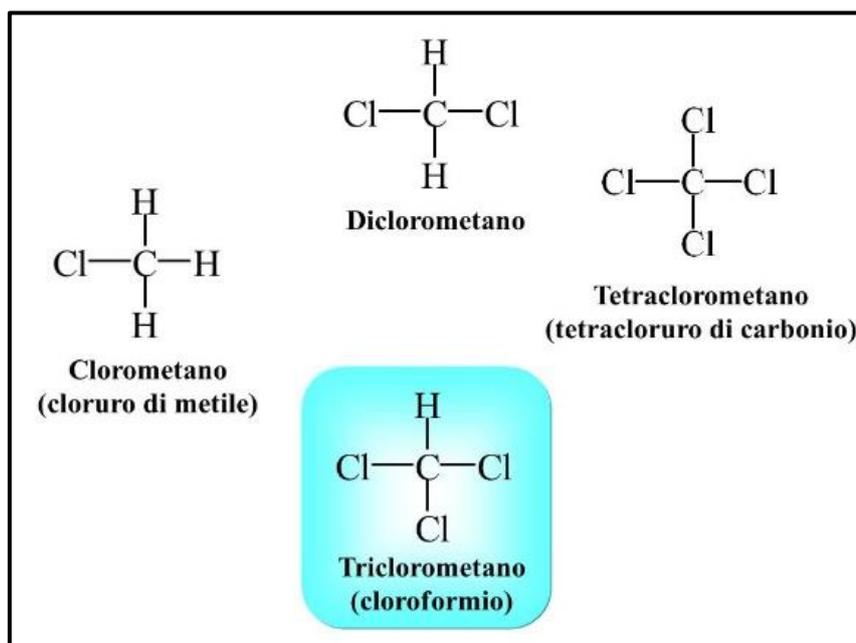


Figura 12: Struttura chimica del triclorometano

La distanza tra le molecole è visibile in figura 13.

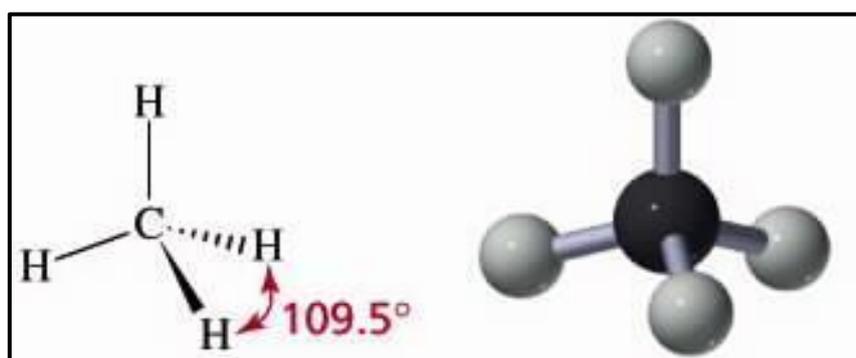


Figura 13: Distanza angolare tra le molecole

Il cloroformio è degradato fotochimicamente, non è infiammabile ed è solubile nella maggior parte dei casi da solventi organici. Tuttavia, la sua solubilità in acqua è limitata. Il cloroformio ha un odore caratteristico e un sapore bruciante e dolce (Tabella 3).

Tabella 3: Tabella delle proprietà del triclorometano

Nome IUPAC	Triclorometano
<b>Caratteristiche generali</b>	
Aspetto	liquido incolore
Odore	caratteristico
Formula molecolare	CHCl <sub>3</sub>
Massa molecolare (u)	119,38
Numero CAS	66-67-3
<b>Proprietà chimico-fisiche</b>	
Densità (g/cm <sup>3</sup> )	1,47
Solubilità in acqua	8 g/L a 293 °K (20°C)
Temperatura di fusione	210 °K (-63 °C)
Temperatura di ebollizione	334 °K (61 °C)
Tensione di vapore	211 hPa a 20 °
Costante della legge di Henry	14.084 Pa m <sup>3</sup> /mol
KOC	1,939 - 2,565

Fonti di cloroformio nell'ambiente acquatico sono causate da sbiancamento di carta con cloro, clorazione di acqua ricreativa, acqua di raffreddamento e acque reflue.

Il cloroformio è presente nell'acqua potabile attraverso la contaminazione diretta da una sorgente o anche perché si forma per clorazione di sostanza organica (acidi umici e fulvici) nei processi di depurazione delle acque (la velocità e il grado di formazione di cloroformio durante la clorazione sono funzione principalmente delle concentrazioni di cloro e acido umico, temperatura e pH; i livelli variano stagionalmente, con concentrazioni generalmente maggiori in estate che in inverno). È presente anche in rifiuti di origine industriale (peci clorate) o da inquinamento puntuale da processi produttivi chimici e farmaceutici.

La popolazione è esposta al cloroformio principalmente attraverso l'ingestione di acqua potabile e nell'inalazione d'aria in luoghi chiusi, in quantità approssimativamente equivalenti. L'apporto stimato dall'aria esterna è notevolmente inferiore rispetto a quello legato all'ingestione di acqua. L'assunzione media stimata è di circa 2-3 µg / kg di peso corporeo al giorno. Per alcune persone che vivono in abitazioni dotate di acqua di rubinetto

contenenti concentrazioni relativamente alte di cloroformio, gli ingressi totali stimati dall'acqua potabile attraverso l'ingestione, l'inalazione e il contatto cutaneo sono fino a 15 µg / kg di peso corporeo al giorno (WHO, 2011).

La presenza di cloroformio nell'acqua potabile è una potenziale preoccupazione per la salute umana.

Il cloroformio è uno dei quattro trialometani (THM, Tri Halo Methanes) prodotti nelle concentrazioni più alte durante la clorazione dell'acqua potabile e delle acque reflue, perciò secondo alcuni studi si presume che il rilevamento frequente di questo composto in acque superficiali e terrestri sia dovuto principalmente all'input di acqua clorata al sistema idrologico.

Anche se le fonti antropogeniche del composto sono sostanziali, attualmente sono stimati costituire solo il 10 per cento dell'insieme globale di input al sistema idrologico.

Le fonti naturali del composto comprendono i gas vulcanici, la combustione di biomasse, le alghe marine e i microrganismi del suolo (Ivahnenko et al., 2004).

### 3.1.1 Fattori che influenzano la concentrazione di Cloro nelle matrici ambientali

Per comprendere quali possano essere i fattori che influenzano la presenza di cloro, fondamentale per l'origine del triclorometano, è stata fatta una ricerca bibliografica su alcuni studi precedenti.

È stato svolto uno studio su alcuni campioni raccolti nell'orizzonte O nei suoli forestali della Svezia meridionale per determinare la presenza di cloro di origine organica ( $Cl_{org}$ ) e per capire l'influenza del cloro inorganico ( $Cl_{inorg}$ ), del pH e del carbonio organico sulla concentrazione del Cloro di origine organica. L'orizzonte O (Orizzonti Organici di suoli minerali), si sviluppa alla sommità dei suoli minerali, composto quasi esclusivamente da materia organica in via di decomposizione (foglie e radici morte, escrementi, ecc.), o ancora non decomposta; è costituito in pratica dalla *lettiera*, ed è perciò maggiormente presente in suoli di foresta. I campioni sono stati raccolti nell'ambito del sondaggio nazionale svedese di suoli e vegetazione boschivi.

Si è dedotto che il cloro:

1. aumenta con  $Cl_{inorg}$  (il cloro si forma principalmente durante il degrado della materia organica nel terreno),
2. aumenta con la quantità di carbonio organico,
3. aumenta col decrescere del pH.

I confronti trasversali tra le variabili hanno mostrato che l'influenza di  $Cl_{inorg}$  supera l'influenza di pH e del carbonio organico. Si è concluso che la principale forza motrice nella formazione di  $Cl_{org}$  nei suoli è la deposizione di  $Cl_{inorg}$ . La concentrazione di  $Cl_{org}$  diminuisce significativamente da giugno ad agosto. La mineralizzazione di materia organica clorata (rilascio di  $Cl_{inorg}$ ) è la spiegazione più plausibile della diminuzione osservata durante il periodo estivo (Johansson et al., 2003).

Hoekstra et al. (1998) ha dimostrato che la produzione di cloroformio ha come fonte il cloruro inorganico e la clorazione data della materia organica del suolo. Questo processo di clorazione è probabilmente dovuto all'attività biologica che si verifica negli strati superficiali del suolo, in quanto è stato dimostrato che i funghi sono in grado di produrre cloroformio da cloruro inorganico (Hoekstra et al., 1998).

### 3.1.1.1 Cloro in Sardegna

Essendo il cloro inorganico un fattore che può influenzare la formazione di triclorometano, è stato ricercato in quali zone della Sardegna possa essere presente in concentrazioni elevate.

La Sardegna, per via del fattore geografico legato alla sua natura insulare ed in particolare all'esposizione ai venti dominanti che soffiano principalmente dai quadranti occidentali (Nord-Ovest e Ovest) ha un effetto non trascurabile sulla concentrazione naturale delle specie chimiche associate alla componente marina quali cloro, sodio, bromo ed in parte fluoro e solfato (Biddau et al., 2017). La figura 14 mette in mostra i campioni che superano il valore limite di 250 mg/L. Si nota che la maggior parte dei campioni sopra il valore limite si trovano nella Sardegna occidentale comprendendo anche la zona di Portoscuso, zona di interesse del presente lavoro di tesi.

È importante valutare se determinati superamenti dei valori soglia di elementi o sostanze presenti naturalmente nelle acque sotterranee possano essere attribuiti al background naturale o all'inquinamento da parte delle attività antropiche. (Regione Autonoma della Sardegna, 2010).

### 3.1.2 Origine del cloroformio

Il cloroformio è diffuso nell'ambiente sia da fonti naturali che antropiche.

In Italia vi sono numerosi studi sulla presenza di questa sostanza imputabili a processi industriali e ad altre fonti antropiche. Meno conosciuti sono gli ambiti in cui il cloroformio trova le condizioni per formarsi attraverso processi naturali. In passato, il cloroformio è stato considerato di sola origine antropica. Sebbene le fonti di origine antropica siano consistenti, si stima che siano inferiori al 10% degli apporti globali ai sistemi idrologici.

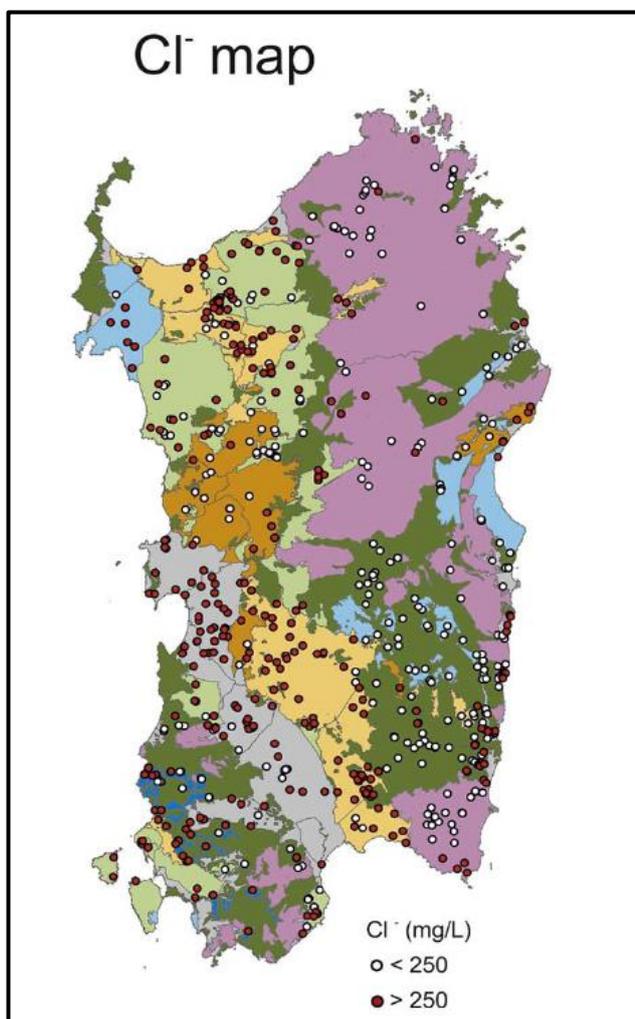


Figura 14: Campioni in Sardegna con valori oltre il limite di 250 mg/L

Ciononostante, possono essere molto dannose, poiché essendo spesso localizzate, possono portare concentrazioni molto elevate.

Il cloroformio è un contaminante antropogenico ampiamente utilizzato nell'industria chimica come solvente o come estrattore agente. Il cloroformio è anche un sottoprodotto di disinfezione risultante dalla reazione del cloro con la materia organica naturale (NOM) presente nell'acqua (Deborde et al., 2008). L'analisi degli isotopi specifici dei composti (CSIA) è un potente strumento per determinare l'origine dei contaminanti (Bergamaschi et al., 1999; 2001; Arnold et al., 2008; Aelion et al., 2010; Hunkeler et al., 2012). Recentemente, è stato dimostrato che il cloroformio naturale e antropogenico ha una distinzione nettamente diversa negli isotopi del carbonio che consente di identificare la sua origine nel suolo e nelle acque sotterranee. (Breider et al., 2013). Il cloroformio naturale ha valori di  $^{13}\text{C}$  simile alle NOM mentre il cloroformio industriale è caratterizzato da una composizione isotopica simile al metano (Hunkeler et al., 2012).

Lo schema di figura 15 riassume i processi che possono interessare la formazione e trasformazione del triclorometano nell'ambiente.

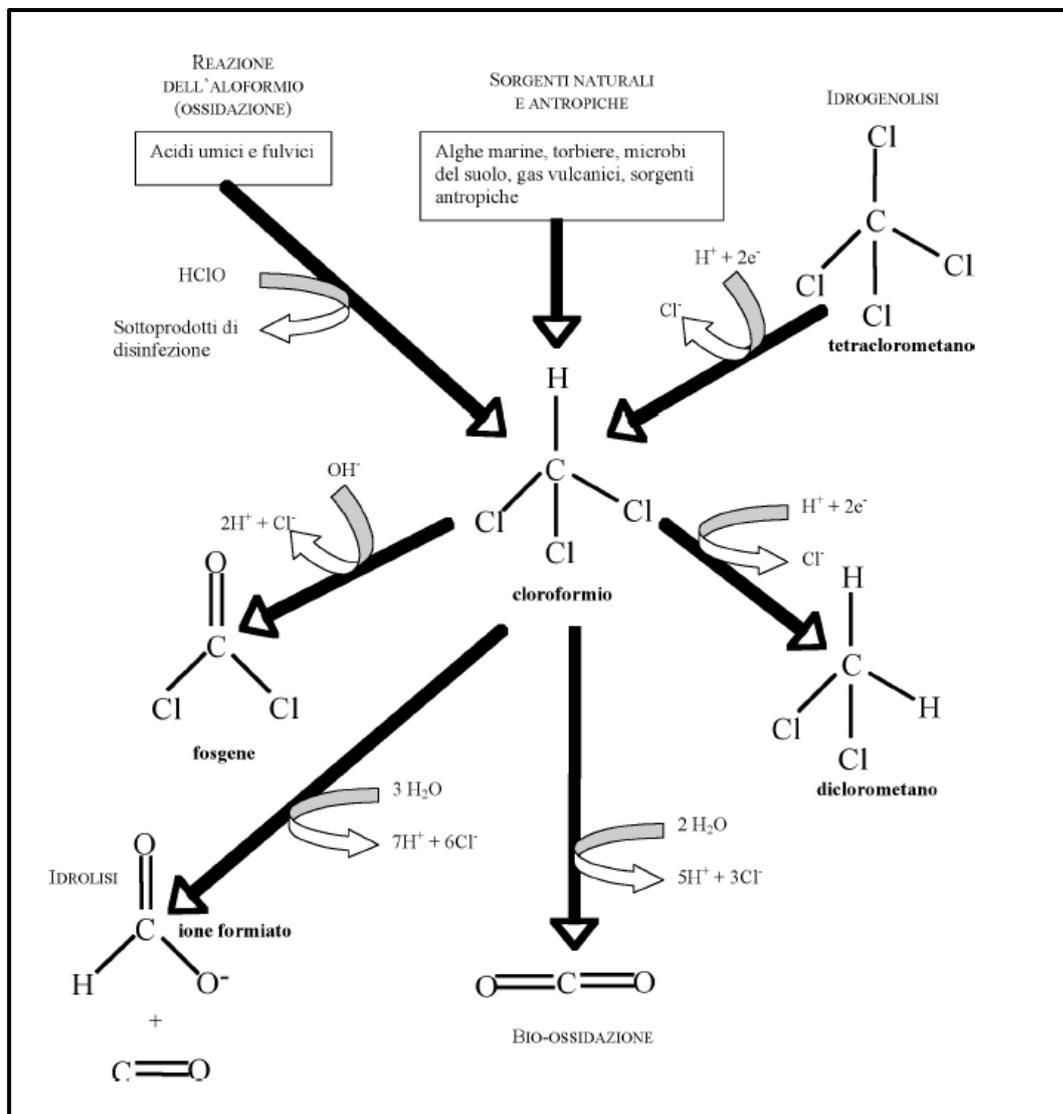


Figura 15: Schema che riassume i processi che possono interessare la formazione del triclorometano. Reazioni che possono apportare cloroformio nelle acque (in alto), o trasformarlo (in basso) (Biancardi et al., 2009).

### 3.1.3 Origine antropica

Negli USA il 98 % della produzione di cloroformio è assorbito nella produzione di HCFC-22 (un idroclorofluorocarburo usato come liquido refrigerante in impianti frigoriferi e condizionatori d'aria, in sostituzione dei CFC); il restante 2 % è impiegato come reagente, solvente (per grassi, oli, lacche, resine, gomme, alcaloidi, cere) e additivo (in mastici, vernici e plastiche).

Il cloroformio è stato usato in passato anche come fumigante, insetticida, agente estintore d'incendi, precursore di coloranti, pesticidi e prodotti farmaceutici.

Durante la clorazione delle acque, se è presente materia organica disciolta (Dissolved organic matter, DOM), si formano trihalometani, rilevati ubiquitariamente in concentrazioni di norma superiori a 0,1 µg/L. La DOM è spesso distinta operativamente in acidi umici (che precipitano a pH <1) e acidi fulvici (che restano solubili); sebbene le proporzioni delle due frazioni siano molto variabili, generalmente gli acidi fulvici costituiscono circa il 90 % del DOM e gli acidi umici circa il 3 %. Ciononostante, data la maggior reattività degli acidi umici, il cloroformio prodotto da essi è oltre il triplo di quello derivante dagli acidi fulvici (Biancardi et al. 2009). A causa del loro contenuto inferiore in acidi umici, le acque di scarico sottoposte a clorazione generano meno cloroformio delle acque potabili e superficiali.

Una delle principali fonti localizzate di cloroformio nelle acque superficiali e sotterranee è lo scarico intenzionale di acque clorate: scarichi di cartiere, lavanderie e di altri tipi di industrie, di acque di raffreddamento, percolati di discariche di rifiuti pericolosi, acque di lavaggio domestiche e industriali, scarichi clorati di depuratori, sfioratori di piena di fognature. Tuttavia, questi scarichi intenzionali rappresentano solo un contributo minore ai rilasci antropici di cloroformio. Una fonte più diffusa sono le acque clorate delle reti acquedottistiche, che possono infiltrarsi nel suolo attraverso l'irrigazione di prati, giardini, campi da golf, parchi, campi sportivi, o le perdite da piscine o dagli acquedotti stessi. Le ricadute dalle piogge non sembrano una fonte significativa, in quanto in esse (come nell'atmosfera) il cloroformio è presente a concentrazioni molto inferiori a quelle delle acque sotterranee (Biancardi et al, 2009).

### 3.1.4 Origine naturale

Numerosi studi come quello di Hoekstra et al. (1998) e Rhew et al. (2000) hanno fornito prove che i suoli sono una fonte probabile di triclorometano e che, perciò, il cloroformio può essere di origine naturale. Nel 1986 le prime prove della sua produzione naturale sono fornite da Frank & Frank (1990), con uno studio nella Foresta Nera (Germania). Il rilevamento frequente di cloroformio nelle acque sotterranee e in assenza di altri inquinanti industriali suggerisce che il cloroformio può essere anche prodotto naturalmente da processi biogeochimici (Laturnus et al., 2000, 2002).

Recentemente Hunkeler et al. (2012), utilizzando isotopi stabili del carbonio, hanno dimostrato che il cloroformio presente nelle acque sotterranee sotto alcune aree boschive in Danimarca si è formato naturalmente da NOM. L'ipotesi attuale è quella che suppone che il cloroformio naturale formato nei terreni è prodotto da clorurazione catalizzata di NOM (Asplund et al., 1993; Ortiz-Bermudez et al., 2007).

I valori di  $\delta^{13}\text{C}$  di cloroformio (da -22,8 a -26,2 ‰) presente nel gas del suolo raccolto in una zona boschiva si trovano nello stesso intervallo della materia organica del suolo (da -22.6 a -28.2 ‰) e sono più arricchiti in  $^{13}\text{C}$  rispetto a cloroformio industriale (da -43.2 a -63.6 ‰). I valori di  $\delta^{13}\text{C}$  di cloroformio della falda freatica (-22,0 ‰) corrisponde al  $\delta^{13}\text{C}$  del cloroformio del gas del suolo, dimostrando che la firma isotopica del cloroformio viene mantenuta durante il trasporto attraverso la zona insatura (figura 16). Generalmente, la firma isotopica del cloroformio si conserva anche durante il trasporto nell'acquifero anche a notevoli distanze dall'area sorgente.

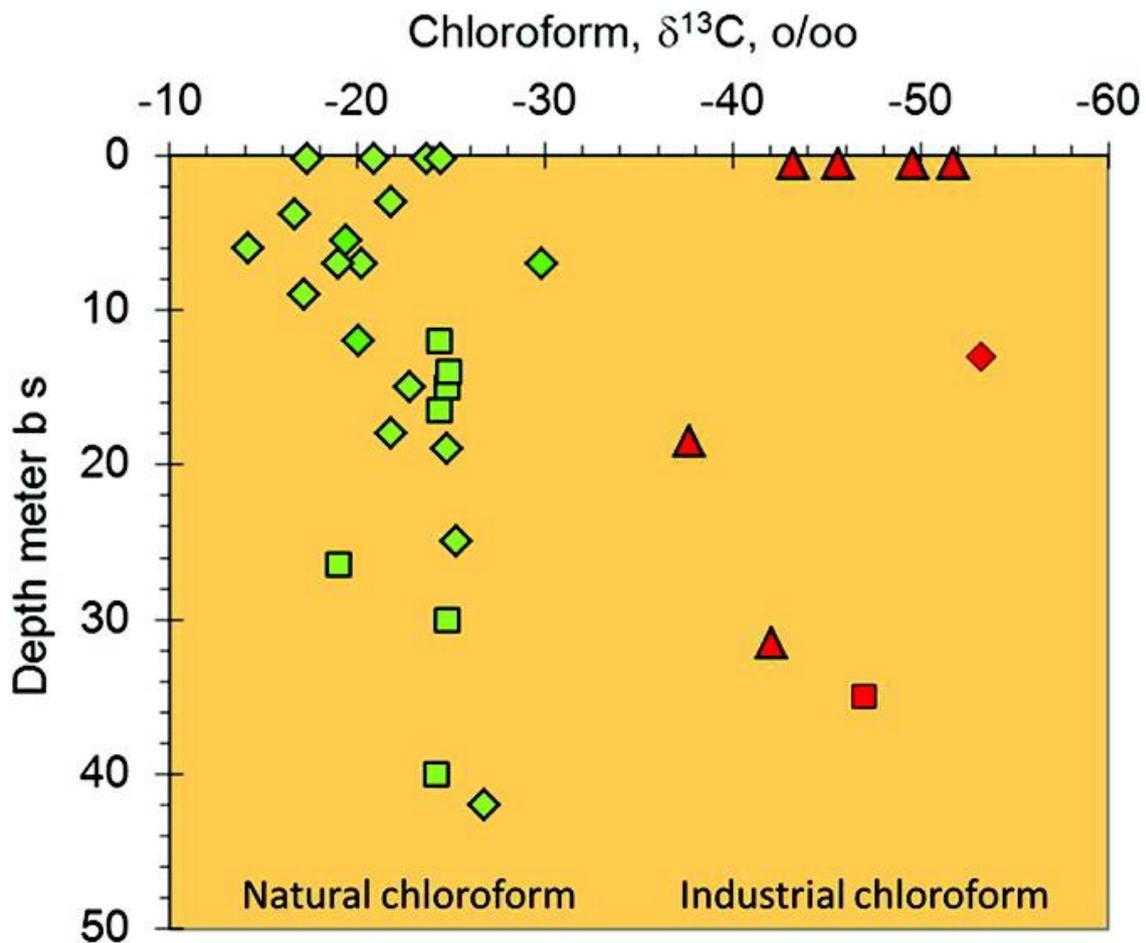


Figura 16: Firma isotopica degli isotopi del Carbonio 13 nel caso di fonti naturali e di fonti antropiche, (Hunkeler et, al, 2012)

Se per le fonti terrestri, le cartiere e, soprattutto, gli impianti di trattamento delle acque, sono le principali fonti antropiche di cloroformio, le principali fonti naturali sono il suolo, i nidi delle termiti e le risaie. Nel suolo, la produzione di cloroformio (e di acidi clorurati, come l'acido tricloroacetico) è il risultato della clorazione della materia organica naturale (NOM) da parte di acido ipocloroso, prodotto naturalmente dall'ossidazione dello ione cloruro da parte del perossido d'idrogeno, in condizioni acide. La formazione di cloroformio può avvenire anche per meccanismi abiotici, come la decarbossilazione dell'acido tricloroacetico o in ambienti ferroriducenti (Biancardi et al. 2009).

Il triclorometano si trova anche nelle emissioni di vulcani, nelle sorgenti idrotermali e nei sali minerali che possono essere rilasciati da alghe, erbe di mare e funghi (Huber et al., 2009). Un altro studio ha stabilito che il cloroformio può essere prodotto dalle termiti. Questa fonte può tenere conto del 15% delle emissioni di cloroformio globale (Gribble, 2003).

### 3.1.5 Effetti dell'esposizione di cloroformio sulla salute umana

L'esposizione umana a cloroformio avviene principalmente attraverso due vie: ingestione e inalazione. La maggior parte di queste esposizioni sembra verificarsi attraverso l'ingestione dell'acqua potabile clorata, il consumo di alimenti lavorati con acqua clorata (pesci, burro, formaggio, cereali) o l'inalazione del composto durante la doccia o il lavaggio di piatti con acqua trattata (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1997).

Respirare circa 900 ppm di cloroformio per un breve periodo può provocare vertigini, stanchezza e mal di testa. Il contatto della pelle con grandi quantità di cloroformio può causare ulcerazione. I criteri di qualità dell'acqua potabile, tuttavia, riguardano l'ingestione come l'unica via di esposizione (Ivahnenko et al., 2004).

Non è noto se il cloroformio produca effetti sul sistema riproduttivo o se causi difetti alla nascita negli esseri umani. Studi su animali hanno mostrato aborti nei ratti e nei topi che hanno respirato aria con 30-300 ppm di cloroformio durante la gravidanza e anche nei ratti che hanno ingerito cloroformio durante la gravidanza. La progenie di ratti e topi che respiravano cloroformio durante la gravidanza sono nati con difetti alla nascita (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1997).

Sono disponibili poche informazioni sulla mortalità negli esseri umani dopo l'ingestione di cloroformio puro, ma sono state riportate dosi fatali fino a 212 milligrammi per chilogrammo (mg/kg) di massa corporea (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1997). Nella maggior parte degli studi di laboratorio sulla mortalità animale da ingestione di cloroformio, i maschi hanno un tasso di sopravvivenza inferiore rispetto alle femmine anche se in animali in gravidanza è stata osservata una maggiore mortalità femminile. In linea con gli effetti acuti dell'esposizione di cloroformio per inalazione, il fegato e il rene sono anche gli organi di bersaglio primari negli esseri umani, ratti e topi dopo l'ingestione (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1997).

Sebbene siano disponibili pochi studi conclusivi, le indagini epidemiologiche fino ad oggi hanno riportato eventi più frequenti di tumore del colon e della vescica con un consumo regolare di acqua potabile clorata (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1997). Fattori di aumentato rischio sono rappresentati dalla presenza di altri trihalometani. Le prove attuali dimostrano che il cloroformio è probabilmente cancerogeno per gli esseri umani da tutte le vie di esposizione (inalazione, ingestione e assorbimento cutaneo) a concentrazioni elevate, ma è improbabile che sia cancerogeno per gli esseri umani da qualsiasi via di esposizione a basse concentrazioni (USEPA, 2002). Sulla base delle prove disponibili, il cloroformio è stato classificato dall'USEPA come un composto di Gruppo B2, un probabile cancerogeno umano per cui esiste una prova sufficiente di cancerogenicità negli animali, ma per il quale i dati sulla cancerogenicità negli esseri umani sono assenti o inadeguati (USEPA 1998).

### 3.1.6 Riferimenti legislativi

Per le acque destinate al consumo umano (D.Lgs. 31/2001, che recepisce la Direttiva 98/83/CE) esiste un “valore parametrico” per i trialometani (espresso come somma delle concentrazioni di cloroformio, bromoformio, dibromoclorometano, bromodichlorometano) in quanto composti derivati dal trattamento di clorazione. La direttiva 98/83/CE prevede, sempre per somma dei singoli composti, un valore limite di 100 µg/L, valore che ciascun paese membro può mantenere più basso; in Italia il corrispondente valore parametrico è infatti 30 µg/L (D. Lgs.31/2001) (Biancardi et al., 2009).

<b>Direttiva 98/83/CE 1998</b>	Acque destinate al consumo umano	<b>100µg/L</b>
<b>D.Lgs 2 febbraio 2001 n.31</b>	Acque destinate al consumo umano	<b>30 µg/L</b>

In Italia per altre tipologie di acque, i valori limite derivano da scelte legislative nazionali; ad esempio per le acque minerali naturali, sulla base del DM 542/1992, modificato con DM 29 dicembre 2003, il cloroformio è inserito come singola voce fra le “Sostanze o composti derivanti dall'attività antropica”. Per il cloroformio in queste acque è previsto un “limite minimo di rendimento richiesto” di 0,5 µg/L.

<b>DM 542/1992 (Mod.DM 29/12/2003)</b>	Acque minerali naturali	<b>0,5 µg/L</b>
--	-------------------------	-----------------

Per le acque sotterranee sottoposte a monitoraggio (D.Lgs. 3 aprile 2006 n. 152) è previsto un limite di 0,15 µg/L.

<b>D.Lgs 3 aprile 2006 N 152</b>	Acque sotterranee	<b>0,15 µg/L</b>
----------------------------------	-------------------	------------------

### 3.2 Triclorometano nell'area in studio

In Sardegna gli studi sul triclorometano sono stati generalmente concentrati sulle aree industriali e non sono presenti studi a scala regionale, né sulle sue possibili origini.

Nell'area in studio la presenza di triclorometano nell'area vasta, al di fuori dell'area industriale, è stata riscontrata per la prima volta nell'ambito del Piano di Caratterizzazione dell'Area vasta di Portoscuso (ISPRA, 2009). Gli studi sono proseguiti nell'ambito del Progetto di Ricerca condotto dal Dipartimento di Scienze chimiche e geologiche dell'Università degli Studi di Cagliari in collaborazione con il Comune di Portoscuso (Progetto Portoscuso), iniziato nel 2015.

Dall'analisi dei dati relativi al campionamento 2009, risultano 9 i punti di campionamento in cui il triclorometano risultò superiore al limite di rilevabilità strumentale, di cui 4 al di sopra del limite previsto dalla normativa di  $0.15 \mu\text{g/l}$  (PS35, PZP10, PS34, PS27). Nel 2015 i punti con valore di triclorometano rilevabile furono 8, di cui 3 con valori che superavano il limite previsto dalla normativa (PS34, PZP10 e PZP18). In figura 17, sono riportati i punti in cui venne superato il limite nel 2009 (in blu), nel 2015 (in giallo) e in entrambi gli anni (in arancione).



Figura 17: Piezometri rilevati nel 2009 e nel 2015 con concentrazioni di triclorometano maggiori di  $0.15 \mu\text{g/L}$

Tabella 4: Tabella concentrazioni di triclorometano negli studi precedenti relativi al 2015 e al 2009

Nome	Litologia tratto fenestrato	Livello falda	Tratto fenestrato	Triclorometano 2015 (µg/L)	Triclorometano 2009 (µg/L)
PS35*	Nuraxi	121.72	8-14 m	nd	<b>0.29/0.30</b>
PZP10	Nuraxi	118.0	4-19 m	<b>0.52</b>	<b>2.3/1.86/2.7</b>
PS36	Sabbie	111.38	3-12 m	0.06	0.1/0.13
PS34	Seruci	103.41	5-10 m	<b>1.68</b>	<b>2.3/1.86/2.7</b>
PS02*	Nuraxi	98.15	5-14 m	nd	0.05
PZP24	Nuraxi	71.58	4-22 m	0.04	<0.01/<0.01
PS24*	Nuraxi	68.84	4-14 m	nd	0.05/0.01
PZP18	Nuraxi	62.7	6-15 m	<b>0.68</b>	Nd
PS27	Seruci	49.11	3-23 m	0.07	<b>0.15</b>
SW15	Sabbie	50.86	2-12 m	0.01	<0.01
PZP20	Nuraxi	24.82	15.64	<0.01	0.053
PS15	Concas is Angius	5.72	1-6 m	0.01	<0.01
PZP22*	Paringianu	4.86	17-76 m	nd	0.133

\*non campionato/analizzato in questo ciclo

I punti che presentarono concentrazioni rilevabili di triclorometano sono tutti concentrati nel settore Nord-Est. Per quanto riguarda le litologie intercettate e la profondità della falda si rimanda alla tabella 4, in cui è riportato il confronto tra diversi campionamenti avvenuti nell'ambito del piano di caratterizzazione (ISPRA, 2009) e quello avvenuto nel 2015 (Progetto Portoscuso, dati non pubblicati). Nella tabella 4 sono stati riportati anche gli altri punti di monitoraggio in cui nei precedenti campionamenti il triclorometano risultava analiticamente rilevabile benché sotto il limite di legge.

Dall'analisi della tabella possono essere fatte le seguenti considerazioni generali:

- Apparentemente, basandosi sulla litologia prevalente nel tratto fenestrato, l'acquifero interessata dalla contaminazione da triclorometano non è sempre lo stesso. Solo in un caso (PS36) la contaminazione sembra interessare i depositi sabbiosi del quaternario, mentre negli altri casi si tratta di acquiferi vulcanici (rispettivamente nell'unità Concas is Angius, Nuraxi o Paringianu).

- I punti SW15 e PS15 potrebbero essere dei "falsi positivi". Il valore di triclorometano registrato nel 2015 corrisponde al valore del DL (0.01 µg/L), mentre nel precedente ciclo di monitoraggio (2009) il valore risultava essere sotto il DL. In particolare, il punto PS15 è lontano dall'area dove si concentrano la maggior parte dei punti con valori rilevabile ed è, inoltre, circondato da altri punti che non presentano la problematica.

- La presenza del triclorometano è stata rilevata nel 2015 nei punti PZP10, PS34, PZP18.

- Ci sono alcuni punti dove il triclorometano era stato rilevato nel 2009, ma non esiste riscontro per il 2015.

### 3.3 Centri di pericolo nell'area di studio

All'interno del comune sono state individuate alcune tipologie di centri di pericolo (CdP):

- Insediamenti industriali
- Aree minerarie ed estrattive
- Discariche

Portovesme (figura 18) è una frazione del comune di Portoscuso e sede di un importante polo industriale, specializzato in metallurgia non ferrosa come:

- allumina da bauxite (stabilimento Eurallumina, ora chiuso);
- alluminio primario (lingotti da fonderia) (stabilimento Alcoa, ex Alumina, ex Alsar ex "Alumix");
- zinco, piombo ed acido solforico da minerale (stabilimento Portovesme srl, ex SAMIM, ex Ammi);
- oro e argento da minerale (stabilimento Portovesme srl di San Gavino Monreale).

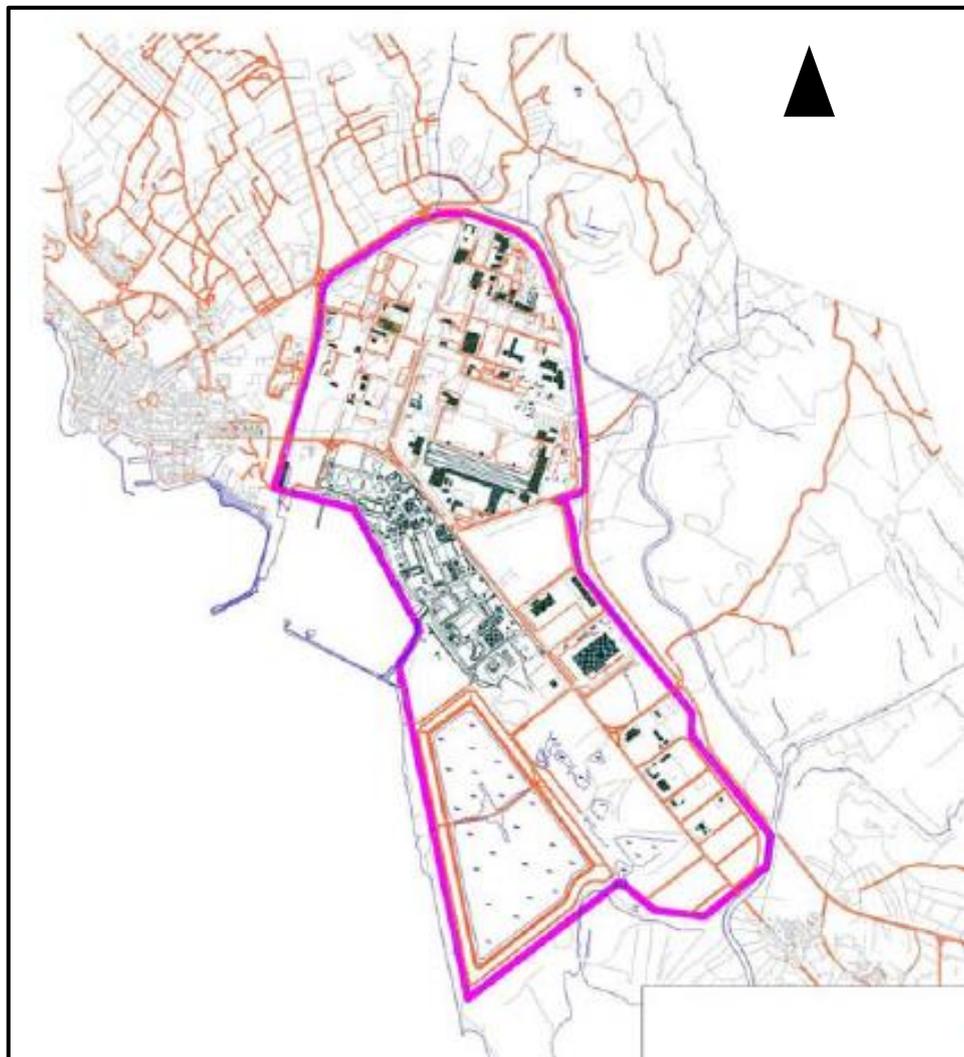


Figura 18: Ubicazione dell'area industriale di Portovesme (ARPAS, 2007)

Le attività minerarie, possono alterare il deflusso e il chimismo delle acque sotterranee dovuto soprattutto a scarichi di acque di erudizione, scarichi di torbide di laveria, lisciviazione e dilavamento di scorie di residui di lavorazione e per infiltrazione ed efflusso da bacini di decantazione.

Nel territorio Comunale sono presenti le seguenti attività minerarie:

- Attività minerarie in s.s., ossia quelle che riguardano l'estrazione, sia a cielo aperto sia in sotterraneo, di minerali di 1° categoria, metallici e non metallici (miniere di carbone, miniere di Pb-Zn, miniere di barite);
- Estrazione in cava di materiali industriali o da costruzione (sabbie, calcare, pietre da costruzione).

Oltre a miniere di Pb e Zn, sono presenti anche miniere abbandonate di barite ( $BaSO_4$ ) (ARPAS, 2007) (figura 19).

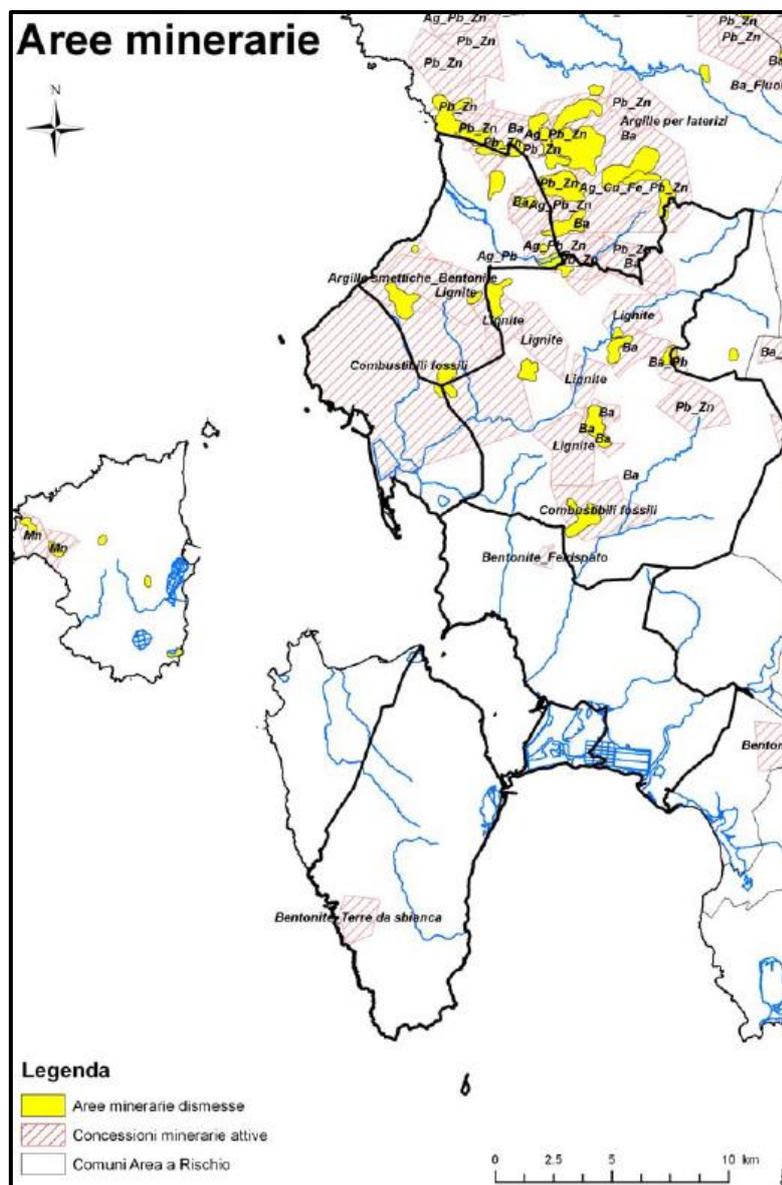


Figura 19: Distribuzione delle aree estrattive dismesse e attive (Arpas 2007)

Inoltre, nell'area di studio sono presenti 7 discariche delle quali, soltanto una è di rifiuti solidi urbani (RSU), mentre le altre sono discariche di rifiuti non pericolosi o inerti (ARPAS,2007) (figura 20).

- Discarica RI di Acqua sa Canna, utilizzata per lo stoccaggio dei rifiuti provenienti dallo stabilimento della Portovesme srl.
- Carbosulcis loc. Nuraxi Figus, riceve ceneri di carbone e rifiuti e fanghi derivanti dai processi di desolforazione dei fumi di CTE Sulcis;
- Discarica RI Sa Piramide, utilizzata in passato anche questa per lo stoccaggio di rifiuti derivanti dallo stabilimento di Portovesme, e successivamente bonificata.
- Discarica RI Fanghi Rossi, viene utilizzata per lo smaltimento di rifiuti non pericolosi prodotti dal processo di lavorazione della Bauxite.
- Discarica RI Bariosarda, utilizzata per lo stoccaggio di rifiuti dell'attività di trattamento della barite
- Discarica Ecogrup, per rifiuti non pericolosi inerti.

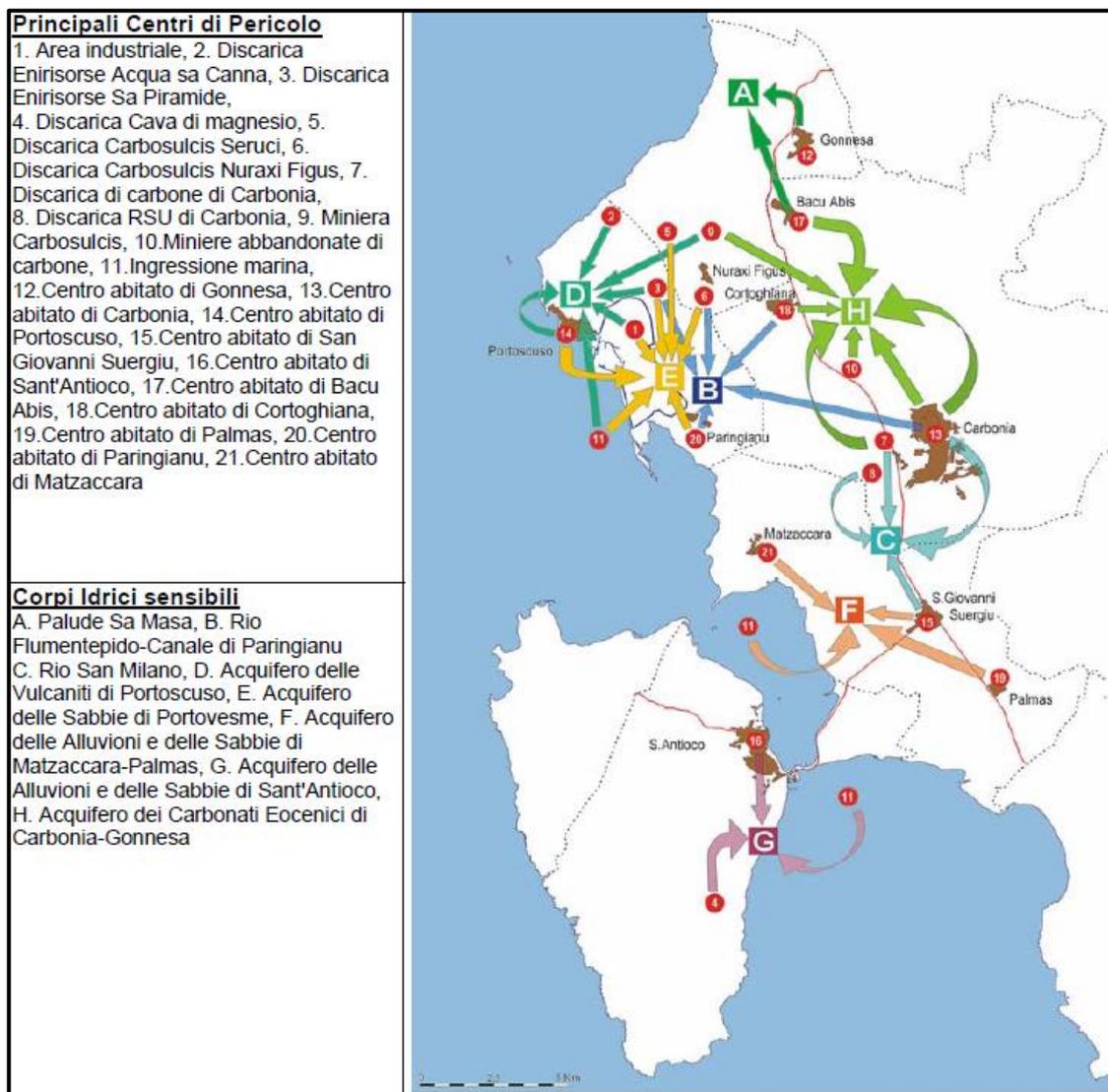


Figura 20: Principali centri di pericolo e dei corpi idrici sensibili (ARPAS 2007)

Attualmente non sono presenti studi in cui siano stati individuati centri di pericolo da cui potrebbe derivare il triclorometano.

## 4 Idrogeologia degli ammassi rocciosi.

Da studi precedenti si può dire che le principali Unità idrogeologiche presenti nell'area oggetto di studio sono l'unità detritica quaternaria e l'unità Vulcanica oligo-miocenica.

L'Unità delle Vulcaniti, oggetto di questo studio, è costituita dalla successione ignimbratica terminale a permeabilità variabile. Le caratteristiche di permeabilità sono fortemente condizionate dalla variabilità verticale e dall'estensione laterale dei depositi.

In questo lavoro è stato valutato il grado di permeabilità degli acquiferi tramite studi pregressi.

### 4.1 Valutazione della permeabilità

Un'analisi importante per tale lavoro è la caratterizzazione idrogeologica dell'acquifero vulcanico fessurato dell'area di Portoscuso. È opportuno rilevare che, in passato, è stata dedicata una minore attenzione allo studio degli acquiferi presenti negli ammassi rocciosi fratturati, rispetto a quelli presenti nei mezzi porosi. Un ammasso roccioso vulcanico del tipo "hard rock aquifer", eterogeneo ed anisotropo, generalmente poco o per niente permeabile per porosità, può divenire sede di un'importante circolazione idrica grazie alla permeabilità per fessurazione, che può essere primaria, secondaria o mista.

Lo studio della circolazione idrica negli ammassi fratturati non può quindi prescindere dal rilevamento geologico-strutturale delle discontinuità (Crisuolo, 2013).

La valutazione della conducibilità idraulica di un ammasso roccioso fratturato deve tener conto anche dell'orientazione delle discontinuità che influenza il flusso d'acqua, per cui la conducibilità idraulica viene espressa come un tensore (Louis, 1974). Il tensore dipende da alcuni parametri: dall'apertura delle discontinuità (parametro più importante), dalla frequenza (numero di discontinuità per unità di lunghezza) e altre caratteristiche geometriche dei piani di frattura (persistenza, grado di interconnessione, orientazione, rugosità) oltre che dal riempimento (Lin et al., 2014).

Lo studio delle famiglie di giunti e la loro connettività, unito ai dati piezometrici permettono di valutare le direzioni principali del flusso all'interno dell'acquifero. È possibile perciò capire in che modo le caratteristiche geomeccaniche dell'ammasso roccioso condizionano il flusso delle acque profonde.

Nell'area di interesse, lo studio dell'entità della fratturazione che interessa le unità vulcaniche affioranti è stato svolto attraverso un approccio multi scala utilizzando tecniche di fotogrammetria digitale e misure in situ delle caratteristiche delle famiglie di giunti individuate (Cau, 2016; Tronci, 2017).

Lo studio ha consentito di definire la fratturazione dei depositi piroclastici dell'unità di Nuraxi (figura 21).

## Carta della fratturazione nei Depositi Piroclastici della Nuraxi

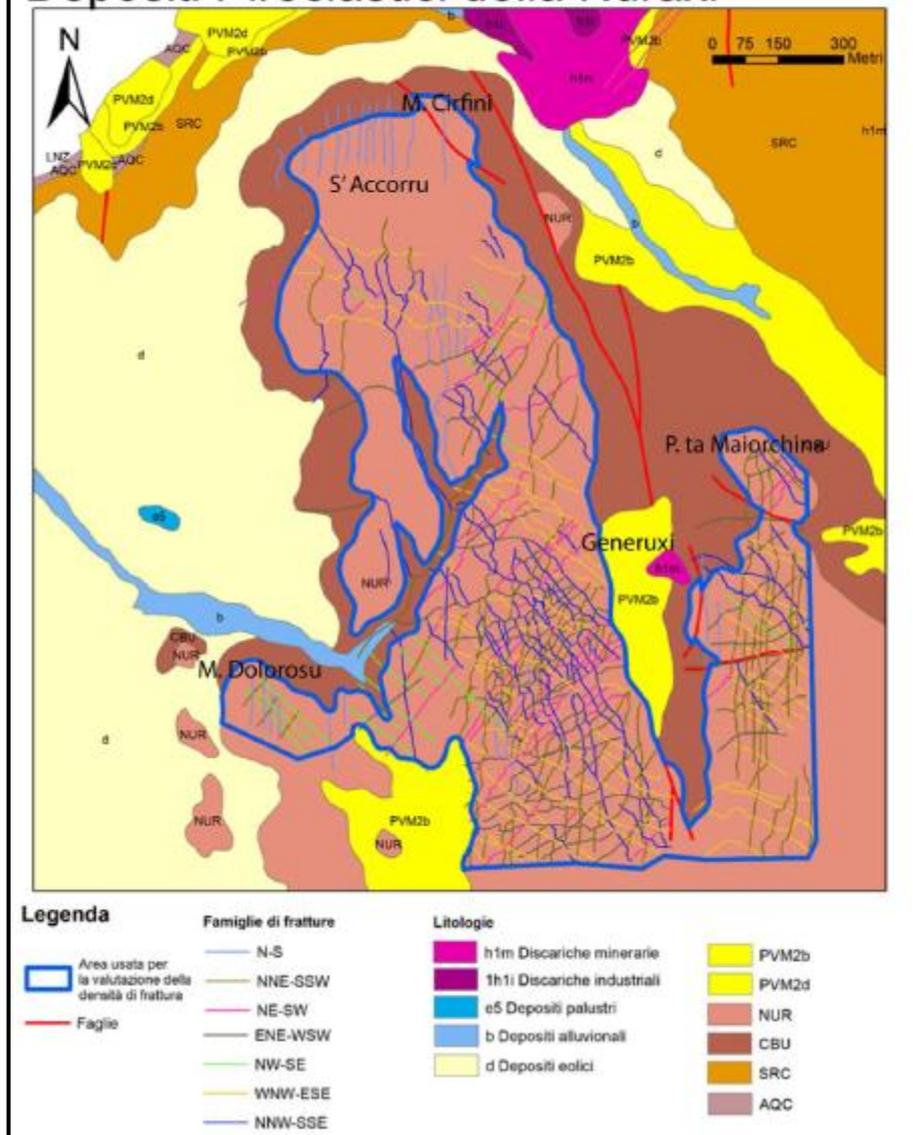


Figura 21: Carta delle fratturazioni dei depositi piroclastici dell'unità Nuraxi (Tronci, 2016).

Poiché il flusso dell'acqua all'interno degli acquiferi fessurati è determinato non solo dalla permeabilità delle fratture dei sistemi di fratturazione, ma soprattutto dalla loro interconnessione, sono state elaborate le carte di intersezione delle fratture (figura 22) e della densità di interconnessione (figura 23).

Tali carte hanno permesso di rilevare che le aree a maggiore densità di interconnessione fra le fratture sono ubicate nella fascia centrale e nella zona Sud dell'area di studio (Tronci, 2016).

### Carta delle interconnessioni di frattura nell'Unità della Nuraxi

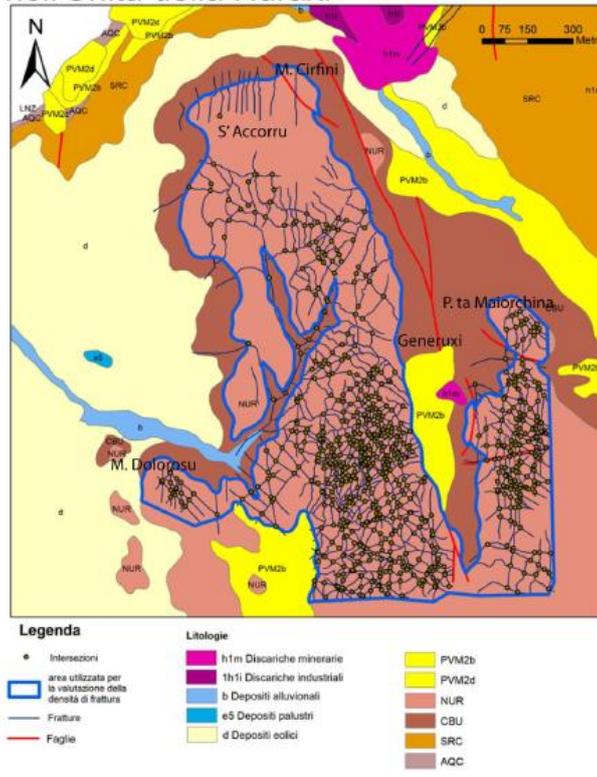


Figura 22: Carta delle interconnessioni di frattura (Tronci, 2016)

### Carta della densità delle interconnessioni di frattura nell'Unità della Nuraxi

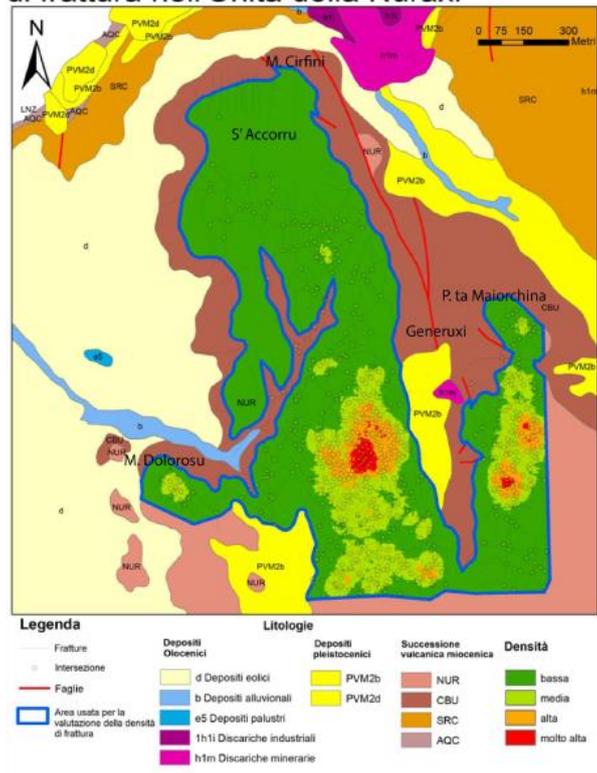


Figura 23: Carta della densità di fratturazione (Tronci, 2016)

Attraverso l'analisi delle stratigrafie dei sondaggi/piezometri e delle quote freatiche rilevate nel 2009 da ISPRA è stato possibile definire le caratteristiche idrogeologiche dell'area in esame.

Prove di permeabilità in situ hanno evidenziato differenti valori di conducibilità idraulica.

- I valori di conducibilità K, determinati con gli Slug Test, sono rappresentativi delle caratteristiche idrauliche medie dell'acquifero (sedimentario/vulcanico). Il loro range varia da un minimo di  $1,39E-8$  ad un massimo di  $1,50E-3$  cm/s;
- I valori di conducibilità K, determinati con le prove Lefranc, si riferiscono quasi esclusivamente ai depositi sedimentari quaternari, limitatamente al tratto di prova. Il loro range varia da un minimo di  $3,61E-5$  ad un massimo di  $1,03E-3$  cm/s;
- I valori di conducibilità K, determinati con le prove Lugeon, si riferiscono quasi esclusivamente alle unità litoidi, limitatamente al tratto di prova. Il loro range varia da un minimo di  $4,97E-4$  ad un massimo di  $4,62E-2$  cm/s.

La falda idrica si instaura in due acquiferi costituiti rispettivamente dalle vulcaniti oligo-mioceniche e dalle coperture sedimentarie quaternarie. Tra le prime si citano le ignimbriti dell'unità di Nuraxi e quelle di Paringianu e Monte Ulmus. La prima affiora nel settore centrale e settentrionale mentre le seconde in quello meridionale. Le vulcaniti presentano una permeabilità per fratturazione disomogenea, fortemente influenzata dalle vicissitudini tettoniche che hanno caratterizzato il settore e dal grado di alterazione. Sono, infatti, evidenti tutta una serie di faglie che hanno prodotto dislocazioni importanti e favorito la formazione delle coperture sedimentarie quaternarie. Al letto dell'unità di Nuraxi si rinviene nella gran parte dei sondaggi, l'unità di Conca is Angius rappresentata da un deposito piroclastico in parte argillificato, impermeabile che funge da limite di permeabilità per la falda idrica superficiale (ISPRA 2009).

Sulla base dell'assetto geologico-stratigrafico e delle caratteristiche degli acquiferi si può evidenziare l'esistenza di una falda idrica superficiale che si instaura indistintamente nei due acquiferi, spesso senza soluzione di continuità, ma con diversi gradienti idraulici imputabili all'assetto tettonico e al grado di permeabilità degli acquiferi (ISPRA 2009).

## 5 Materiali e Metodi

Il lavoro è stato suddiviso in più fasi:

- Campagna piezometrica e geochimica
- Trattamento dei dati idrogeologici e dei parametri fisici e chimico-fisici

Analisi in Laboratorio:

- I campioni raccolti durante la fase di campo, acidificati e conservati in frigorifero, sono stati analizzati attraverso diversi metodi analitici.

### 5.1 Campagna piezometrica e Geochimica

Per analizzare la geometria e le principali direzioni di flusso nell'acquifero vulcanico di Portoscuso sono state eseguite due campagne principali: la prima è stata fatta all'interno di tutta l'area comunale di Portoscuso, per la ricostruzione della superficie piezometrica dell'acquifero fessurato vulcanico, la seconda nella zona più settentrionale, dove sono stati concentrati gli studi sul triclorometano.

Nel comune di Portoscuso sono presenti sondaggi attrezzati a piezometri realizzati nel 2009 durante il progetto caratterizzazione delle aree esterne al polo industriale (ISPRA, 2009) e quelli realizzati durante il progetto durante di "Piano di caratterizzazione delle strade Waeltz" (Comune di Portoscuso, 2009).

Questi piezometri sono raggruppabili in tre gruppi:

- **PzP**: disposti secondo una maglia (1.200x1.200 m), con profondità variabili da un minimo di 20,00 metri ad un massimo di 133 metri
- **Ps**: disposti secondo una maglia (500x500 m), con profondità variabili da un minimo di 15,00 metri ad un massimo di 25,00 (ISPRA 2009)
- **SW**: sono piezometri realizzati durante il "Piano di caratterizzazione delle strade Waeltz" raggiungono una profondità massima di 15 m e sono ubicati principalmente in prossimità delle così dette strade Waeltz. Le strade Waeltz sono state costruite con le scorie provenienti dallo stabilimento metallurgico per la produzione di Pb e Zn primario provenienti dall'impianto Waeltz di Portovesme.

Il rilevamento piezometrico e dei principali parametri chimico fisici, è stato effettuato prendendo in considerazione 133 piezometri del Piano di Caratterizzazione (ISPRA 2009). Non è stato possibile avvalersi della totalità dei piezometri giacché alcuni di essi risultavano: danneggiati, distrutti, secchi e alcuni non sono stati rinvenuti a causa della fitta vegetazione. Inoltre, sono stati rilevati 2 piezometri tra quelli censiti per la rete di monitoraggio delle acque sotterranee della Sardegna (RAS). Per ampliare l'area di indagine, sono stati aggiunti 7 nuovi punti di campionamento a nord di Portoscuso, per verificare la presenza di Triclorometano. I punti nuovi, sono stati scelti in base alla vicinanza con presunti centri di pericolo. I 7 nuovi piezometri si trovano rispettivamente:

- SAC-PE1: piezometro a valle della discarica di Acqua Sa Canna;
- PZV6: piezometro a monte della discarica di Acqua Sa Canna;

- PSRC: pozzo minerario all'interno della miniera di Seruci;
- PCM: pozzo nei pressi della cava di Cann'e Menda;
- SG: Sorgente Guruneddu, affiorante vicino alla costa;
- LPZ4: pozzo marker all'interno del Polo Industriale di Portovesme;
- LCM: laghetto nella zona di Cann'e Menda.

In tutto sono stati rilevati 122 piezometri: 113 del Pian di Caratterizzazione (ISPRA 2009), 7 nuovi punti e 2 pozzi RAS.

Contemporaneamente al rilevamento piezometrico è stato fatto anche un rilevamento dei principali parametri fisici e chimico-fisici. Per ogni punto di misura, sono state determinate coordinate, quota campagna, presenza di acqua, livello piezometrico, altezza della bocca pozzo, conducibilità elettrica specifica, pH, temperatura (Tabella 5).

*Tabella 5: Piezometri rilevati per la campagna piezometrica.*

Nome pozzo	E_WGS 84	N_WGS84	Top (m)	Prof pozzo	Stratigrafia
PS01	449332.82	4342722.00	108.66	20.00	Vulcaniti (CBU)*
PS02	449503.81	4341582.02	105.41	15.00	Vulcaniti (NUR)
PS04	449716.80	4340563.04	66.67	15.00	Vulcaniti (NUR)
PS05	449547.80	4339789.05	34.68	15.00	Vulcaniti (NUR)
PS07	450850.77	4338825.06	68.79	15.00	Vulcaniti (NUR)
PS09	450467.78	4338641.06	52.46	15.00	Vulcaniti (CBU)
PS10	449760.79	4338469.07	26.63	15.00	Vulcaniti (NUR)
PS11	449991.78	4338160.08	29.72	15.00	Vulcaniti (CBU)
PS12	450766.77	4338089.07	40.45	15.00	Vulcaniti (NUR)
PS13	450338.78	4337794.08	24.15	15.00	Vulcaniti (NUR)
PS14	451726.75	4337656.07	45.34	15.00	Vulcaniti(PRU)
PS20	452214.74	4336859.08	48.59	15.00	Vulcaniti(PRU)
PS21(SI47)	449751.80	4339227.06	35.77	15.00	Vulcaniti (NUR)
PS24	448999.82	4341251.03	72.14	15.00	Vulcaniti (NUR)
PS25	447524.01	4341540.39	46.69	15.00	Vulcaniti (NUR)
PS26	449456.81	4340033.05	45.67	15.00	Vulcaniti (NUR)
PS29	446028.62	4340447.37	22.86	15.00	Sabbie
PS30	450771.98	4336461.25	14.93	15.00	Vulcaniti(PRU)
PS31	450779.76	4335553.11	23.21	15.00	Vulcaniti(PRU)
PS33	451255.99	4334759.81	5.62	15.00	Sabbie
PS348	447706.27	4344057.17	113.04	15.00	Vulcaniti(SRC)
PS35	448494.78	4343240.00	133.58	15.00	Vulcaniti(CBU)
PS36	448418.63	4342693.45	114.33	15.00	Sabbie
PS37	448871.34	4342284.78	128.02	15.00	Vulcaniti (NUR)
PS38	446601.41	4339686.65	14.87	15.00	Vulcaniti (NUR)
PS39	451206.34	4335992.71	9.38	20.00	Sabbie
PZP02	449753.81	4341071.03	87.73	32.00	Vulcaniti (CBU)
PZP03	449913.80	4340043.04	44.10	69.00	Vulcaniti (CBU)
PZP06	450097.79	4338958.06	39.51	36.00	Vulcaniti (CBU)
PZP07	450609.78	4338931.06	64.18	20.00	Vulcaniti (NUR)
PZP08	450584.78	4338211.07	41.06	20.00	Vulcaniti (CBU)
PZP09	451912.75	4337607.07	47.25	85.00	Vulcaniti (CDT)
PZP10	448153.99	4343768.56	134.72	32.00	Vulcaniti (CBU)
PZP11	450880.76	4337072.09	34.13	90.00	Vulcaniti (CDT)
PZP12	452020.74	4336288.09	40.67	133.00	Vulcaniti (CDT)
PZP13	452845.73	4336249.09	40.63	80.00	Vulcaniti (CDT)

Nome pozzo	E_WGS 84	N_WGS84	Top (m)	Prof pozzo	Stratigrafia
PZP01 (bis)	449262.82	4342147.01	122.17	25.00	Vulcaniti(CBU)
PZP14	446008.25	4342252.71	97.40	43.50	Vulcaniti(CBU)
PZP15	448221.84	4343009.01	126.71	25.00	Vulcaniti(CBU)
PZP16	446103.18	4341049.51	42.78	34.50	Vulcaniti(CBU)
PZP18	448534.83	4341674.03	79.85	20.00	Vulcaniti(CBU)
PZP19	446309.48	4340192.61	22.82	31.00	Vulcaniti (NUR)
PZP24	447250.51	4343629.11	76.59	40.00	Vulcaniti(CBU)
PZP25	446975.40	4342464.30	58.25	50.00	Vulcaniti(CBU)
SW14	447936.36	4342218.41	51.67	10.00	Vulcaniti (NUR)
SW15	447070.74	4342411.95	76.18	11.00	Sabbie
SW26	451836.54	4335907.64	20.93	10.00	Vulcaniti (PRU)
SW27	447710.00	4340753.74	31.26	15.00	Sabbie
Pz_BC2	449976.77	4336265.11	3.86	7.00	Sabbie
Pz_BC3	449224.79	4336308.11	2.51	6.00	Sabbie
SW1	445696.10	4341019.65	24.00	12.60	Vulcaniti (NUR)
SW5	446258.24	4341886.36	83.04	9.00	Vulcaniti (NUR)
SW9	447390.08	4340695.95	39.42	9.50	Vulcaniti (NUR)
SW12	448203.13	4341860.85	68.93	10.00	Vulcaniti (NUR)
SW18	446463.87	4342950.02	60.00	7.50	Vulcaniti (CBU)
SW19	446616.87	4343140.01	63.00	10.30	Vulcaniti (NUR)
SW20	447236.65	4342926.62	58.04	15.00	Vulcaniti (CBU)
SW21	448856.20	4341168.72	63.10	9.50	Vulcaniti (NUR)
SW22	449796.17	4340494.48	63.10	13.00	Vulcaniti (NUR)
PS05C(PZ2)	449488.80	4339566.05	20.42	18.00	Vulcaniti (NUR)
PS05D(PZ1)	449393.80	4339504.06	18.36	18.00	Vulcaniti (NUR)
PZBC1	450185.77	4335733.11	2.46	7.00	Sabbie
SAC-PE1	448791.1	4344455	127	22	Vulcaniti (SER)
PSRC	451581.76	4345449.48	150	248	Vulcaniti (SER)
LCM	448102.4	4344158	111	ignota	Vulcaniti (SER)
PZV6	449197.3	4344399	155	48.60	Vulcaniti (SER)
LPZ4	448920.8	4340012.56	17.94	25.50	Vulcaniti (SER)
SG	447658.9	4344165	78.2	sorgente	Vulcaniti (SER)
PCM	448293.2	4344019	129	ignota	Vulcaniti (SER)
2762	451581.7	4345449.48	397	ignota	Vulcaniti (SER)
2777	451607	4345384	118	ignota	Vulcaniti (SER)
PS02	449503.8	4341582	105.41	15	Vulcaniti (NUR)
PS11	449991.8	4338160	29.72	15	Vulcaniti (CBU)
PS13	450338.8	4337794	24.15	15	Vulcaniti (NUR)
PS14	451726.8	4337656	45.34	15	Vulcaniti(PRU)
PS20	452214.7	4336859	48.59	15	Vulcaniti(PRU)
PS24	448999.8	4341251	72.14	15	Vulcaniti (NUR)
PS29	446028.6	4340447	22.86	15	Sabbie
PS31	450779.8	4335553	23.21	15	Vulcaniti(PRU)
PS36	448418.6	4342693	114.33	15	Sabbie
PZP06	450097.8	4338958	39.51	36	Vulcaniti (CBU)
PZP01 (bis)	449262.8	4342147	122.17	25	Vulcaniti(CBU)
PZP15	448221.8	4343009	126.71	25	Vulcaniti(CBU)
PZP19	446309.5	4340193	22.82	31	Vulcaniti (NUR)
SW27	447710	4340754	31.26	15	Sabbie
SW5	446258.2	4341886	83.04	9	Vulcaniti (NUR)
SW18	446463.9	4342950	60	7.5	Vulcaniti (CBU)
SW19	446616.9	4343140	63	10.3	Vulcaniti (NUR)

*\*per la spiegazione degli acronimi si veda paragrafo 2.5*

Sono stati plottati i pozzi da rilevare su Google Earth (figura 24) per facilitare la visualizzazione dell'area.

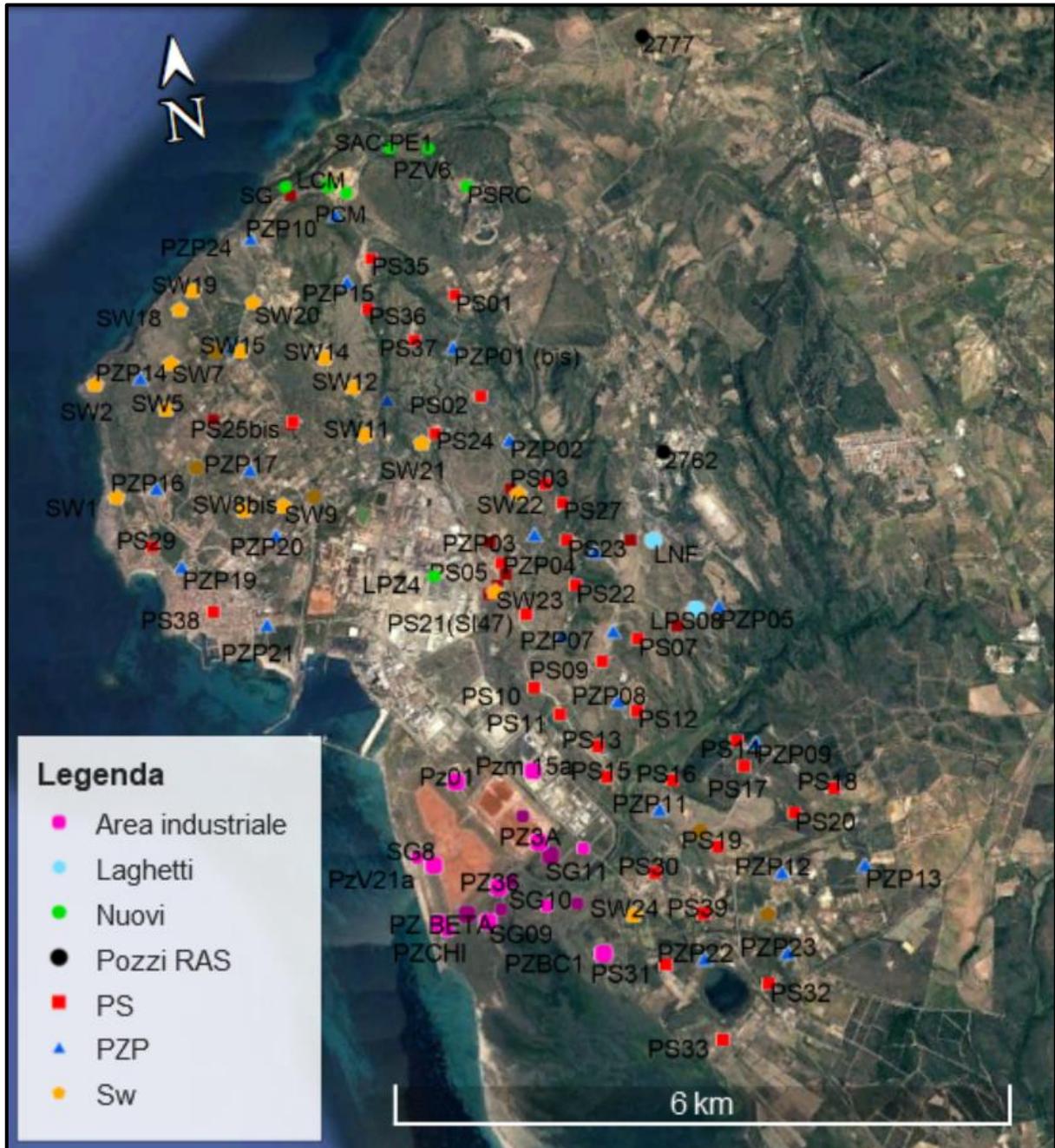
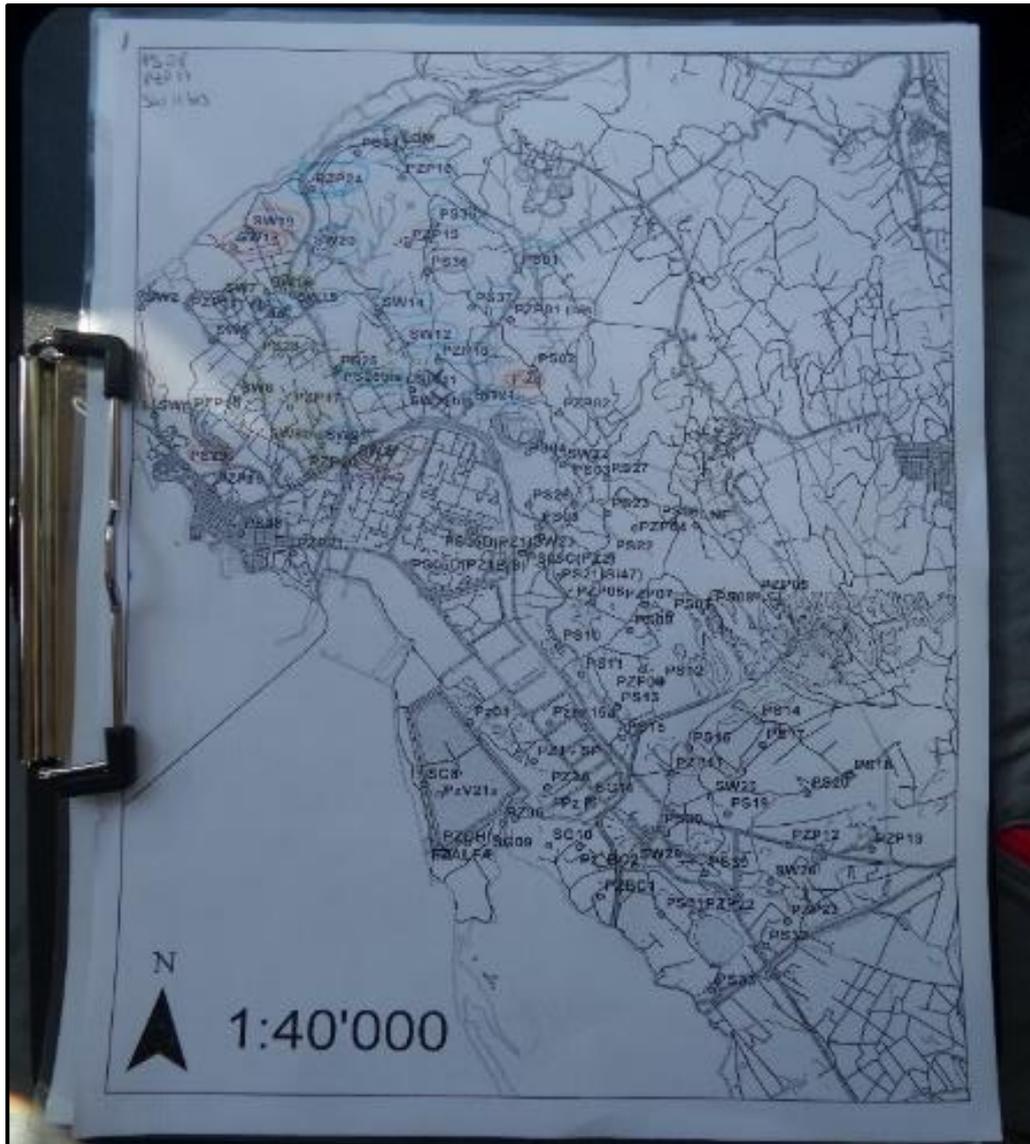


Figura 24: Mappa dei punti da rilevare su Google Earth. I punti sono divisi in Piezometri situati all'interno dell'Area Industriale (viola), piezometri profondi PZP (blu), piezometri poco profondi PS (rosso), piezometri in prossimità delle strade Waeltz SW (giallo), laghetti (celeste), pozzi RAS (nero) e i pozzi nuovi (verde)

Durante la campagna è stata usata una carta topografica dove sono stati plottati i pozzi da rilevare (figura 25).



è il peso del campione prelevato a mantenere chiusa la valvola, con la complicità della pressione esercitata dagli strati liquidi superiori attraverso l'apertura al vertice (figura 26b).

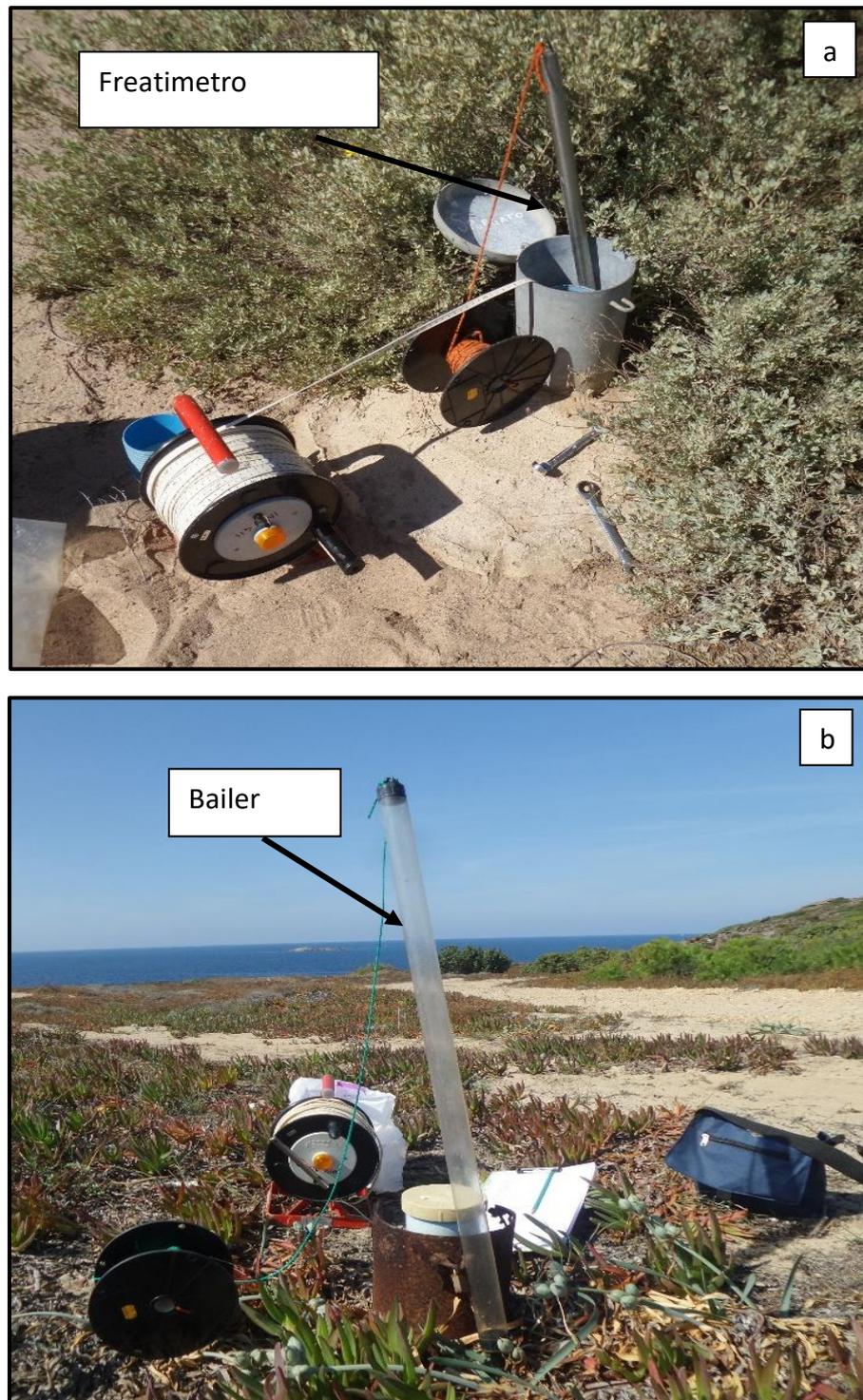


Figura 26: Strumentazione usata durante il Rilevamento. a) Freatimetro, b) bailer. (Campagna piezometrica settembre 2017)

-Conduittimetro da campo: il conduittimetro portatile è uno strumento, a lettura digitale, utilizzato come misuratore di conducibilità elettrica dell'acqua e della sua salinità. Lo strumento, utilizzato sul campo, ha un range di misura tra 0 e 2000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Lo strumento ogni giorno, prima di iniziare il campionamento, è stato tarato utilizzando una soluzione a 1413  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (figura 27 e 28)



Figura 27: conduttimetro da campo e soluzione a 1413 microsimens.



Figura 28: Conduttimetro e piaccametro da campo con relative soluzioni per tarare gli strumenti.

-Piaccametro da campo: la sonda per pH è generalmente un elettrodo che misura la differenza di potenziale elettrico su due lati di una sottile membrana posta all'estremità

dell'elettrodo, tale differenza di potenziale è legata alla differenza tra le concentrazioni degli ioni idrogeno all'interno e all'esterno della membrana. Un'unità di pH generalmente produce una differenza di potenziale di circa 0,059 V. È consigliabile tarare lo strumento ogni 15/20 misurazioni. La calibrazione viene condotta con due o tre soluzioni tampone standard, preferibilmente prima dell'uso, anche se i piaccametri più moderni sono stabili anche fino ad un mese. In queste misure sono state utilizzate la soluzione a pH 7 e la soluzione a pH 4. Terminata la calibrazione, l'elettrodo viene avvinato con acqua distillata, asciugato e immerso nel campione di acqua campionata (figura 29).



Figura 29: piaccametro da campo durante la calibrazione. A sinistra viene tarato con soluzione a pH 7 e a destra con soluzione a pH 4.

I dati piezometrici chimici e chimico-fisici sono stati riportati su una scheda di rilevamento, in cui sono stati riportati data, le coordinate in Gauss Boaga e in WGS84, le caratteristiche del pozzo e uno spazio per inserire le note (figura 30).

		Data _____
<b>Nome Pozzo</b>		<b>NOTE:</b> (litologia affiorante...)
<b>East GB</b>		
<b>North GB</b>		
<b>E_WGS84</b>		
<b>N_WGS84</b>		
<b>Quota s.l.m.</b>		
<b>Prof. pozzo</b>		
<b>Boccapozzo</b>		
<b>H2O</b>		
<b>Conducibilità</b>		
<b>ph</b>		
<b>Temperatura</b>		

Figura 30: Esempio di scheda di rilevamento usata durante la campagna piezometrica

I livelli piezometrici sono stati misurati l'ultima settimana settembre 2017.

#### 5.1.1.1 *Campionamento geochimico per analisi chimiche in laboratorio.*

Il campionamento è stato eseguito tra dicembre 2017 e gennaio 2018. Dei 133 piezometri del Piano di Caratterizzazione, sono stati selezionati 40 punti, scelti per la loro posizione e rappresentatività del dato. Oltre ai 40 piezometri scelti, sono stati campionati i 7 nuovi punti. Il campionamento dei 40 pozzi è stato effettuato dalla società Aqa; i 7 piezometri sono stati campionati personalmente in collaborazione con la società sopra citata.

La raccolta dei campioni d'acqua è stata effettuata secondo il metodo di campionamento Low-Flow (campionamento a bassa portata), in modo da evitare l'instaurarsi di un regime turbolento all'interno del pozzo.

Un campionamento ad elevata portata può avere un impatto sfavorevole sulla qualità del campione, in quanto può presentare elevati livelli di torbidità. Questa causa l'inclusione nei campioni di particelle normalmente immobili come colloidali o particelle interstiziali. Si avrebbe, pertanto, una sovrastima della concentrazione di alcuni composti, come metalli e sostanze idrofobiche.

Tutti i problemi legati alla torbidità possono essere mitigati tramite l'utilizzo di tecniche di spurgo e campionamenti Low-Flow.

Con tale metodo, la portata deve essere ridotta in modo da non permettere alle particelle sedimentate di entrare nel sistema di aspirazione del campione, favorendo una maggiore velocità di filtrazione e, di conseguenza, tempi minori di campionamento. Tipicamente, viene utilizzata una portata di 0.1 – 0.5 l/min, questo valore è legato alle condizioni idrogeologiche caratteristiche del sito.

Durante le attività di campionamento Low-Flow è importante:

- Effettuare gli aggiustamenti per stabilizzare la portata il più velocemente possibile
- Controllare gli indicatori della qualità delle acque durante lo spurgo
- Raccogliere campioni non filtrati per valutare il carico di contaminanti e il potenziale di trasporto nel sistema sotterraneo

Una volta stabilizzata la portata vengono registrati i seguenti parametri:

- pH: Il pH è un'indicazione dell'acidità di una sostanza. È determinato dal numero di ioni idrogeno liberi (H<sup>+</sup>) in una sostanza. L'acidità è una delle proprietà più importanti dell'acqua. L'acqua è un solvente per quasi tutti gli ioni. Il pH serve da indicatore che confronta alcuni degli ioni più solubili in acqua. Il risultato di una misura di pH è determinato da un confronto tra il numero di ioni H<sup>+</sup> ed il numero di ioni ossidrile (OH<sup>-</sup>). Quando il numero di ioni H<sup>+</sup> è uguale al numero di ioni OH<sup>-</sup>, l'acqua è neutra, cioè ha un pH di circa 7. Il pH dell'acqua può variare fra 0 e 14. Quando il pH di una sostanza è superiore a 7, è una sostanza basica. Quando il pH di una sostanza è inferiore a 7, è una sostanza acida. Più il pH si discosta da 7 in eccesso o in difetto, più basica o acida è una soluzione. Il pH è un fattore logaritmico. Il pH è definito come:  $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ . La qualità dell'acqua ed il pH sono spesso menzionati insieme. Il pH è un fattore molto importante, perché certi processi chimici possono avvenire

soltanto quando l'acqua ha determinato pH. Per esempio, le reazioni del cloro avvengono soltanto quando il pH ha un valore compreso tra 6.5 e 8.

- **Temperatura:** La temperatura dell'acqua ha una spiccata influenza su alcune caratteristiche organolettiche e fisiche. La temperatura inoltre ha un apprezzabile effetto su eventuali reazioni chimiche e sulla biologia dell'acqua. Un suo aumento provoca ad esempio: una più veloce formazione di composti organo - alogenati nell'acqua disinfettata con cloro e suoi derivati, un aumento della crescita di microrganismi, un aumento della conducibilità elettrica. Per questo la misura della temperatura deve essere effettuata all'atto del prelievo. Inoltre, è importante conservare i campioni a una data temperatura.
- **Ossigeno disciolto:** l'acqua contiene ossigeno gassoso ( $O_2$ ) che costituisce una delle impurità naturali dell'acqua. La concentrazione dell'ossigeno può essere espressa in mg/l e in percentuale di saturazione; quest'ultima è la quantità di ossigeno presente rispetto al valore massimo, preso uguale a cento, che si può avere nelle stesse condizioni di salinità, di temperatura e pressione atmosferica. L'ossigeno disciolto è uno dei parametri più importanti per formulare un giudizio sulla qualità del corpo idrico. I fattori che influenzano la solubilità dell'ossigeno sono la temperatura, la pressione atmosferica, la salinità, l'attività dei batteri, la fotosintesi clorofilliana, il regime più o meno turbolento del corso d'acqua. L'acqua calda contiene meno ossigeno dell'acqua fredda.
- **Conducibilità:** L'acqua pura è un cattivo conduttore di elettricità. Sono le impurità come i sali disciolti che rendono l'acqua capace di condurre elettricità. La conducibilità elettrica è un buon indicatore del grado di impurità nelle acque correnti. Maggiori sono le impurità contenute e maggiore è la conducibilità elettrica. La misura della conducibilità permette di valutare rapidamente, anche se in maniera molto approssimata, la mineralizzazione globale dell'acqua. Per la maggior parte degli usi agricoli e urbani l'acqua dovrebbe avere un contenuto di solidi disciolti inferiore a 1000 -1200 ppm (1 – 1,2 g/l) o una conducibilità elettrica inferiore a 1500 - 1800  $\mu S/cm$ . La conducibilità di un'acqua è in stretta relazione con il suo contenuto di sali. Nelle acque superficiali questo parametro varia continuamente. Come è noto la conducibilità dell'acqua piovana è pressoché nulla, questo valore cresce a mano a mano che l'acqua si arricchisce di sali e particolarmente in elettroliti forti come solfati e cloruri di metalli alcalini e alcalino terrosi. Un aumento improvviso della conducibilità, in particolare nelle acque minerali e profonde, ma anche nelle acque superficiali può avere significato di inquinamento da parte di liquami domestici e industriali. Il valore della conducibilità inoltre moltiplicato per 0,6 (fattore di Kohlrausch) fornisce il cosiddetto residuo fisso conduttimetrico che è valore approssimativo del residuo fisso. Il prelievo campione per la determinazione della conducibilità non deve essere eseguito con particolari accorgimenti. Bisogna solo preoccuparsi che il campione sia omogeneo e cioè rappresentativo dell'acqua in esame. La conducibilità viene espressa in  $\mu S/cm$  (micro-siemens).
- **Potenziale redox:** il potenziale di riduzione (anche conosciuto come potenziale redox, indicato con  $E_h$ ) è una misura della tendenza di una specie chimica ad acquisire elettroni, cioè a essere ridotta. Nell'ambito del Sistema internazionale di unità di

misura, il potenziale di riduzione è espresso in volt (V). Il potenziale di riduzione è una proprietà intrinseca della specie chimica considerata; più positivo è tale valore, maggiore è l'affinità elettronica della specie e maggiore è la sua tendenza ad essere ridotta.

Tali parametri vengono letti e memorizzati attraverso una sonda multiparametrica (HANNA HI 98194) (figura 31). La sonda viene tarata con una soluzione di calibrazione presente nel kit. Dopo averla calibrata si inizia la lettura dei parametri: una volta stabilizzati, viene fatta una lettura ogni 5 minuti per un totale di 6 letture.



*Figura 31: Sonda multiparametrica e calibrazione con soluzione presente nel kit*

Una volta che i parametri si sono stabilizzati, può iniziare il campionamento.

I parametri sopra elencati (pH, Temperatura, Ossigeno disciolto, Conducibilità, Potenziale Redox, alcalinità), oltre ad essere letti tramite la sonda multiparametrica, sono stati letti anche attraverso i rispettivi strumenti di misura di campo:

- Piaccametro (Orion STAR A 221): pH-metro portatile concepito per utilizzi in campo. Un tipico piaccametro consiste di una sonda (un elettrodo a vetro) collegata ad un dispositivo elettronico che raccoglie il segnale della sonda, calcola il valore di pH corrispondente e lo rappresenta su un display. Il datalogger può memorizzare fino a 1000 letture. Lo strumento prima di ogni lettura è stato calibrato con due soluzioni a pH noti: pH 7 e pH 4. Guadagno e offset vengono aggiustati ripetutamente fino a quando gli standard utilizzati producono la lettura di pH attesa. Terminata la calibrazione, l'elettrodo viene sciacquato con acqua distillata, asciugato e immerso nel campione. Questi strumenti tendono a stararsi con il tempo e quindi bisogna calibrarli regolarmente. L'elettrodo a vetro è generalmente conservato immerso in una soluzione a pH 3 per impedire che la membrana di vetro si secchi; si tende ad evitare l'uso di acqua distillata perché potrebbe estrarre per osmosi gli ioni idrogeno presenti all'interno dell'elettrodo (figura 32).



Figura 32: Piaccametro Orion STAR 221: piaccametro portatile dotato di sonda e dispositivo elettronico

- Termometro: È stato utilizzato un termometro istantaneo.

- Kit per ossigeno disciolto (IDRIMETER): per misurare l'ossigeno disciolto, è stato utilizzato un kit da campo. Sotto sono elencati i passaggi da svolgere per calcolare il valore di ossigeno disciolto:
  1. Riempire completamente il flacone in vetro con tappo conico, contenente alcuni granuli di quarzo, immergendolo completamente nell'acqua da analizzare, e facendo attenzione che non v rimanga nessuna bolla d'aria;
  2. Aggiungere 5 gocce di Reagente A e 5 gocce di Reagente B nel flacone completamente pieno (a causa del loro peso, i reagenti vanno sul fondo del flacone, mentre dall'imboccatura trabocca solo acqua).
  3. Chiudere il flacone con il tappo conico, lasciando traboccare l'acqua in eccesso (la forma del tappo evita l'inclusione di bolle d'aria), quindi capovolgerlo ripetutamente per ottenere una buona agitazione, e lasciar riposare per 1 o 2 minuti.
  4. Aggiungere 10 gocce di reagente C, richiudere il flacone e agitare nuovamente;
  5. Sciacquare la provetta con una parte del campione così preparato, quindi riempirla fino alla tacca 10 ml.
  6. Aggiungere 1 goccia di indicatore e agitare. La soluzione si colora in blu più o meno carico con riflessi gialli.
  7. A questo punto aspirare la soluzione Titolante con la siringa di titolazione in modo da riempirla completamente.
  8. Si aggiunge la soluzione Titolante a piccole dosi (goccia a goccia) al campione.
  9. Si agita ulteriormente fino al viraggio da blu a incolore. Leggere il valore sulla siringa di titolazione: ogni tacca corrisponde a 0.2 ppm di O<sub>2</sub> (figura 33).



Figura 33: Kit per misurare l'ossigeno disciolto: dotato di 3 reagenti (A, B, C), un indicatore, una soluzione titolante, una siringa e un flacone con tappo conico contenente alcune palline di quarzo per agitare la soluzione.

- **Potenzimetro:** il potenziometro, come il piaccametro, consiste di una sonda (un elettrodo a vetro) collegata ad un dispositivo elettronico che raccoglie il segnale della sonda, calcola il valore di Eh corrispondente e lo rappresenta su un display. Il principio, come per il piaccametro, è quello di misurare una differenza di potenziale tra un elettrodo inerte e l'elettrodo standard a idrogeno. La lettura dell'eh avviene tramite immersione di un elettrodo nel campione. Contemporaneamente, viene fatta la lettura dell'eh sulla soluzione di ZoBell, compensata alla temperatura del campione. La ZoBell è la soluzione standard per la verifica dello strumento. Questa lettura sarà utilizzata nelle fasi successive per correggere il dato (figura 34).



Figura 34: potenziometro da campo, dotato di elettrodo e dispositivo elettronico.

- **Microdosimetro e metilarancio:** l'alcalinità di un'acqua esprime la presenza di bicarbonati, carbonati e idrati. Attraverso l'utilizzo di una titolazione è possibile calcolare la quantità di carbonati e di bicarbonati presenti. Per determinare l'alcalinità si utilizza un microdosimetro. La buretta (piccolo contenitore in vetro), viene riempita con 1 ml di campione. Al campione viene aggiunta una goccia di metilarancio. Col microdosimetro si aggiunge l'HCl goccia a goccia. Dopo ogni aggiunta, si agita il campione fino al viraggio (da giallo ad arancione). 1 ml di HCl consumati danno il valore di alcalinità (figura 35a e 35b).



Figura 35: 35a, campione a cui è stata aggiunta una goccia di metilarancio. 35b Microdosimetro contenete l'HCl,

I dati raccolti sono stati riportati in una scheda di campagna, preparata appositamente (figura 36).



Figura 36: Scheda di campagna per registrare i parametri letti dalla sonda multiparametrica

Sono stati prelevati un totale di 10 campioni (figura 37).

Per conservare i campioni d'acqua da analizzare sono stati utilizzati 6 contenitori in polietilene, 2 vials in vetro e 2 bottiglie in vetro da 1l.

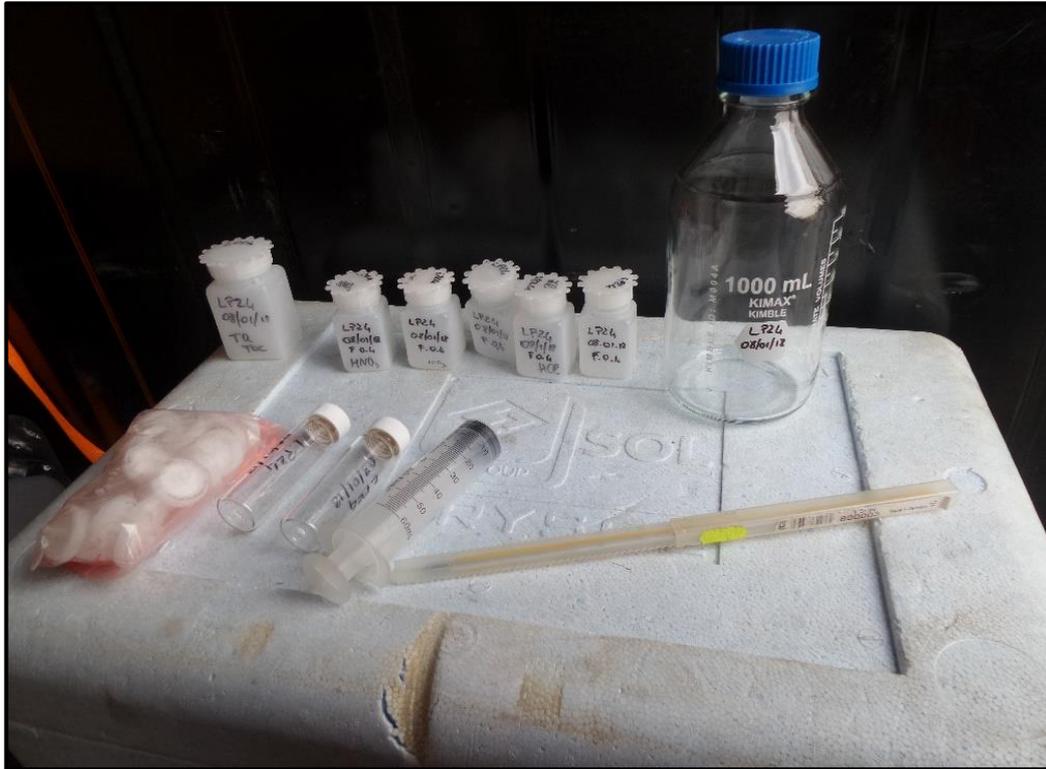


Figura 37: Contenitori per prelievo dei campioni. Siringa e filtri a 0.4

A sinistra bottiglia da 1 l per le analisi del triclorometano a cui è stato messo il tappo rosso: tappo a vite ad elevata tenuta stagna attraverso l'utilizzo di guarnizione siliconica rivestita in PTFE (politetrafluoroetilene). Più resistente chimicamente del tappo a vite PP (polipropilene).

- Un campione condizionato con HCl, da 50 ml, filtrato a 0.4, per le analisi dell'arsenico;
- Un campione condizionato con HNO<sub>3</sub>, da 50 ml, filtrato a 0.4, per le analisi dei metalli ICP-OES;
- Un campione condizionato con HNO<sub>3</sub>, da 50 ml, filtrato a 0.4, per le analisi ICP-MS
- Un campione "tale quale", da 50 ml, filtrato a 0.4, per le analisi per la misura dell'alcalinità;
- Un campione "tale quale", da 50 ml, filtrato a 0.4, per le analisi degli anioni;
- Un campione "tale quale", da 100 ml, non filtrato, per le analisi del carbonio organico disciolto;
- Due campioni "tal quale" in vetro, da 15ml, non filtrato, per le analisi di triclorometano;
- Due campioni "tal quale" da 1 litro, non filtrato, per le analisi degli isotopi del triclorometano

Ogni contenitore e ogni strumento è stato avvinato tre volte prima di essere utilizzato. I campioni sono stati conservati in frigorifero.

In campo sono è stato preparato un bianco da utilizzare successivamente in laboratorio. Il bianco è preparato con acqua milliQ e acidificato con lo stesso acido utilizzato per i campioni. In questo modo, in laboratorio è possibile verificare la condizione dell'acido nel momento del campionamento (eventuali granelli di polvere ecc.).

## 5.2 Metodi analitici

I campioni, prelevati in campagna, sono stati conservati in frigorifero e sono stati analizzati con alcuni strumenti per determinare la composizione geochimica dell'acqua.

I campioni sono stati analizzati in diversi laboratori:

- I campioni prelevati nei 40 piezometri selezionati, sono stati analizzati da laboratorio Chelab S.r.l.;
- Le concentrazioni di triclorometano nei campioni nei quali ne era stata registrata la presenza in passato sono stati analizzati da Arpa Sardegna e da Chelab s.r.l. . Arpa Sardegna ha eseguito le analisi di triclorometano anche negli altri 7 piezometri scelti rispettivamente uno nell'area industriale (pozzo marker) e sei a nord dell'area interessata dalla contaminazione;
- Gli elementi maggiori e in traccia dei campioni prelevati dai 7 nuovi piezometri sono stati inoltre analizzati nell'ambito di questo lavoro di tesi presso il laboratorio del Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche dell'Università degli Studi di Cagliari;
- I campioni con concentrazioni di triclorometano maggiori di 0,4 µg/l, sono stati inviati in Svizzera per le analisi sugli isotopi del carbonio.

Le analisi del triclorometano presso i laboratori Chelab sono state eseguite secondo le specifiche del metodo di prova EPA 5030 C 2003 + EPA 8260 D 2017.

Presso i laboratori Arpa Sardegna è stato utilizzato il metodo di prova EPA 5030 B 1996 + EPA 8260 C 2006.

Di seguito vengono illustrati i metodi analitici utilizzati per l'analisi dei 7 nuovi campioni analizzati presso Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche dell'Università degli Studi di Cagliari.

### 5.2.1 Cromatografia

La cromatografia è definita come la tecnica che permette la separazione di molecole e/o ioni sulla base della loro differente capacità di essere trasportati in un opportuno apparato. Essa sfrutta la differente capacità che hanno i componenti di aderire a una superficie solida quando sono trascinati da un fluido detto eluente. Questa tecnica è basata sulla distribuzione differenziale dei vari componenti fra due fasi, una chiamata fase fissa o fase stazionaria e l'altra chiamata fase mobile, che fluisce in continuo attraverso la fase fissa.

L'esigenza di misurare direttamente le specie ioniche è particolarmente importante negli studi di geochimica ambientale dove, per valutare il grado di tossicità di un sistema, è fondamentale definire non solo la concentrazione totale dei contaminanti ma anche sotto quale forma sono presenti.

Esistono due tipi di cromatografo, quello liquido e quello gassoso.

In questo lavoro è stato utilizzato il cromatografo liquido a colonna (figura 38).



Figura 38: Cromatografo liquido a colonna

Il cromatografo è costituito da due colonne, una per i cationi e uno per gli anioni.

Le colonne sono riempite di polimeri sottilissimi compattati e cariche elettriche. Nella colonna degli anioni sono presenti cariche positive, nella colonna dei cationi sono presenti cariche negative.

Il campione è prelevato attraverso un ago e trasportato nelle colonne (figura 39).

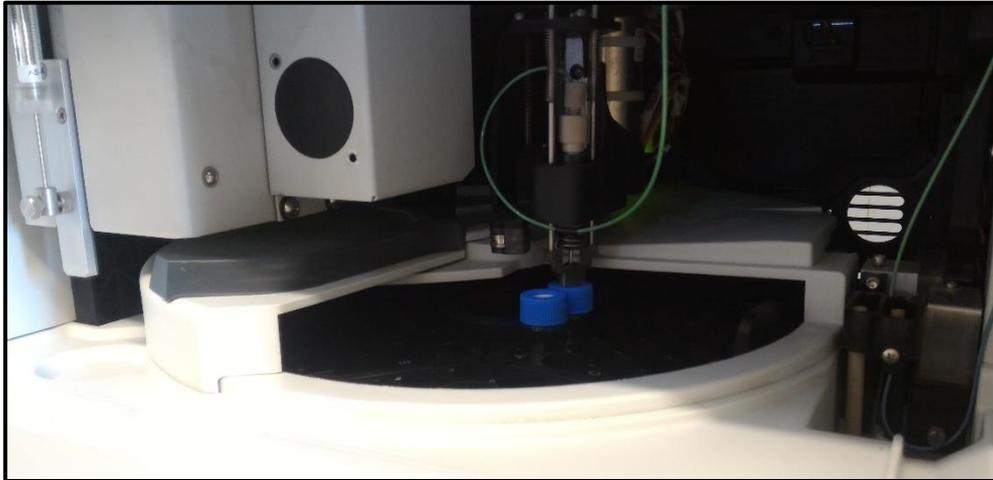


Figura 39: Prelievo del campione con un ago

Le cariche attraggono gli ioni che poi vengono rilasciati al passaggio di un eluente.

Il tempo di ritenzione è correlato alla dimensione degli ioni. Una volta separati, durante il passaggio attraverso il mezzo separatore, i componenti possono essere selettivamente eluiti e misurati. La cromatografia liquida permette la misura di ogni componente di una soluzione senza avere interazioni con altri ioni, riduce così l'effetto matrice che si ritrova in spettrometria. È necessario che ogni campione sia diluito in modo tale che gli ioni in soluzione siano in una quantità minima e si possano così separare senza difficoltà. Il cromatografo sviluppa un "cromatogramma" in cui vi sono una serie di picchi che corrispondono alla concentrazione di determinati ioni (figura 40).

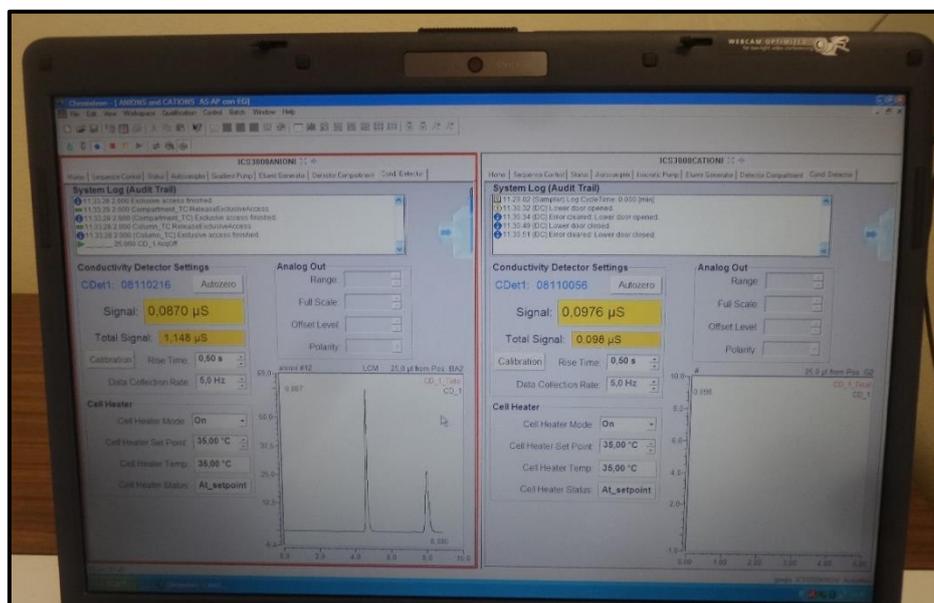


Figura 40: Esempio di cromatogramma elaborato durante le analisi

Un cromatogramma, in chimica, è il grafico prodotto da un'analisi cromatografica che correla la risposta del rivelatore del gascromatografo al tempo, ossia al volume di eluizione. Consiste in una serie di picchi che rappresentano l'eluizione dei singoli analiti, separati dal processo cromatografico. Oggi è generato il più delle volte da software dedicati, che raccolgono il segnale del rivelatore e lo elaborano arrivando eventualmente a produrre anche il risultato dell'analisi cromatografica in termini di composizione per confronto dei tempi di ritenzione o delle proprietà degli analiti relativi ai singoli picchi. Il successo di una separazione cromatografica è giudicato in base alla capacità del sistema di separare il picco di ogni analita presente nel campione da ogni altro.

All'interno del campione potrebbero esserci degli interferenti. L'interferente è qualsiasi sostanza nella matrice che può generare una variazione del segnale (intensificarlo o diminuirlo), avente lo stesso tempo di ritenzione dell'analita da analizzare. Si riesce a visualizzare l'interferente nel cromatogramma in quanto avrà un picco che ha un tempo di uscita vicino a quello dell'analita di interesse.

I vantaggi della tecnica cromatografica sono il basso costo analitico e la possibilità di misurare direttamente alcune specie ioniche in soluzione, contribuendo ai calcoli di speciazione (Cidu, 2014).

### 5.2.2 Alcalinità e conducibilità

La conducibilità, oltre a essere stata misurata sul campo, è stata misurata anche in laboratorio con un conduttimetro.

L'alcalinità, definita come la capacità dell'acqua di reagire con gli ioni  $H^+$ , è stata determinata mediante il metodo di Gran. Si tara lo strumento a pH 4 e a pH 7. Il metodo consiste nel

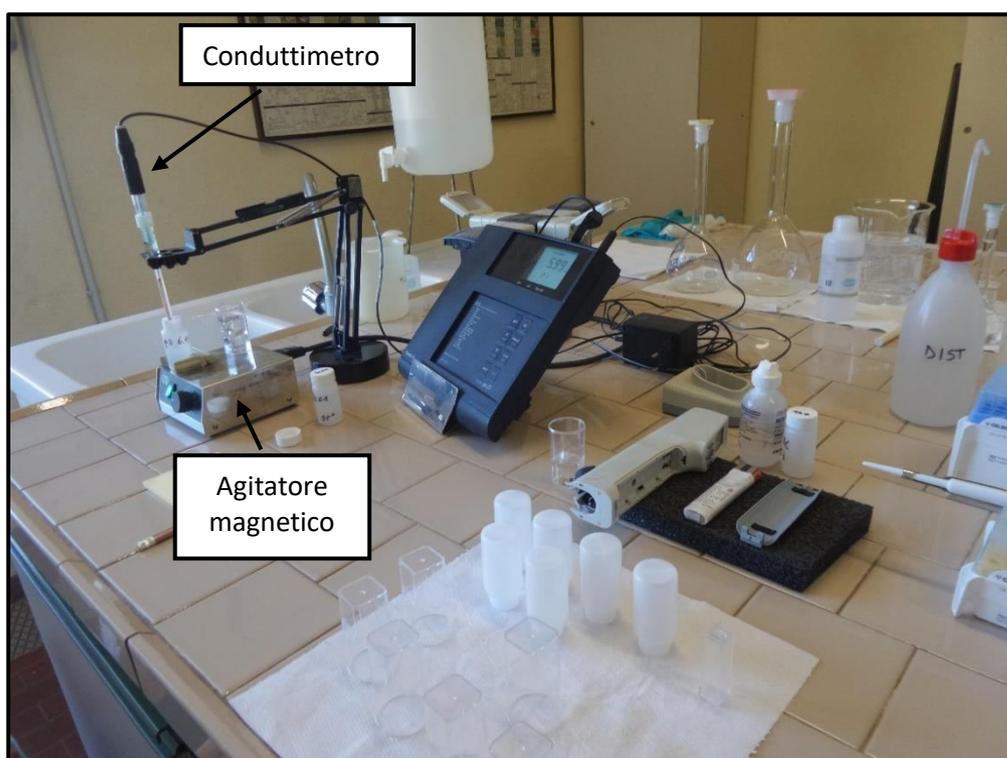


Figura 41: Conduttimetro e agitatore magnetico

porre il campione su un agitatore magnetico e nell'inserire all'interno l'elettrodo per la misura del pH. Tramite bassissime aggiunte (nell'ordine di  $\mu\text{l}$ ) di HCl 1:1 si porta il pH inferiore a 3 (figura 41).

La quantità di HCl aggiunta fino ad arrivare a un pH di circa 3 è quella quantità necessaria per spostare completamente l'equilibrio  $\text{HCO}_3^-$  verso  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Da questo momento gli ioni  $\text{H}^+$  non reagiscono ma rimangono totalmente in soluzione. Dopo che si è arrivati a un pH stabile, vengono effettuate altre piccole aggiunte per capire come varia l'interazione ionica. Confrontando la quantità di  $\mu\text{mol}$  con il corrispettivo valore di pH si ottiene una retta su un grafico volume acido aggiunto (asse delle ascisse), concentrazione  $\text{H}^+$  (nelle ordinate).

Tramite il metodo di Gran si ricava la concentrazione dei bicarbonati e quindi l'alcalinità.

### 5.2.3 Spettrometria ICP

Gli spettrometri ICP possono essere sequenziali o simultanei. Questo strumento permette l'identificazione di molti elementi della tavola periodica, a seconda del tipo di tecnica di rilevazione utilizzato, con limiti di rilevabilità che vanno dai ppb ai ppt. Questa tecnica interfaccia una sorgente a plasma induttivamente accoppiato con uno spettrometro di massa a quadrupolo per quanto riguarda l'ICP-MS o con un rilevatore ottico (fotomoltiplicatore) nel caso dell'ICP-OES (ottico).

### 5.2.4 Spettrometro di massa

Nel caso di un ICP-MS (Mass Spectrometer) è lo spettrometro di massa a rilevare i vari elementi in funzione del loro rapporto massa/carica, riscontrabile grazie al tipo di deviazione che gli ioni subiscono quando arrivano al quadrupolo (figura 42).

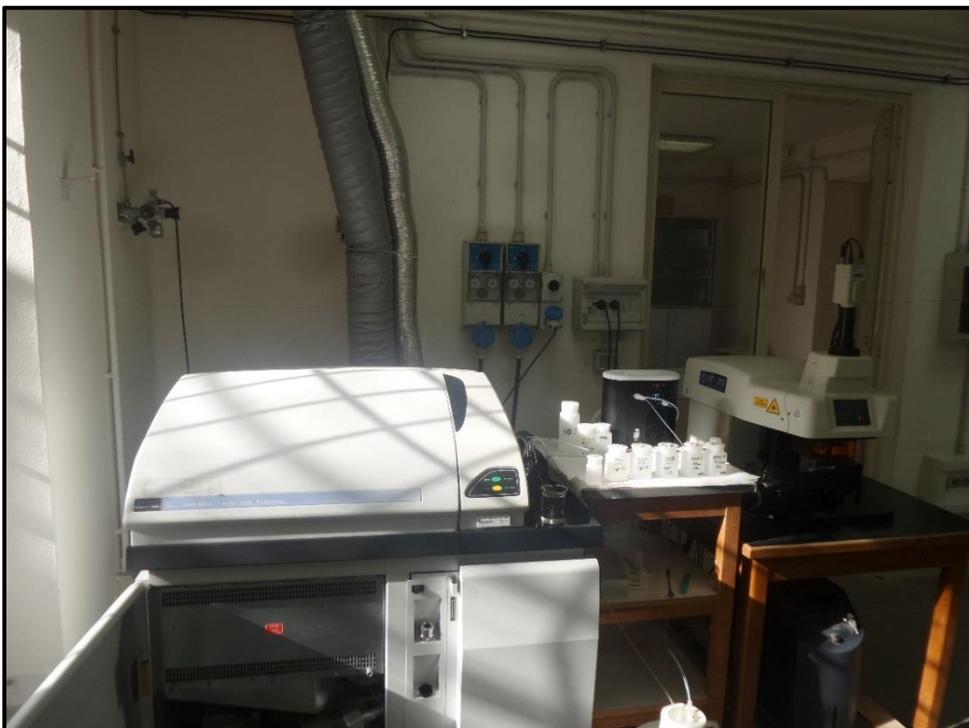


Figura 42: Spettrometro di massa

È necessario diluire i campioni per evitare che all'interno del plasma si possano generare delle coppie che insieme simulano la massa appartenente a un altro elemento.

I campioni sono stati diluiti più o meno in base alla propria salinità.

Nel campione viene inserito anche uno standard interno per tenere sotto controllo una possibile deriva strumentale. In questi campioni è stato inserito il Rh in quanto possiede una massa intermedia ed è un elemento non contaminante (figura 43).



Figura 43: Campioni diluiti a cui è stato inserito il rodio (Rh)

Lo strumento viene calibrato attraverso degli standard appositamente preparati in laboratorio.

L'analisi inizia e si conclude facendo passare il bianco preparato in laboratorio e il bianco preparato in campo (figura 44).

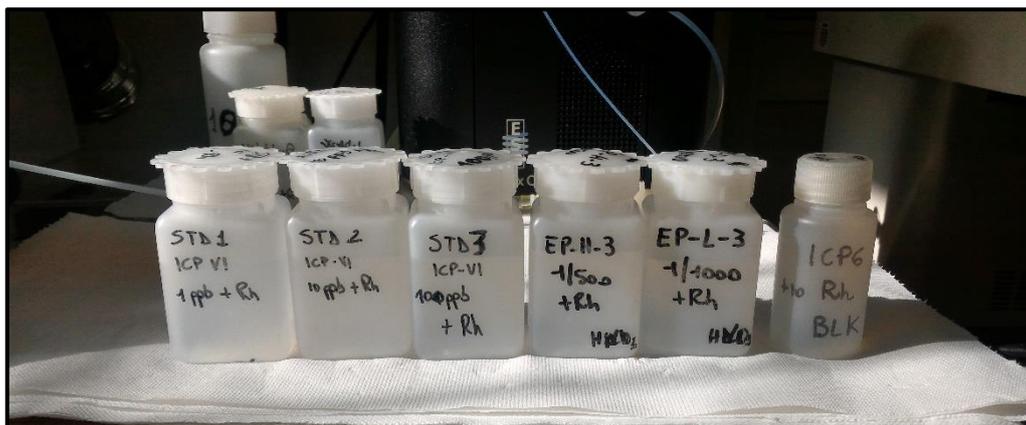


Figura 44: Standard e bianco di laboratorio utilizzati per le analisi

I campioni vengono fatti passare in base alla salinità dopo aver fatto le dovute diluizioni, dal meno salino al più salino. Con lo spettrometro di massa sono stati analizzati gli elementi minori.

I dati vengono registrati e successivamente analizzati.

## 5.2.5 Spettrometro ottico

In un ICP-OES (Optical Emission Spectroscopy) viene analizzata la composizione spettrale della luce emessa dalla sorgente tramite un monocromatore (reticolo di diffrazione) che scinde la luce entrante in spettri che vengono intercettati da un fotomoltiplicatore. Essa sfrutta la somministrazione di energia relativamente elevata, tanto da provocare la dissociazione in atomi e l'eccitazione di questi ultimi. In base alla lunghezza d'onda emessa è possibile risalire alla specie incognita, dato che gli spettri di ciascuna sostanza sono caratteristici (figura 45).



*Figura 45: Spettrometro ottico nella foto in alto e zoom sul particolare della torcia che cambia colore in base alla lunghezza d'onda dell'elemento analizzato*



Come per lo spettrometro ottico è importante diluire i campioni in base alla rispettiva salinità.

Lo strumento viene calibrato con gli standard appositamente preparati in laboratorio.

Ogni analisi viene controllata dalla lettura del bianco di laboratorio e dal bianco di campagna preparati che vengono fatti passare dall'inizio e alla fine dell'analisi. I campioni vengono fatti passare in base alla salinità ottenuta dopo la diluizione, dal meno salino al più salino.

Per l'analisi è stato usato un primo programma per analizzare Calcio, Magnesio, Sodio e Potassio. Successivamente sono stati analizzati Boro, Silicio e Zolfo. Infine con il programma MSQ6 sono stati analizzati Cadmio, Cobalto, Cromo, Rame, Manganese, Ferro, Piombo, Zinco e Nichel.

Le letture sono state riportate in una tabella di laboratorio e successivamente analizzate (figura 46).



Figura 46: Analisi e scheda utilizzata per il cromatografo ottico

### 5.2.6 TIC e TOC

Ogni campione è stato analizzato per capire la quantità di carbonio organico e inorganico presente.

Il total organic carbon (TOC) e il total inorganic carbon (TIC) sono misurati da un unico strumento in due fasi distinte (figura 47).



Figura 47: Strumento per la misura del Total Organic Carbon e del Total Inorganic Carbon

Inizialmente viene fatto analizzare un bianco, che consiste in acqua milliQ. Successivamente vengono fatti passare i campioni diluiti. La diluizione è necessaria per evitare interferenze.

Lo strumento calcola prima il carbonio inorganico e successivamente il carbonio organico. Attraverso un tubicino, viene prelevata una parte del campione e trasportata all'interno di una cella reagente al quale viene unito un acido (acido fosforico più ammonio per potassio). L'acido fa ossidare il carbonio inorganico trasformando in CO<sub>2</sub>. La CO<sub>2</sub> viene misurata attraverso una cella ad infrarosso. Successivamente viene inserito parte del reagente e viene ossidata la parte restante di carbonio organico. Viene trasformato in CO<sub>2</sub> e misurato. Sia per il TIC sia per il TOC, sono fatte due letture leggibili attraverso lo schermo dello strumento. Queste letture vengono poi mediate, moltiplicate per le diluizioni effettuate e gli vengono sottratti i valori misurati nel bianco.

### 5.3 Metodi per l'analisi degli isotopi del carbonio

Gli isotopi del Carbonio organico, sono determinati, attraverso un cromatografo a gas unito a uno spettrometro di massa per gli isotopi. I campioni vengono concentrati utilizzando un sistema Purge e Trap, successivamente vengono fatti purgare per 20 minuti a 150 min/l per recuperare il cloroformio disciolto. Il cloroformio viene raccolto in un VOCARB 3000 a 30 ° C (Hunkeler et. al 2012).

Il 13C è poi valutato secondo la seguente formula:

$$\delta^{13}\text{C} = \left( \frac{R}{R_{\text{std}}} - 1 \right) \cdot 1000(\text{‰})$$

R → rapporto 13C/12C nel campione  
Rstd → rapporto 13C/12C nello standard

## 5.4 Valutazione della qualità delle analisi

Nella tabella 6 sono riportate le tecniche analitiche utilizzate per la determinazione di ciascuna specie chimica per i campioni analizzati presso il Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche dell'Università di Cagliari. Molte delle specie sono state determinate con più tecniche indipendenti e questo ha permesso un controllo della qualità analitica.

Tabella 6: Analisi effettuate per ogni campione: IC (cromatografo), ICP-MS (spettrometro a massa), ICP-OES (spettrometro ottico)

Elementi	IC	ICP-MS	ICP-OES	Campo
Ag		X		
Al		X	x	
As		X		
As corr		X		
B		X	X	
Ba		X		
Be		X		
Bi		X		
Br	X			
Ca			X	
Cd		X	X	
Cl	X			
Co		X	X	
Cr		X	X	
Cu		X	X	
F	X			
Fe		X	X	
Ga		X		
K			X	
Li		X		
Mg			X	
Mn		X	X	
Mo		X		
Na			X	
Ni		X	X	
NO2	X			
NO3	X			
Pb		X	X	
PO4	X			
Rb		X		
Rh		X		
S	X (Come SO4)		X	
Sb		X		
Se		X		
Se		X		
Si			X	
Sr		X		
Te		X		
Tl		X		
U		X		
V		X		
Zn		X	X	
HCO3	Metodo di Gran			X
TIC-TOC	Analizzatore di TOC			

### 5.4.1 Qualità analitica

In un'analisi, è molto importante valutare la qualità analitica. Qualsiasi determinazione analitica-sperimentale comporta un certo errore, anche se condotta con la massima cura. L'attendibilità di un risultato è condizionata da molti fattori, alcuni dei quali dipendono dal metodo, altri dall'esecuzione e dalla efficienza della strumentazione. L'interesse è di ottenere risultati sperimentali il più possibile rispondenti al valore "vero". Per questo si valuta la qualità analitica attraverso il controllo di alcuni fattori.

Per ogni elemento analizzato è stato calcolato:

- La deviazione standard, è un indice di dispersione statistico ed è uno dei modi per esprimere la dispersione dei dati intorno ad un indice di posizione, in questo caso la media aritmetica. La deviazione standard ha pertanto la stessa unità di misura dei valori osservati. Permette l'osservazione della variabilità degli elementi analizzati.
- L'accuratezza, ovvero il grado di concordanza tra la media dei dati ottenuti ed il valore vero, e la precisione, espressione del grado di riproducibilità. Tali grandezze sono state valutate attraverso l'utilizzo di alcuni standard certificati: EP-H-3 diluito 1:500 per l'analisi degli elementi minori con l'ICP-MS e EP-H-3 1:20 per gli elementi maggiori con l'ICP-OES. L'accuratezza e la precisione per una buona analisi dovrebbero essere al di sotto del 10%. Quelle che eccedono, possono essere dovute da scarsa qualità analitica oppure da interferenze.

$$\text{PRECISIONE} = (\text{DEVIATION STANDARD} / \text{VALORE MEDIO LETTO}) * 100$$

$$\text{ACCURATEZZA} = ((\text{VALORE MEDIO LETTO} - \text{VALORE CERTIFICATO}) / \text{VALORE CERTIFICATO}) * 100$$

- Il limite di quantificazione (LOQ "Limits of quantitative analysis"), è stato calcolato come 10 volte la deviazione standard del bianco.

I dati di accuratezza e precisione ottenuti durante le analisi sono riportati in tabella 7 per gli elementi maggiori ed in tabella 8 per gli elementi minori.

Tabella 7: LOQ e bontà analitica per gli elementi maggiori determinati con ICP-OES

ICP-OES	Massa	LOQ	EP-H-3 1\20 (Valore certificato)	Accuratezza
		mg/L	mg/L	%
<b>Ca</b>	50	0.11	50.9	<b>11</b>
<b>K</b>	39	2.36	29.65	<b>23</b>
<b>Mg</b>	24	0.10	16.55	<b>15</b>
<b>Na</b>	23	0.63	38.2	-1

Tabella 8: LOQ e bontà analitica per gli elementi minori determinati con ICP-MS

ICP-MS	Massa	LOQ	EP-H-3 1\500	Accuratezza	Precisione	
Elemento	mg	µg/L	µg/L	%	%	
Li	7	0.21	390	21.59	12.45	
Be	9	0.06	48	8.99	10.70	<DL*
B	11	9.16	3400	18.67	9.06	
Al	27	1.45	296	13.58	5.45	
V	51	0.61	376	6.35	3.49	
Cr	52	0.23	242	6.65	2.62	
Cr	53	7.59	242	7.65	2.83	
Fe	54	9.04	469	8.34	2.88	
Mn	55	1.48	109	2.99	3.23	
Ni	58	0.16	242	3.83	3.35	
Co	59	0.01	36	6.27	3.07	<DL
Ni	60	0.07	242	6.12	3.46	
Cu	63	0.78	487	5.25	3.39	
Cu	65	0.21	487	4.79	2.85	
Zn	66	3.84	2420	7.58	1.61	
Zn	68	3.65	2420	7.68	1.72	
Ga	69	0.02	-	-	-	
As corr	75	0.18	-	-	-	
As	75	0.20	122	-3.83	2.48	
Se	78	8.34	115	6.80	2.20	
Se	82	0.64	115	10.19	3.43	
Rb	85	0.05	-	-	-	
Sr	88	1.20	363	10.44	2.01	
Mo	98	0.24	197	0.06	0.85	
Ag	107	0.02	-	-	-	
Cd	114	0.15	49	7.96	3.75	<DL
Sb	121	0.02	50	-4.50	4.03	
Te	128	0.03	-	-	-	
Ba	138	0.14	777	-	-	
Tl	205	0.06	79	14.70	5.98	<DL
Pb	208	0.06	193	14.34	5.86	
Bi	209	0.16	-	-	-	<DL
U	238	0.02	19	-	6.47	<DL

\*DL, limite

Dall'osservazione della bontà analitica degli elementi minori, si evince che le analisi sono state accurate per quasi tutti gli elementi. Tuttavia la maggior parte di quelli che sono risultati con un'accuratezza maggiore del 10% (Al, B, Pb) sono stati analizzati anche in ICP-OES, con la quale tecnica i risultati sono risultati sempre con un'accuratezza pari a  $\pm 10\%$ . Gli altri elementi nelle acque analizzate sono risultati quasi sempre inferiori o vicini al limite di rivelabilità e quindi poco significativi.

La qualità analitica per gli elementi maggiori è stata valutata anche attraverso il bilancio ionico (Tabella 9). Il bilancio ionico, o delle cariche, si basa sullo scostamento in percentuale dall'uguaglianza delle concentrazioni di anioni e cationi e viene calcolato dal rapporto fra la

differenza delle concentrazioni di cationi ed anioni, espresse in meq/L e la loro semisomma. Per verificare la qualità delle analisi, il bilancio ionico deve essere rispettato, cioè deve essere all'incirca pari a uno, con uno scostamento massimo del 10%. In questo caso il bilancio ionico è sempre risultato  $\leq \pm 10\%$ .

Tabella 9: Bilancio ionico

	<b>ΣCATIONI</b>	<b>ΣANIONI</b>	<b>SCARTO</b>
	meq/L	meq/L	%
<b>PZV6</b>	62.2	58.1	6.9
<b>SAC</b>	112.6	109.8	2.5
<b>SG</b>	13.8	12.4	10.0
<b>LCM</b>	55.4	51.0	8.3
<b>PCM</b>	24.5	22.4	9.1
<b>PSRC</b>	17.4	16.9	2.9
<b>LPZ4</b>	57.9	53.6	7.6

Nonostante per alcuni campioni l'accuratezza degli elementi maggiori sia risultata  $>10\%$ , il bilancio ionico ha comunque dimostrato una buona qualità analitica.

Nei restanti campioni prelevati e analizzati dal laboratorio Chelab, la bontà analitica ha rilevato che in quasi tutti i campioni è rispettato lo scarto dal 10% fatta eccezione per alcuni, i quali superano tale valore. Tuttavia i dati rilevati rientrano nei limiti di accettabilità previsti dalle Linee guida da seguire per il calcolo dei valori di fondo per i corpi idrici sotterranei (ISPRA 2017).

## 6 Risultati

### 6.1 Assetto idrogeologico

Durante la campagna piezometrica, dei 122 punti di misura, 50 sono risultati inagibili a causa di fitta vegetazione o poiché irraggiungibili, per cui sono stati rilevati un totale di 72 punti. Di questi, 9 sono risultati secchi. I dati relativi ai punti campionati sono riportati in tabella 10, i parametri fisici e chimico-fisici in tabella 10a.

Tabella 10: dati rilevati di livello piezometrico

	Prof.	Quota	Soggiacenza	Quota piezometrica
	m	m s.l.m.	m da p.c.	m s.l.m.
PS01	20	108.66	15.10	93.56
PS02	15	105.41	10.69	94.72
PS04	15	66.67	10.85	56.02
PS05	15	34.68	7.11	27.88
PS05C(PZ2)	18	20.42	8.29	12.13
PS05D(PZ1)	18	18.36	8.69	9.67
PS07	15	68.79	5.18	63.94
PS09	15	52.46	15.20	37.53
PS10	15	26.63	6.84	20.14
PS11	15	29.72	15.05	14.87
PS12	15	40.45	4.37	36.38
PS13	15	24.15	15.00	9.15
PS14	15	45.34	15.00	30.34
PS20	15	48.59	Secco	-
PS21(SI47)	15	35.77	5.64	30.35
PS24	15	72.14	Secco	-
PS25	15	46.69	8.93	37.76
PS26	15	45.67	6.17	39.67
PS29	15	22.86	Secco	-
PS30	15	14.93	9.50	5.43
PS31	15	23.21	Secco	-
PS33	15	5.62	5.19	0.43
PS34	15	113.04	10.42	102.85
PS35	15	133.58	13.22	120.69
PS36	15	114.33	4.50	110.07
PS37	15	128.02	5.40	123.00
PS38	15	14.87	1.15	14.00
PS39	20	9.38	4.25	5.23
Pz_BC1	7	2.46	0.81	1.76
Pz_BC2	7	3.86	2.48	1.74
Pz_BC3	6	2.51	0.63	2.18
PZP01	25	122.17	22.57	99.90
PZP02	32	87.73	19.68	68.35
PZP03	69	44.10	11.65	32.45
PZP06	36	39.51	36.19	3.59
PZP07	20	64.18	14.00	50.45
PZP08	20	41.06	17.15	24.16
PZP09	85	47.25	43.50	3.75
PZP10	32	134.72	17.13	117.89
PZP11	90	34.13	29.91	4.59
PZP12	133	40.67	36.78	4.24

	Prof.	Quota	Soggiacenza	Quota piezometrica
PZP13	80	40.63	35.91	4.72
PZP14	44	97.40	40.18	57.22
PZP15	25	126.71	Secco	-
PZP16	35	42.78	14.46	28.82
PZP18	20	79.85	18.47	61.67
PZP19	31	22.82	Secco	-
PZP24	40	76.59	6.96	69.86
PZP25	50	58.25	9.86	48.71
SW01	13	24.00	5.24	18.99
SW05	9	83.04	4.82	78.55
SW09	10	39.42	7.79	31.94
SW12	10	68.93	5.58	63.51
SW14	10	51.67	6.18	45.76
SW15	11	76.18	9.53	66.92
SW18	8	60.00	Secco	-
SW19	10	63.00	Secco	-
SW20	15	58.04	4.90	53.29
SW21	10	63.10	9.42	53.91
SW22	13	63.10	9.97	53.34
SW26	10	20.93	7.47	13.70
SW27	15	31.26	Secco	-
2762	Ignota	99.00	3.5	95.50
2777	Ignota	118.00	5.58	112.42
LCM	Ignota	111.00	Laghetto	-
LPZ4	25.5	17.94	11.14	7.07
PCM	-	129.00	30.96	98.14
PSRC	248	150.00	17.00	133.00
PZV6	48.6	167.00	33.87	133.00
SAC-PE1	22	127.00	7.15	120.00
SG	-	78.20	Sorgente	-

Tabella 10a: parametri fisici e chimico-fisici rilevati durante la campagna piezometrica

	pH	Conducibilità**	T°
		( $\mu$ S)	°C
PS01	6.51	>2	22
PS02	N.C*	N.C	N.C
PS04	5.93	1780	21
PS05	6.94	710	21
PS05C(PZ2)	6.9	1411	21
PS05D(PZ1)	6.21	1695	21
PS07	6.3	>2	22
PS09	N.C	N.C	N.C
PS10	6.42	>2	22
PS11	N.C	N.C	N.C
PS12	7.35	1955	20
PS13	N.C	N.C	N.C
PS14	N.C	N.C	N.C
PS21(SI47)	6.6	1664	24
PS25	6.32	920	21
PS26	6.8	910	21

	pH	Conducibilità**	T°
PS30	6.67	>2	23
PS33	6.97	1930	23
PS34	5.69	1589	25
PS35	6.54	942	20
PS36	N.C	N.C	N.C
PS37	6.67	740	24
PS38	7.27	>2	25
PS39	6.49	651	22
PZ_BC1	6.62	>2	17
Pz_BC2	7.04	>2	20
Pz_BC3	8.28	>2	19
PZP01 (bis)	N.C	N.C	N.C
PZP02	5.9	>2	21
PZP03	6.49	>2	22
PZP06	N.C	N.C	N.C
PZP07	6.31	>2	21
PZP08	6.2	>2	19
PZP09	N.C	N.C	N.C
PZP10	6.14	1904	22
PZP11	N.C	N.C	N.C
PZP12	N.C	N.C	N.C
PZP13	N.C	N.C	N.C
PZP14	N.C	N.C	N.C
PZP16	6.93	1383	23
PZP18	6.71	757	20
PZP24	6.91	1610	21
PZP25	7.2	777	19
SW01	7.01	1688	22
SW05	N.C	N.C	N.C
SW09	6.86	1544	21
SW12	7	>2	21
SW14	6.82	>2	21
SW15	6.43	1725	23
SW20	6.38	>2	23
SW21	6.12	>2	21
SW22	6.29	1130	21
SW26	6.21	>2	21
2762	7.18	>2	22
2777	6.94	>2	20
LCM	8.14	>2	14
LPZ4	5.4	>2	21
PCM	6	>2	20
PSRC	7.5	1916	14
PZV6	6.8	>2	19
SAC-PE1	6.66	>2	17
SG	7.99	1463	12

\*N.C. non rilevato

\*\*La conducibilità è compensata a 20°C, >2 al di fuori del range di misura massima dello strumento

Per realizzare la carta piezometrica si è tenuto conto esclusivamente dei pozzi filtrati nell'acquifero vulcanico, oggetto di questo studio e quindi non sono stati considerati i pozzi filtrati nelle sabbie (PS33, PS39, Pz\_BC1, Pz\_BC2, Pz\_BC3, PS36, PS39). In figura 48 è riportata la carta piezometrica realizzata.

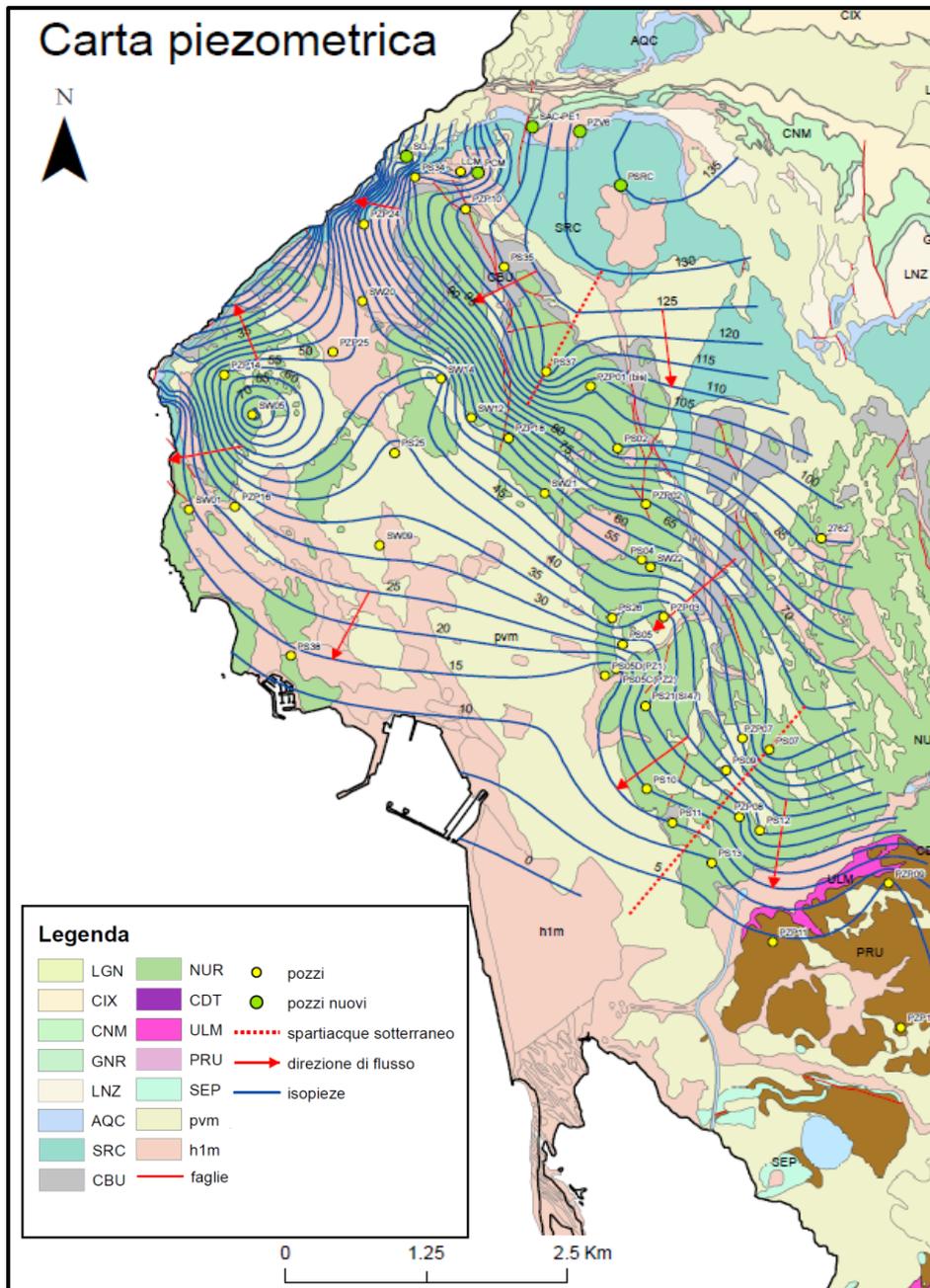


Figura 48: Carta piezometrica

La carta piezometrica è stata realizzata attraverso l'elaborazione dei dati con il software *Surfer*. La ricostruzione della superficie piezometrica è stata eseguita attraverso l'interpolazione spaziale dei dati con il metodo di Kriging con variogramma lineare di default (Cencetti et al., 2007).

L'interpretazione delle carte isofreatiche o isopieze permette di determinare:

- la direzione del flusso idrico sotterraneo, che per definizione sono perpendicolari alle curve di livello, in quanto il movimento delle acque avviene lungo la direzione di massima pendenza;

- gli assi di alimentazione, dai quali si dipartono radialmente le direzioni del deflusso;
- gli assi di drenaggio verso i quali convergono le direzioni di deflusso;
- gli spartiacque sotterranei, che congiungono i punti di culminazione della superficie freatica e piezometrica, e che spesso coincidono con assi di alimentazione;
- il gradiente idraulico, che rappresenta la pendenza della superficie freatica o piezometrica, ed è determinato graficamente, dal rapporto tra la differenza di quota di due isolinee a la loro spaziatura.

Dalla carta, si può osservare che la maggiore quota piezometrica rilevata è di 133 m, tale quota è relativa al piezometro PSRC, nella zona a nord di Portoscuso. Sono state rilevate alcune sorgenti lungo la costa, costituita per lo più da falesie o versanti ripidi, a quote tra 40 e 35m s.l.m.. Poiché le sorgenti individuate risultano al contatto tra le unità di Acqua Sa Canna (AQC) e quella di Seruci (SER), per realizzare la carta è stato fissato un limite lungo la costa a cui sono state attribuite le quote piezometriche pari alla quota del contatto tra le due unità sopra citate, in cui si presume ci siano delle sorgenti.

La quota delle isopieze decresce dalla quota 135 (in prossimità del PSRC) verso il mare con una morfologia generalmente radiale a filetti divergenti con identificazione di un evidente asse drenante ad andamento NE-SW nella parte centrale dell'area. Sono stati individuati due spartiacque (linea rossa tratteggiata), uno nella zona sud e uno nella zona nord.

Si nota che in prossimità dei piezometri SW5 e PZP14, vi è una risalita delle isopieze rispetto ai punti circostanti. Questo si manifesta come anomalia. Per verificare il dato, sono state analizzate, per confronto, le carte piezometriche realizzate con i dati del 2009 dall'ISPRA e la carta realizzata con i dati di febbraio 2017 (periodo di morbida) (Progetto Portoscuso, dati non pubblicati) (figura 49).

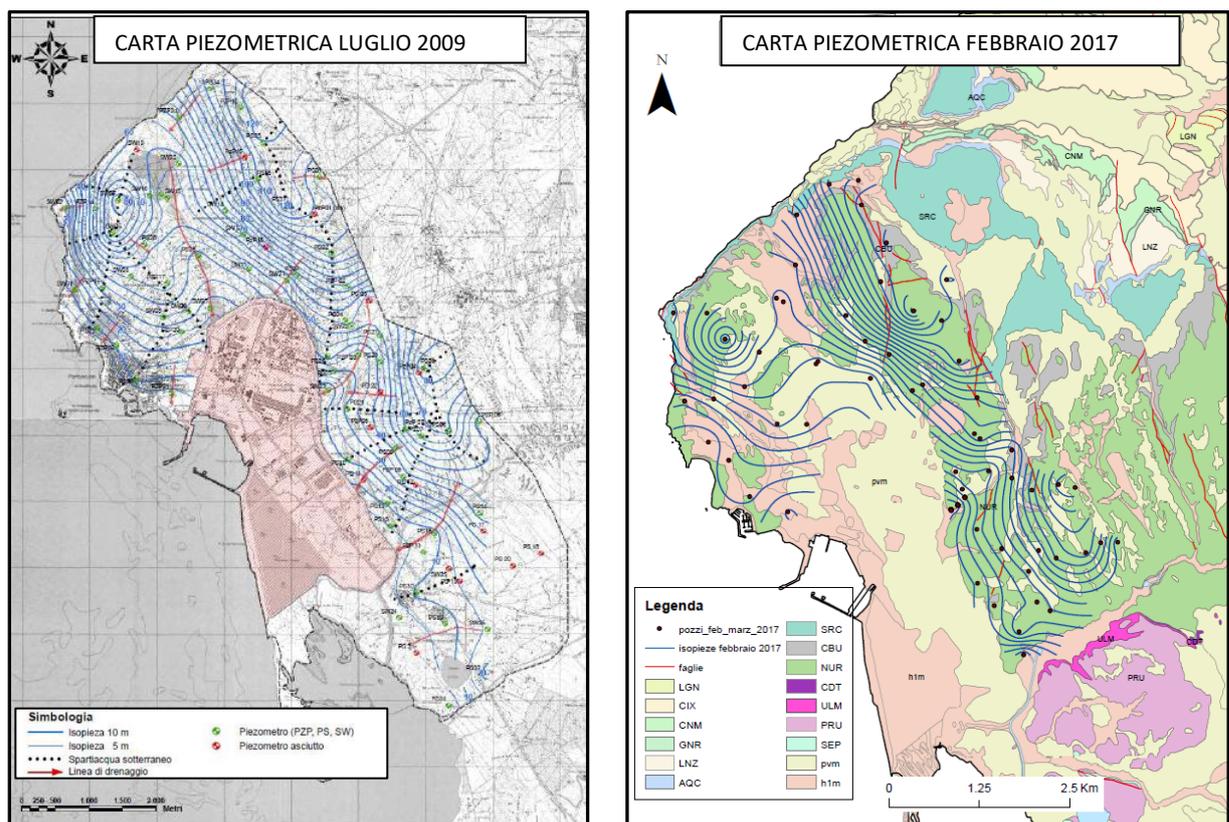


Figura 49: Confronto carte piezometrica: a sinistra carta realizzata a luglio 2009, a destra carta realizzata a febbraio 2017

Le due carte mostrano lo stesso andamento delle isopieze. Anche i due punti SW5 e PZP14 mostrano le stesse anomalie. Attualmente non si riesce a dare una spiegazione. Si può presumere che i due piezometri siano attualmente intasati, poiché durante il rilevamento sono state rilevate radici e fondo, ma nel 2009 (anno di messa in posto del piezometro) non si sono riscontrati questi problemi.

Poiché vi è un'incertezza sull'efficienza di tali piezometri, è stata realizzata la carta eliminandoli dall' interpolazione. Il risultato è mostrato in figura 50.

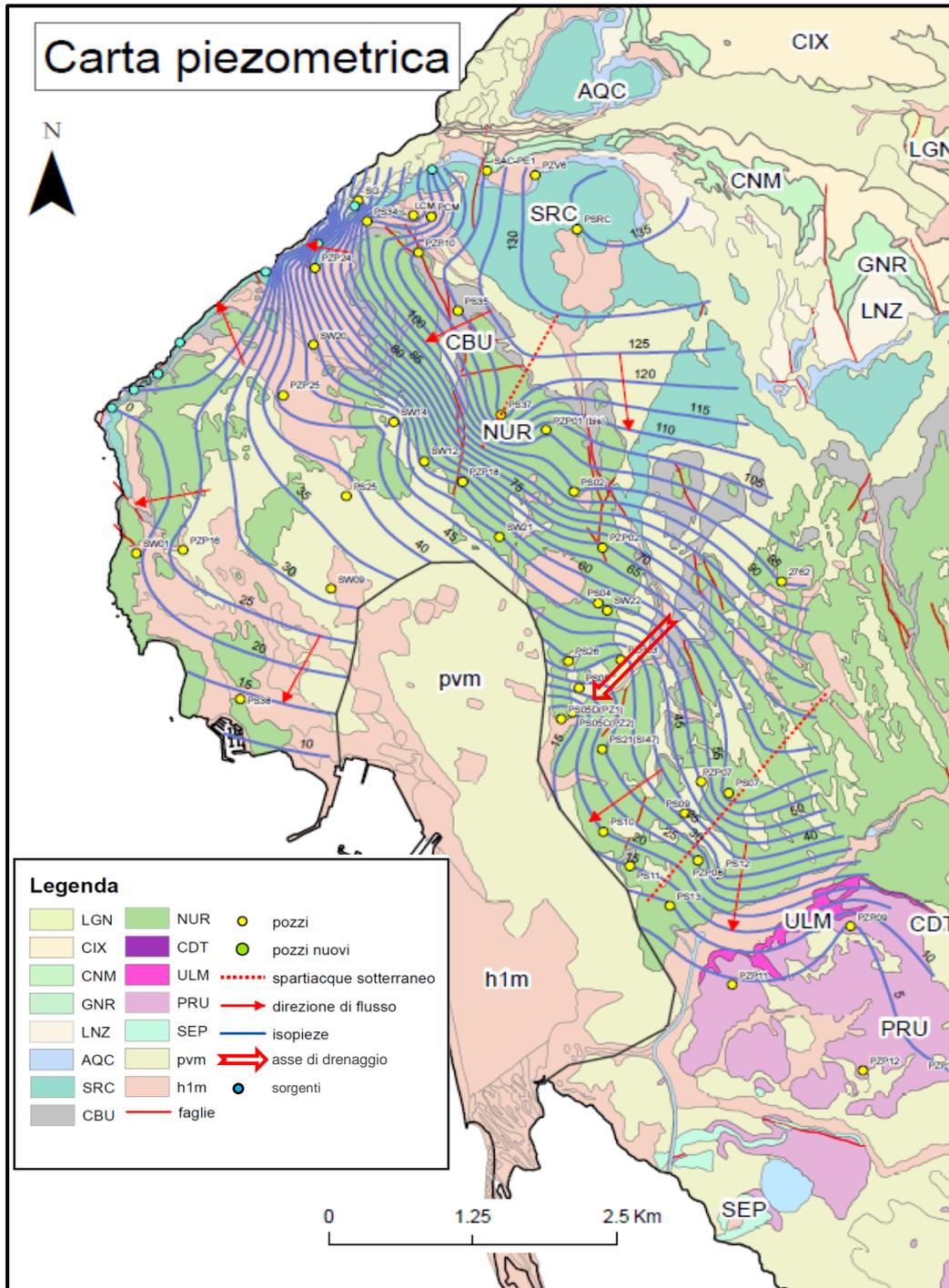


Figura 50: Carta piezometrica realizzata eliminando i due pozzi "anomali" SW5 e PZP14

Dalla carta è possibile osservare che in prossimità dei due punti eliminati non si crea più l'anomalia.

## 6.2 Chimismo delle acque

Le caratteristiche chimico-fisiche delle acque sotterranee dipendono da diversi fattori. Lo studio del chimismo è un metodo idrogeologico fondamentale per la caratterizzazione delle acque. Nella tabella 11 sono riportati i parametri chimico-fisici misurati durante l'attività di campionamento. I dati sono stati misurati durante la campagna piezometrica come spiegato nel paragrafo 5. I dati di Eh misurati in campo, sono stati successivamente corretti per il valore della soluzione di Zobell (Nordstrom, 1977).

Tabella 11: Parametri chimico-fisici dei campioni prelevati

	<b>T°</b>	<b>Eh</b>	<b>Cond.</b>	<b>pH</b>	<b>O2</b>	<b>HCO3</b>
	C°	V	µS/cm		mg/L	mg/L
<b>SAC-PE1</b>	17	0.19	6946	6.66	1	300
<b>PZV6</b>	19	0.19	4800	6.8	0.9	233
<b>SG</b>	12	0.2	1493	7.79	8	116
<b>LCM</b>	14	0.2	4457	8.14	8	220
<b>PSRC</b>	14	0.2	1916	7.5	8	158
<b>LPZ4</b>	21	0.2	4350	5.4	0.9	62
<b>PCM</b>	20	0.4	3237	6.8	2	133

Dalla tabella 11 si nota che la temperatura oscilla tra un valore minimo di 12° C nel campione SG a un valore massimo di 21° C nel campione LPZ4.

Il valore di Eh è pressoché costante, fatta eccezione per il campione PCM che ha un valore di 0.4 V.

La conducibilità oscilla tra un massimo di 6946 µS/cm nel campione SAC-PE1 a un minimo di 1916 µS/cm nel campione SG.

Il pH varia tra 5.4 nel campione LPZ4 fino a 8.14 nel campione LCM, nei restanti campioni il pH ha più o meno un valore di 7.

L'ossigeno disciolto è pari a 8mg/L nei campioni SG, LCM e PSRC, pari a 0.9 mg/l nel campione LPZ4 e PZV6, 1 mg/l nel SAC-PE1 e 2 mg/l nel PCM.

Infine l'alcalinità, espressa come HCO<sub>3</sub>, oscilla tra i 62 mg/l e 300 mg/l.

### 6.2.1 Risultati delle analisi degli elementi maggiori

Nella tabella 12 sono stati riportati i valori relativi alla concentrazione degli elementi maggiori, ottenuti dalle analisi precedentemente descritte. Per gli elementi rilevati con entrambi i metodi (spettrometro ottico e spettrometro di massa), sono state riportate le medie delle due letture, nei casi in cui il dato è risultato concorde, quando il dato è risultato in disaccordo, è stata presa la misura risultata più accurata.

Nelle ultime due colonne della tabella 12 sono stati inseriti i limiti legislativi per le acque sotterranee (D.lgs 152/2006, relativo alle concentrazioni di soglia di contaminazione nelle acque sotterranee) e i limiti di potabilità previsti dal Decreto Legislativo 2 febbraio 2001, n. 31, allegato 1.

I valori che superano i limiti delle acque sotterranee sono stati evidenziati in blu, i valori che superano i limiti di potabilità sono stati evidenziati in rosso.

Tabella 12: Elementi maggiori espressi in mg/L

		LCM	SAC-PE1	PCM	SG	LPZ4	PZV6	PSRC	Limite ex D-LGS 152/06	Limite ex D-LGS 31/01
<b>Ca</b>	mg/L	250	540	139	54	376	419	90.40		
<b>Mg</b>	mg/L	176	220	52	35	126	188	37.2		
<b>Na</b>	mg/L	634	1473	296	181	625	578	221.2		200
<b>K</b>	mg/L	31	136	13	10	62	28	9.94		
<b>Cl</b>	mg/L	780	1230	600	278	710	1760	345		250
<b>Br</b>	mg/L	13	16	7.3	1.3	17	14	1.6		
<b>F</b>	mg/L	0.54	1.6	0.16	0.27	4.3	0.19	0.12		1.5
<b>SO4--</b>	mg/L	1230	3470	205	109	1600	210	135	250	250
<b>NO3-</b>	mg/L	<0.2	12	5.1	14	23	15	110		50
<b>HCO3-</b>	mg/L	240	276	137	106	66	206	154		

Si nota che in tutti i campioni, la concentrazione di Na e la concentrazione di Cl superano il limite ex D.Lgs 31/01. Nei campioni LCM, SAC-PE1 e LPZ4, i solfati superano il limite ex D.Lgs. 152/06. Nel campione PSRC ha una concentrazione di nitrati superiore al limite di ex D.Lgs 31/01. I dati relativi alle concentrazioni di cloruri saranno discussi in seguito in un paragrafo a parte.

#### 6.2.2 Risultati delle analisi degli elementi minori

Nella tabella 13 sono stati riportati i valori relativi alla concentrazione degli elementi minori.

Tabella 13: Elementi minori espressi in µg/L

		LCM	PCM	SAC-PE1	SG	LPZ4	PZV6	PSRC	Limite ex D-LGS 152/06	Limite ex D-LGS 31/01
<b>Si</b>	µg/L	7900	3250	18500	15500	29300	30500	17900		
<b>Li</b>	µg/L	21.5	14	125	6.2	150	29	10		
<b>Be</b>	µg/L	<0.11	<0.6	<0.15	<0.06	16	<0.12	<0.06	4	
<b>B</b>	µg/L	400	187	464	<70	330	96	150	1000	

Al	µg/L	17	27	<3.6	<1.4	770	7.3	1.5	200	200
V	µg/L	<4.7	5	<5.8	17	<4.7	8.4	<2.3		
Cr	µg/L	2	0.8	<0.6	<0.23	<0.5	2.6	3.5		
Fe	µg/L	<40	30	<10	<10	50	<18	<9	200	200
Mn	µg/L	45	7	2750	<1.5	14000	7.15	<1.5	50	50
Ni	µg/L	5.5	3	6.4	0.5	255	5	1	20	
Co	µg/L	0.62	0.18	0.6	0.05	80	0.6	0.07	50	
Cu	µg/L	12	20	14	1.9	47	6	<12		
Zn	µg/L	37	90	7849	60	6700	40	20	3000	
Ga	µg/L	<0.04	1.8	0.5	<0.03	0.8	<0.07	1.3		
As	µg/L	5.3	3.6	8.5	2.5	25	6.6	2		
Se	µg/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		
Rb	µg/L	6.3	17.3	125	9.7	10	43	7.4		
Sr	µg/L	1572	831.4	3442	434	1960	3100	520		
Mo	µg/L	2.1	<0.5	45.5	0.27	<0.5	2	<0.24		
Ag	µg/L	<0.04	<0.04	0.3	<0.02	0.6	0.14	<0.02		
Cd	µg/L	6.5	7	30	1.43	28000	1.2	<0.15	5	
Sb	µg/L	0.7	0.15	0.2	0.14	0.3	0.4	0.06		
Te	µg/L	<0.05	<0.05	<0.06	<0.03	0.35	<0.05	<0.03		
Ba	µg/L	66.5	52.85	21.5	41	33	236	40		
Tl	µg/L	<0.12	<0.12	3.5	<0.06	<0.12	<0.12	<0.6		
Pb	µg/L	5	5.7	1.4	2.9	7.5	3	1	10	10
Bi	µg/L	<0.3	<0.32	<0.4	<0.2	<0.3	<0.32	<0.16		
U	µg/L	6	0.14	0.85	0.15	0.04	1.5	0.34		

Dalla tabella sopra illustrata, si notano alte concentrazioni di metalli pesanti quali Manganese, Zinco e Cadmio. Questi valori si riscontrano nei due piezometri situati rispettivamente in prossimità della discarica di Acqua Sa Canna (SAC-PE1), utilizzata per lo stoccaggio dei rifiuti provenienti dallo stabilimento della Portovesme e all'interno dell'area industriale (LPZ4).

### 6.2.3 Analisi del Total Organic Carbon e del Total inorganic Carbon

In tabella 14 sono riportati i valori del TIC (total inorganic carbon) e del TOC (total organic carbon). I valori del TOC sono molto importanti nell'analisi dell'origine del triclorometano, poiché elevate concentrazioni di materia organica possono favorire la presenza di triclorometano (Biancardi et al. 2009).

Tabella 14: Valori di TIC e TOC

	<b>TIC (mg/l)</b>	<b>TOC (mg/l)</b>
<b>LCM</b>	230	7.3
<b>SAC-PE1</b>	330	1.2
<b>PCM</b>	180	0.28
<b>SG</b>	110	0.96
<b>LPZ4</b>	160	0.95
<b>PZV6</b>	240	1.2
<b>PSRC</b>	140	0.26

Il TOC oscilla tra 7.3 mg/L nel LCM (laghetto) fino a un minimo di 0.26 mg/L nel PSRC. Il valore di TOC di 7.3 è stato rilevato all'interno del laghetto di Cann'e Menda.

### 6.2.4 Risultati delle analisi degli isotopi del Carbonio organico

I campioni con concentrazioni di triclorometano, sono state sottoposte alle analisi degli isotopi del carbonio organico nel triclorometano. Tali analisi, svolte presso il laboratorio Centre de Hydrogéologie et de Géothermie (CHYN) hanno dato i seguenti risultati.

<b>Sample</b>	<b>Concentrazione (<math>\mu\text{g/L}</math>)</b>	<b><math>\delta^{13}\text{C VPDB}</math> (<math>\text{‰}</math>)</b>	<b>SD <math>\delta^{13}\text{C VPDB}</math> (<math>\text{‰}</math>)</b>
<b>PS34 Dec 2017</b>	1.50	-30.1	0.9
<b>PS34 Jan 2018</b>		-31.2	0.9
<b>LPZ4 Jan 2018</b>	1.04	-51.7	0.9

È stato possibile analizzare esclusivamente due campioni tra quelli inviati, per via delle concentrazioni di triclorometano al di sotto di 0,6  $\mu\text{g/l}$  (limite di rilevabilità dello strumento). I campioni analizzati sono il PS34 e LPZ4 (pozzo campionato all'interno della zona industriale, pozzo marker).

### 6.3 Classificazione delle acque e analisi dei risultati

Per definire le caratteristiche geochimiche delle acque circolanti negli acquiferi delle vulcaniti e delle sabbie quaternarie, sono stati considerati sia i campioni analizzati presso il laboratorio Chelab, sia le acque analizzate presso il DSCG dell'Università di Cagliari. Attraverso il software *Diagrammes* è stato realizzato il diagramma di Piper (Piper, 1953). Il diagramma di Piper è tra i diagrammi di classificazione più utilizzati.

È costituito da un rombo al di sotto del quale sono presenti due triangoli, uno per i cationi e l'altro per gli anioni. Grazie ad esso è possibile risalire velocemente alle caratteristiche idrochimiche più significative delle acque (figura 52).

I campioni sono stati suddivisi in sette gruppi; i primi gruppi sono stati fatti in base all'acquifero intercettato, il piezometro LPZ4 ha un gruppo a parte per evidenziare che è stato prelevato all'interno della zona industriale e quindi rappresenta il pozzo marker. Infine, è stato aggiunto un gruppo per l'acqua meteorica.

I gruppi sono:

1. SER
2. NUR
3. CBU
4. PRU
5. S (sabbie)
6. MK (pozzo marker LPZ4)
7. RW (Acqua di Pioggia)

Il gruppo numero 1 è attribuito ai piezometri filtrati nell'unità di SERUCI (SER) in colore arancione, il gruppo 2 è attribuito ai piezometri filtrati nelle unità di NURAXI (NUR) in colore verde, il gruppo 3 è attribuito all'unità di MONTE CROBU (CBU), in colore giallo, il gruppo 4 è attribuito all'unità di PARINGIANU (PRU), in colore viola, il gruppo 5 è attribuito alle sabbie, in colore rosso, il gruppo 6 è attribuito al piezometro LPZ4 in colore rosa, al gruppo 7 sono attribuiti i valori delle acque meteoriche in celeste (tabella 15).

Le acque meteoriche sono state campionate nell'ambito del progetto Portoscuso (dati non pubblicati) al fine di verificare l'influenza dell'attività industriale e dello spray salino sul loro chimismo. In tabella 15 e in figura 51 sono riportati rispettivamente le coordinate e l'ubicazione dei punti di campionamento.

*Tabella 15: Coordinate e caratteristiche chimico fisiche principali delle piogge analizzate*

	pH	Cond.	PUNTO CAMPIONE	Latitudine	Longitudine
<b>Sample</b>		μS/cm			
<b>P2</b>	7.0	290	Perdaias	39° 12' 27,85''	8° 25' 11,93''
<b>P3</b>	6.9	170	Potabilizzatore Paringianu	39° 10' 21,92''	8° 25' 39,49''
<b>P11</b>	7.0	210	Monte Dolorosu	39° 13' 38''	8° 23' 14,29''



Figura 51: Punti in cui è stata campionata l'acqua meteorica

## Diagramma di Piper 2018

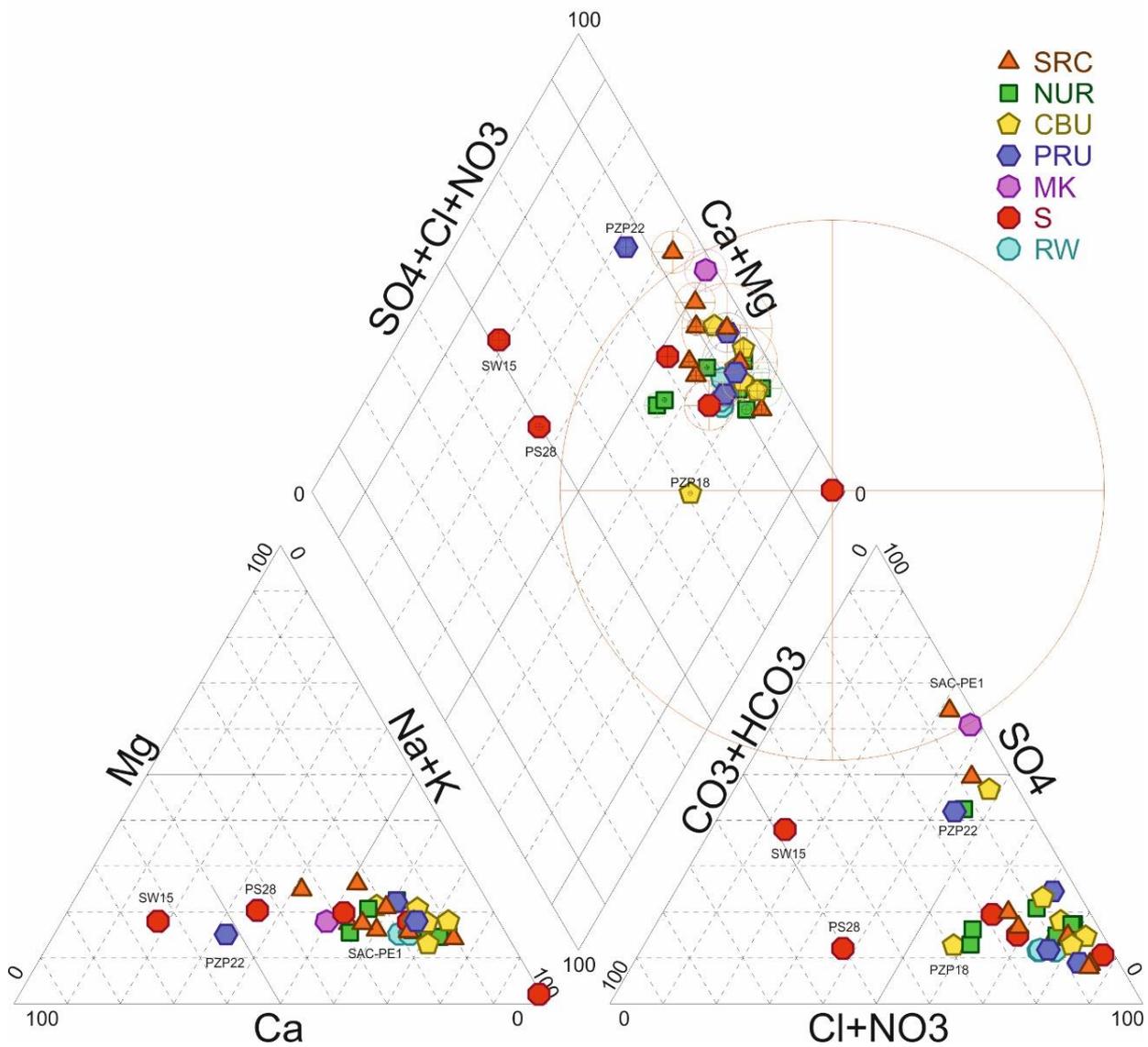


Figura 52: Diagramma di Piper per le acque analizzate. I cerchi sono proporzionali ai solidi totali disciolti (TDS). Per la spiegazione dei simboli si veda pag.73

Tabella 16: Valori rilevati durante le analisi, nell'ultima colonna è specificato in quale laboratorio sono state svolte: DSCG (Dipartimento di Scienze Geologiche e Chimiche presso l'università degli Studi di Cagliari) e Chelab s.r.l..

Nome	G.	Ca	Mg	Na	K	HCO3-	Cl	SO4	NO3	Analisi
LCM	1	250	176	634	31	230	780	1211	<0.2	DSCG
LPZ4	5	376	126	625	62	66	710	1600	23	DSCG
P11	7	6.8	4.2	32	1.5	20	61.18	13.33	3.53	DSCG
P2	7	10	4.6	36	1.6	18	72.71	15.44	6.38	DSCG
P3	7	5.1	2.6	21	1	13	40.55	8.95	2.86	DSCG
PCM	1	139	52	296	13	135	600	151	5	DSCG
PS05	2	21	17	84	4.1	48	89	130	23.03	CHELAB
PS10	2	110	110	900	17	150	1600	480	0	CHELAB
PS12	2	90	58	460	18	180	910	240	0	CHELAB
PS15	3	130	79	390	21	140	960	310	2.6	CHELAB
PS21	2	35	24	220	10	87	370	150	0	CHELAB
PS24	2	67	38	290	15	69	660	200	7.1	CHELAB
PS28	6	93	26	82	6.6	350	140	66	21.7	CHELAB
PS30	4	84	59	410	15	270	1000	210	15.5	CHELAB
PS34	1	29	24	230	18	63	430	110	2.4	CHELAB
PZ3	4	180	140	700	41	160	1400	660	15.5	CHELAB
PZBC1	6	220	140	950	26	640	1600	470	0	CHELAB
PZBC2	6	150	64	310	12	350	680	290	2.3	CHELAB
PZBC3	6	67	170	15000	390	1000	23000	3800	0	CHELAB
PZP 02	3	69	62	360	17	63	870	210	0.8	CHELAB
PZP 03	3	65	44	300	13	97	650	140	1.506	CHELAB
PZP 08	3	140	110	800	16	250	1400	630	2.214	CHELAB
PZP 10	3	35	40	300	9.8	67	340	450	0	CHELAB
PZP 18	3	22	11	110	6.2	140	160	48	3.809	CHELAB
PZP 20	2	180	58	380	18	560	770	220	0	CHELAB
PZP 22	4	190	33	130	5.9	170	300	390	0	CHELAB
SW 02	1	340	180	1400	52	370	3300	450	3.72	CHELAB
SW14	2	35	19	94	5.8	110	160	59	1.506	CHELAB
SW15	2	210	36	65	5.9	570	92	360	0	CHELAB
SW26	4	270	190	1300	45	450	2900	420	0	CHELAB
PZV6	1	419	188	578	28	219	1760	221	15	DSCG
SAC-PE1	1	540	220	1473	136	288	1230	3370	12	DSCG
SG	1	54	35	181	10	116	278	119	14	DSCG
PSRC	1	90.41	37.2	221.22	9.94	154	345	135	110	DSCG
SW	8	465.5	1415	11020	457	142.3	20611	3788		Cherchi et al. 2009

I valori delle acque meteoriche (tabella 17) analizzati in Progetto Portoscuso (dati non pubblicati), sono stati prelevati rispettivamente a monte e a valle dell'area industriale, rispetto alla direzione predominante dei venti, cioè il maestrale. Tali punti sono rappresentati in colore azzurro nel grafico.

Tabella 17: Valori delle acque meteoriche

	Sample	P2	P3	P11
<b>pH</b>		7.0	6.9	7.0
<b>Cond.</b>	uS/cm	290	170	210
<b>Cl</b>	mg/l	73	41	61
<b>HCO3</b>	mg/l	18	13	20
<b>SO4</b>	mg/l	15	9.0	13
<b>F</b>	mg/l	0.3	0.1	0.2
<b>Br</b>	mg/l	0.3	0.2	0.4
<b>NO3</b>	mg/l	6.4	2.9	3.5
<b>NO2</b>	mg/l	<0.1	0.7	<0.1
<b>PO4</b>	mg/l	<0.1	1.6	<0.1
<b>Ca</b>	mg/l	10	5.1	6.8
<b>K</b>	mg/l	1.6	1.0	1.5
<b>Mg</b>	mg/l	4.6	2.6	4.2
<b>Na</b>	mg/l	36	21	32
<b>SO4</b>	mg/l	14	7.9	12
<b>Si</b>	mg/l	0.3	0.14	0.11

I cerchi in figura sono proporzionali alla salinità, espressa come TDS (Total Dissolved Solids). A cerchi maggiori corrisponde maggiore salinità.

Nel grafico si osserva una distinzione tra i gruppi e quindi una differenza tra le diverse unità litologiche.

In generale i due punti che si discostano maggiormente dagli altri campioni, sono i campioni SW15 e il PS28, situati entrambi nelle sabbie. Tali campioni, hanno un chimismo prevalentemente bicarbonato-calcico che evolve a cloruro sodico all'aumentare della salinità.

Il gruppo 1 (in arancione, dell'unità di Seruci), ha un rapporto tra Calcio e Magnesio prossimo a 1 e una componente anionica prevalentemente a cloruri con solfati e bicarbonati bilanciati. I campioni più salini sono ricchi in solfati e corrispondono ai campioni che risentono di una contaminazione antropica (SAC-PE1, LCM). Ai questi ultimi campioni, si avvicina anche il pozzo marker LPZ4.

Nella componente anionica si notano due distinti gruppi: uno a maggiore concentrazione di solfati e uno con concentrazione più bassa. Nella componente cationica, invece, i campioni sono più omogenei, non mostrando differenze evidenti tra i gruppi.

### 6.3.1 Confronto con i dati precedenti

Le caratteristiche chimico-fisiche dei campioni prelevati quest'anno, sono state confrontate con dati dei monitoraggi precedenti eseguite nell'ambito del progetto Portoscuso, plottandoli all'interno dello stesso grafico di Piper. Tra i campioni, sono stati scelti quelli di cui si avevano a disposizione le analisi di entrambi gli anni.

Ai campioni prelevati nel 2015 è stato assegnato il gruppo 1 (arancione), a quelli campionati quest'anno è stato attribuito il gruppo 2 (verde), (figura 53).

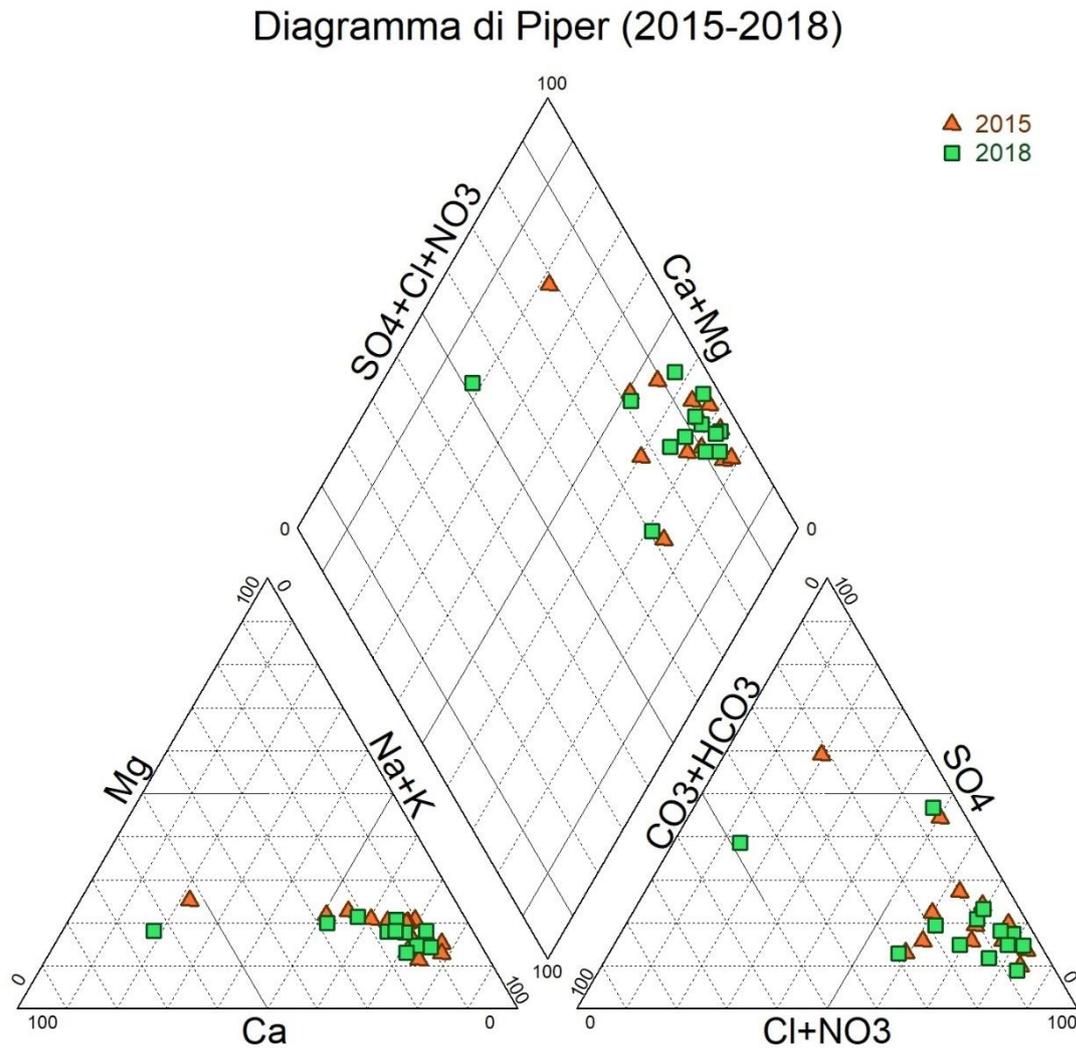


Figura 53: Piper dati 2015-2018 a confronto. Per la spiegazione dei simboli si veda pag.73

I campioni analizzati non presentano grandi variazioni nei due diversi anni; l'unico che presenta variazioni più accentuate è il campione SW15 che nel 2015 risulta arricchito in solfati rispetto a quelli analizzati nel 2018.

### 6.3.2 Grafici binari

I campioni sono stati analizzati anche all'interno di grafici binari per visualizzare i rapporti tra gli elementi principali. Anche per la realizzazione di questi grafici è stato utilizzato il software *Diagrammes*.

In tutti i grafici è riportata per confronto la retta di diluizione dell'acqua di mare (dati da Cherchi et al 2009) (retta viola) (tabella 18). E inoltre è stata plottata la bisettrice che rappresenta il rapporto 1:1 tra gli elementi (retta grigia).

Tabella 18: Valori per l'acqua di mare (Cherchi et. al.2009)

	Ca	Mg	Na	K	bicarbonati	Cl	Br	SO4
SW	465.5	1415	11019.5	456.5	142.25	20610.5	89.5	3788

I gruppi ed i rispettivi colori sono gli stessi utilizzati nel diagramma di Piper

### Grafico Ca/SO4

Il primo grafico binario è quello dei rapporti tra Ca e SO4 (figura 54). Si riporta nell'asse delle ascisse l'SO4 espresso in meq/l, e nell'asse delle ordinate il Ca espresso in meq/l.

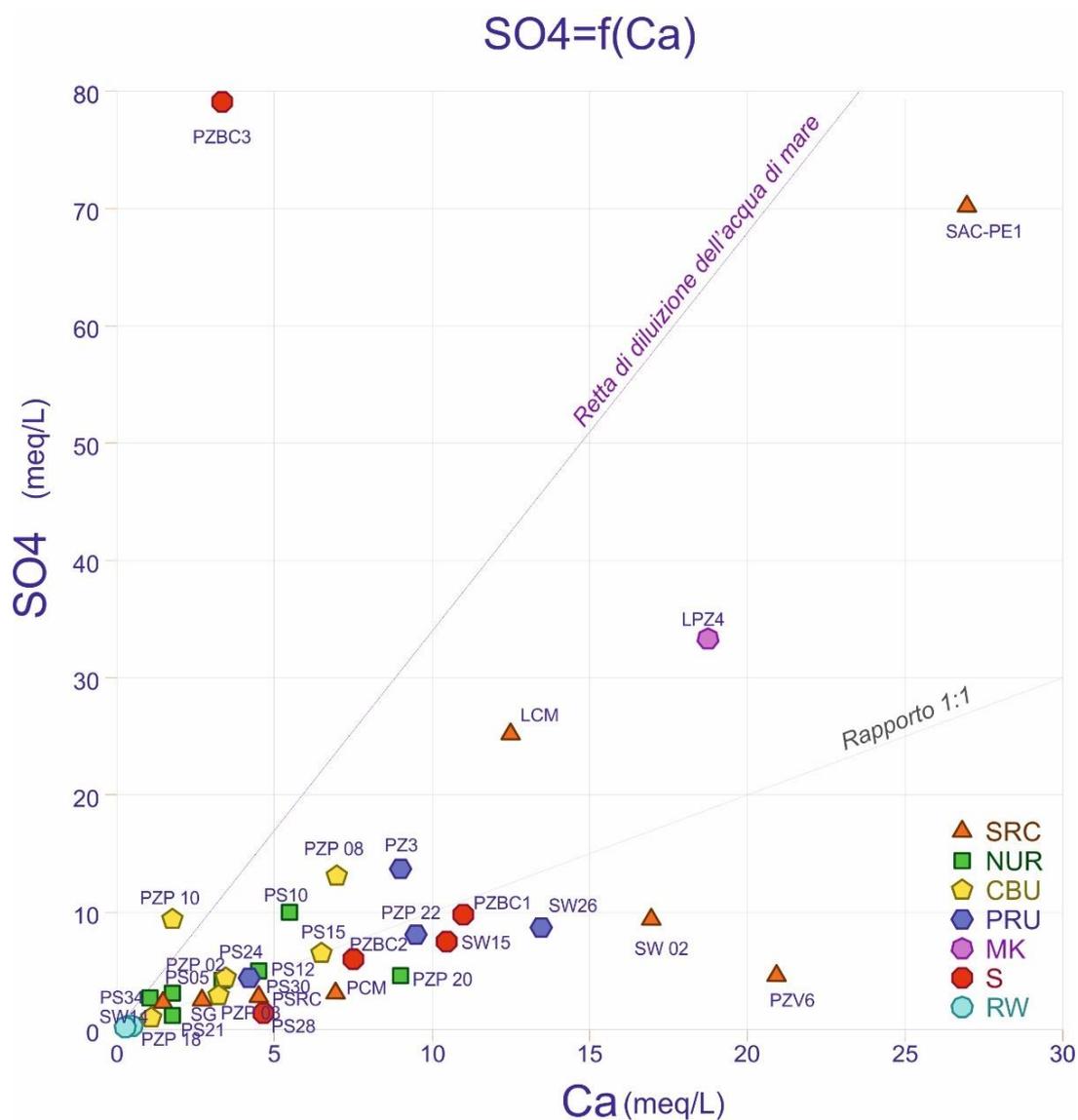


Figura 54: Grafico binario SO4/Ca. Per la spiegazione dei simboli si veda pag.73

Nel grafico si può osservare che i campioni si dispongono quasi totalmente seguendo la bisettrice del rapporto 1:1 tra Calcio e Solfato.

Nei campioni SW26, SW02 E PZV6 il solfato stabile appare controllato. Un gruppo, non segue l'andamento della bisettrice, ma si dispone tra la bisettrice e la retta di diluizione dell'acqua di mare (retta viola). Si discostano dal gruppo il SAC-PE1 che è arricchito in SO<sub>4</sub>, il PZBC3 e il PZP10 i quali si dispongono, al contrario di tutti gli altri, al di sopra della retta di diluizione dell'acqua di mare, con un arricchimento in solfati.

### Grafico SO<sub>4</sub>/Cl

Il grafico mostra i rapporti tra Cloro e Solfato. Nell'asse delle ordinate è riportato il valore di SO<sub>4</sub> espresso in meq/l, nell'asse delle ascisse è riportato il valore delle concentrazioni di Cl, espresso in meq/l (figura 55).

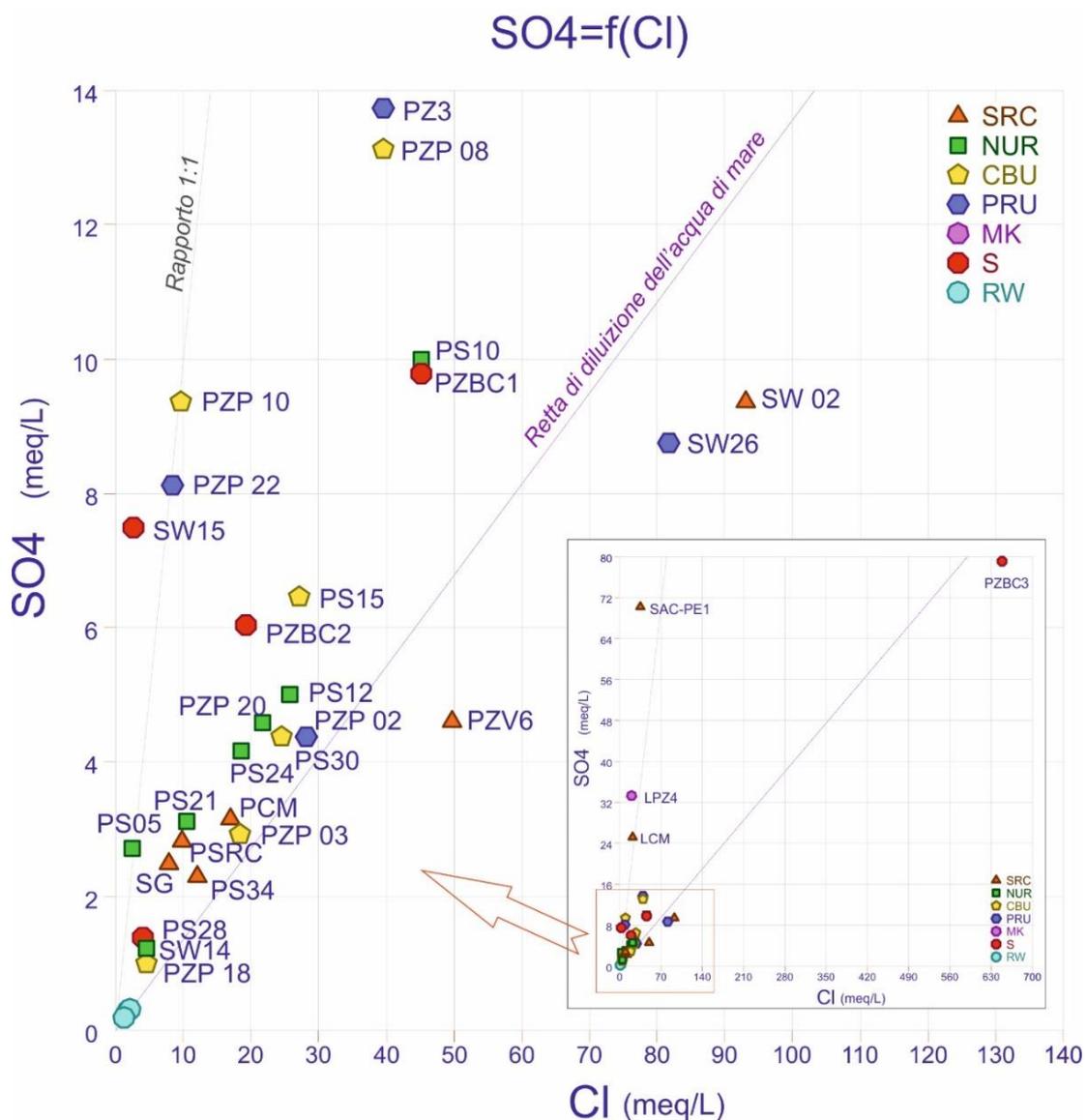


Figura 55: Grafico binario SO<sub>4</sub>/Cl. Per la spiegazione dei simboli si veda pag.73

Quasi tutti i campioni sono disposti lungo la retta di diluizione marina. Questo indica che la maggior probabile sono influenzati dalla vicinanza del mare e dallo spray marino.

I campioni PZV6, SW26 e SW02, si dispongono al di sotto della retta di diluizione marina con un arricchimento in cloro. Un gruppo, si trova tra la retta di diluizione marina e la bisettrice del rapporto 1.1 tra Cl e SO4. I campioni PZP22 e PZP10, si dispongono lungo la retta del rapporto 1:1. Al di sopra di tale retta si dispongono campioni SW15, LCM e LPZ4 e SAC-PE1.

### Grafico HCO<sub>3</sub>/Ca

Il grafico seguente, mostra i rapporti tra HCO<sub>3</sub> e Ca. Si riporta nell'asse delle ascisse l'HCO<sub>3</sub> espresso in meq/l, e nell'asse delle ordinate il Ca espresso in meq/l (figura 56).

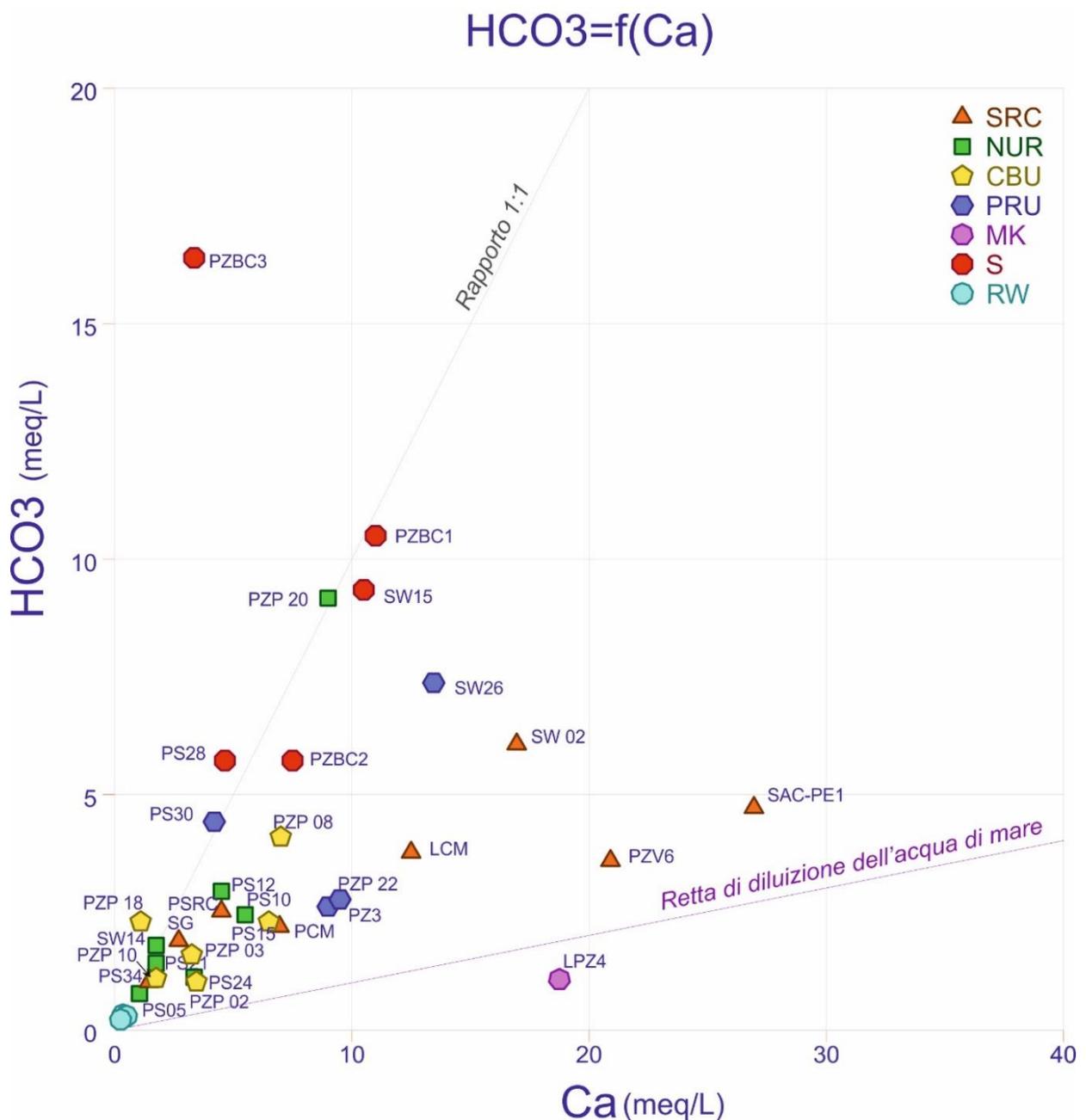


Figura 56: Grafico binario HCO<sub>3</sub>/Ca. Per la spiegazione dei simboli si veda pag.73

Dal grafico, si nota che la maggior parte dei campioni, si dispongono tra la retta della diluizione dell'acqua marina e la retta del rapporto 1:1.

Da questo grafico, si nota che i campioni del gruppo 1 (piezometri filtrati nell'unità di Seruci), evidenziati in arancione, sono raggruppati tra la retta della diluizione marina e la retta del rapporto 1:1 tra HCO<sub>3</sub> e Ca.

I campioni filtrati nelle sabbie (in rosso), seguono l'andamento della retta del rapporto 1:1, fatta eccezione per il PZBC3, che si discosta dal gruppo ed è arricchito in HCO<sub>3</sub>. Anche i campioni SW15 e PZP20, si dispongono lungo la retta del rapporto 1:1.

Il campione LPZ4 (pozzo marker), si dispone lontano dal gruppo, disponendosi al di sotto della retta di diluizione marina.

### Grafico Na/Cl

Il grafico seguente, mostra i rapporti tra Na e Cl espresso in meq/l (figura 57).

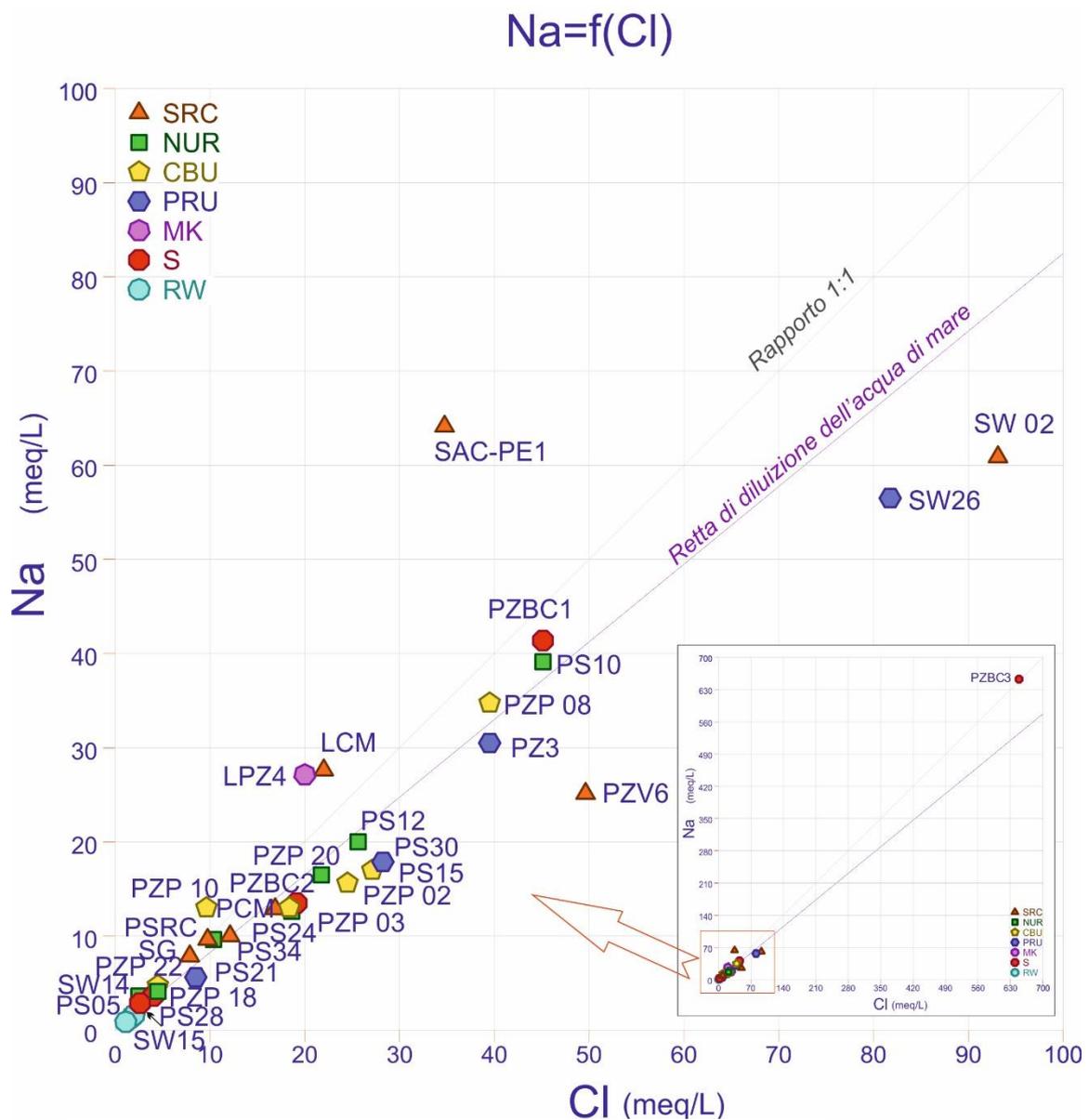


Figura 57: Grafico binario Na/Cl. Per la spiegazione dei simboli si veda pag.73

I campioni si dispongono quasi tutti lungo la retta di diluizione marina. Anche i campioni pluviometrici seguono lo stesso andamento. Si differenziano due piccoli gruppi, uno al di

sopra di tale retta e uno al di sotto. I campioni SAC-PE1, LCM e LPZ4 si dispongono al di sopra della retta 1:1 tra Na e Cl. Si discosta dal gruppo il campione PZBC3, mostrato nel grafico in alto a sinistra. Si dispone esattamente nella retta del rapporto 1:1.

#### 6.4 Speciazione delle acque

Al fine di mettere in relazione i contenuti di triclorometano nelle acque con le specie del ferro in soluzione, sono stati effettuati i calcoli di speciazione utilizzando il software Phreqc.

Phreqc è un software geochimico di uso generale per le reazioni che avvengono nelle acque e per le interazioni acqua-roccie o acqua-sedimenti. Le reazioni comprendono equilibri acquosi, dissoluzione minerale e precipitazione, scambio ionico, complessità superficiale, soluzioni solide, equilibrio acqua-gas e reazioni biogeochimiche-cinetiche.

Nella tabella 19 sono riportati i valori di  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  ottenuti dal calcolo della speciazione.

Tabella 19: Risultati ottenuti dai calcoli di speciazione sul  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$

	Fe+2 (mmol/l)	Fe+3 (mmol/l)
LPZ4	4.42E-07	1.93E-16
PZP 10	1.40E-07	7.70E-15
PS34	1.39E-07	7.67E-15
PZP 18	1.91E-07	3.50E-15
PZP 22	9.49E-07	4.10E-17
PSRC	<DL	<DL
SAC-PE1	<DL	<DL
PZV6	<DL	<DL
LCM	<DL	<DL
PCM	1.11E-11	1.10E-17
SG	<DL	<DL
PS10	8.85E-07	1.05E-18
PS12	1.86E-07	5.50E-20
PS15	2.62E-07	1.40E-19
PS21	1.83E-06	9.46E-19
PS28	3.79E-07	1.32E-20
PS5	1.87E-07	3.63E-18
PZ3	5.70E-06	2.85E-17
PZBC1	3.41E-06	3.26E-19
PZBC2	1.18E-06	9.13E-20
PZBC3	5.26E-07	5.10E-27
PZP 03	1.84E-05	4.90E-18
PZP 08	8.82E-07	1.01E-18
PZP 20	1.11E-06	1.88E-18
SW 02	5.75E-07	6.28E-18
SW14	7.30E-07	2.24E-17
SW26	1.07E-04	1.42E-18

I valori ottenuti sono stati analizzati attraverso un grafico che metta in relazione  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ .

I campioni sono stati suddivisi in due gruppi: un gruppo per i campioni con concentrazioni di triclorometano (LPZ4, PZP10, PS34, PZP18), e un gruppo con quelli in cui le concentrazioni sono risultate inferiori al limite di rilevabilità strumentale (figura 58).

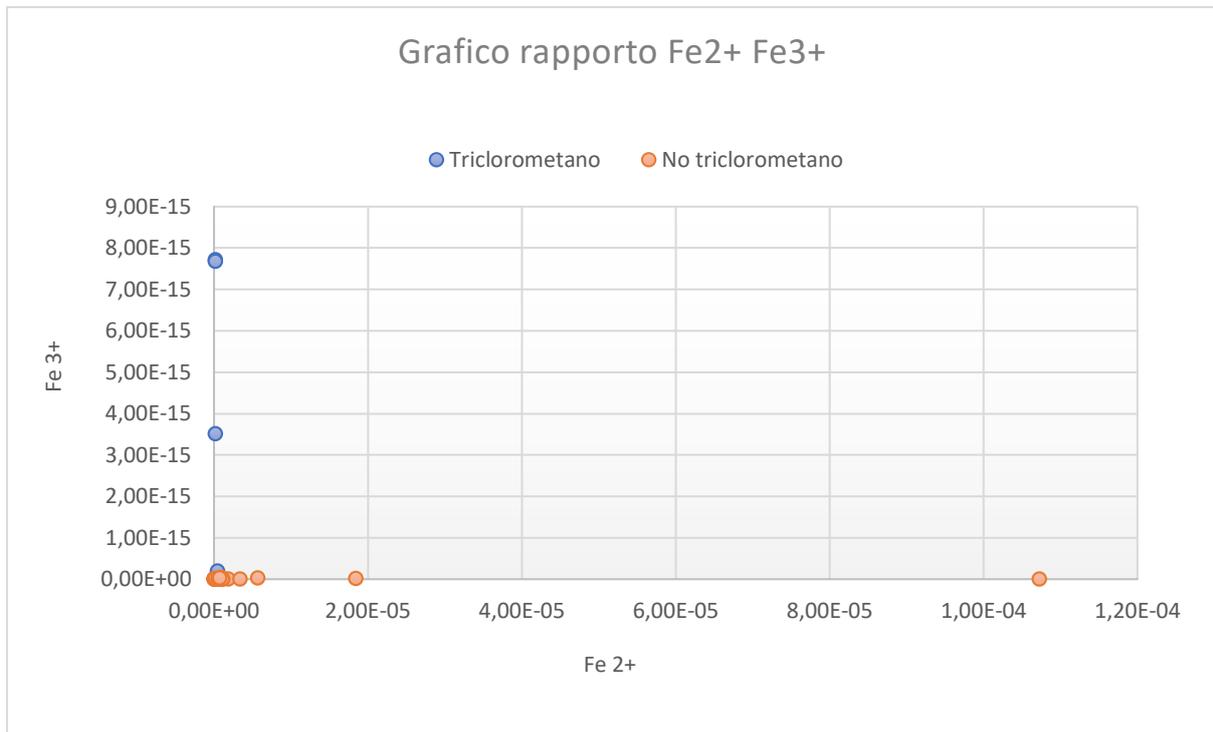


Figura 58: Grafico Fe2+ e Fe3+

Dal grafico si nota che la speciazione del ferro, nei campioni con concentrazioni di triclorometano rilevabili, è risultata prevalentemente controllata dal Fe3+.

La presenza del Fe<sup>3+</sup>, sarebbe a supporto di una possibile formazione del triclorometano ad opera dell'azione ossidante del ferro sulla materia organica (Keppler et al. 2000).

## 7 Interpretazione dei dati e origine del triclorometano

### 7.1 Confronto tra i dati delle concentrazioni di triclorometano nel 2009, 2015 e 2018

Nel 2009 e nel 2015 sono stati prelevati i campioni nei pozzi PS35, PZP10, PS36, PS34, PS02, PZP24, PS24, PZP18, PS27, SW15, PZP20, PS15, PZP22. Le analisi hanno mostrato la presenza di triclorometano in alcuni di essi. Alcune concentrazioni superano il limite di 0.15 µg/L (Limite del D.Lgs. 152/06).

I pozzi che superano tali concentrazioni, sono situati nella zona a nord di Portoscuso.

Come detto precedentemente, per questo lavoro, è stata ampliata la zona di indagine. Sono stati campionati 7 nuovi piezometri. Le analisi chimiche sulla concentrazione del triclorometano, relative ai nuovi sette pozzi, sono state svolte da ARPA Sardegna e da Chelab.

Nella tabella 20 sono riportati i valori di triclorometano riscontrati nei diversi anni: 2009, 2015, 2018. Sono messe in evidenza le concentrazioni che superano il limite previsto.

Tabella 20: Valori delle concentrazioni di triclorometano riscontrati nel 2009, 2015 e 2018

Nome	Triclorometano 2009 (µg/L)	Triclorometano 2015 (µg/L)	Triclorometano 2018 (µg/L)	D.Lgs. 152/06 (µg/L)
PS35	<b>0.29/0.30</b>	nd	ND	<b>&lt;0.15</b>
PZP10	<b>2.3/1.86/2.7</b>	<b>0.52</b>	<b>0.64</b>	<b>&lt;0.15</b>
PS36	0.1/0.13	0.06	ND	<b>&lt;0.15</b>
PS34	<b>2.3/1.86/2.7</b>	<b>1.68</b>	<b>1.50</b>	<b>&lt;0.15</b>
PS02	0.05	nd	ND	<b>&lt;0.15</b>
PZP24	<0.01/<0.01	0.04	ND	<b>&lt;0.15</b>
PS24	0.05/0.01	nd	0.071	<b>&lt;0.15</b>
PZP18	nd	<b>0.68</b>	<b>0.430</b>	<b>&lt;0.15</b>
PS27	<b>0.15</b>	0.07	ND	<b>&lt;0.15</b>
SW15	<0.01	0.01	<b>0.52</b>	<b>&lt;0.15</b>
PZP20	0.053	<0.01	0.013	<b>&lt;0.15</b>
PS15	<0.01	0.01	0.015	<b>&lt;0.15</b>
PZP22	0.133	nd	0.036	<b>&lt;0.15</b>
PCM	nd	nd	<0.01	<b>&lt;0.15</b>
LCM	nd	nd	<0.01	<b>&lt;0.15</b>
SG	nd	nd	<0.01	<b>&lt;0.15</b>
PSRC	nd	nd	<0.01	<b>&lt;0.15</b>
LPZ4	nd	nd	<b>1.04</b>	<b>&lt;0.15</b>
SAC-PE1	nd	nd	<0.01	<b>&lt;0.15</b>
PZV6	nd	nd	0.01	<b>&lt;0.15</b>

Nel 2009 i campioni PS35, PZP10, PS34, avevano concentrazioni di triclorometano superiori al limite di 0.15 µg/L. Le concentrazioni del PZP10 e del PS34, hanno mostrato concentrazioni superiori al limite anche nel rilevamento del 2015 e di quello avvenuto nell'ambito di questo studio (2018). Si nota però che dal 2009 ad oggi, vi è stata una leggera diminuzione della concentrazione. Nel 2015 e nel 2018 il PS35 non è stato rilevato. Il PZP18, non campionato

nel 2009, mostra una concentrazione di 0.68 µg/l nel 2015 e di 0.43 nel 2018, superando il valore di 0.15 µg/L.

Il campione SW15 in cui nel 2009 non erano state rilevate concentrazioni di triclorometano e nel 2015 una bassa concentrazione pari a 0.01 µg/L, quest'anno ha mostrato una concentrazione pari a 0.52 µg/L, superando il limite di 0.15 µg/L. I campioni con concentrazioni di triclorometano superiori al limite di 0.15 µg/L. (D.Lgs. 152/06), rilevati quest'anno, sono riportati in figura 59.

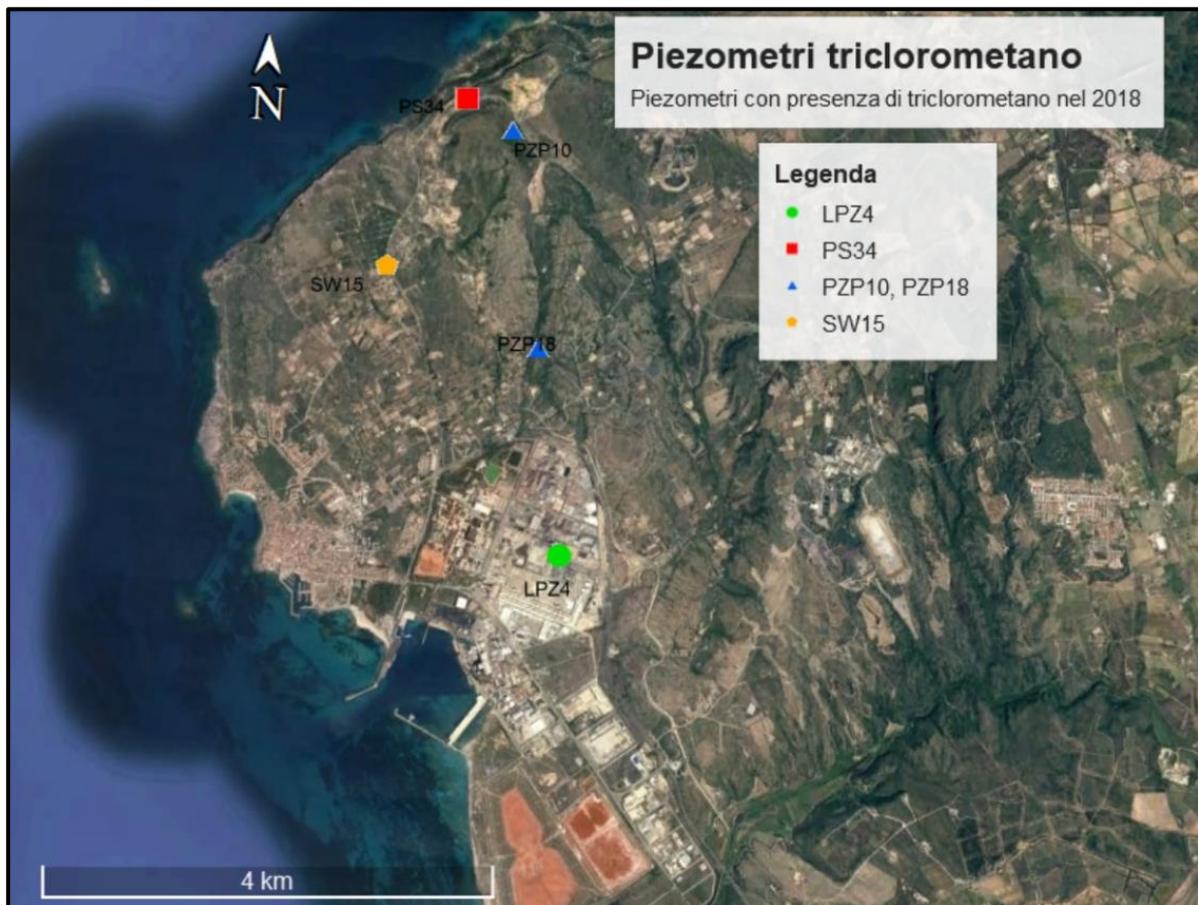


Figura 59: Pozzi con concentrazione di triclorometano maggiore del limite 0.15 µg/l rilevati nel 2018.

## 7.2 Parametri analizzati per determinare l'origine del Triclorometano

Da bibliografia è possibile dedurre che la presenza di triclorometano, oltre che per fattori di origine antropica, può essere influenzata dalla presenza di materia organica nel suolo e da alte concentrazioni di cloro inorganico.

### 7.2.1 Analisi del cloro

Le concentrazioni di cloruri relative ai piezometri che hanno mostrato una concentrazione di triclorometano superiore al limite di 0.15 µg/l e i piezometri campionati per la prima volta quest'anno, sono riportati in tabella 21.

Tabella 21: Valori delle concentrazioni di cloro nei piezometri in cui sono state riscontrate concentrazioni di triclorometano

campione	concentrazioni di cloruri (mg/L)	Limite ex D-LGS 31/01 (mg/L)
PZP10	340	250
PS34	430	250
PZP18	160	250
SW15	92	250
LPZ4	710	250
PCM	600	250
LCM	750	250
SG	278	250
PSRC	345	250
SAC-PE1	1230	250
PZV6	1760	250

Dalla tabella si notano concentrazioni molto elevate di cloro. Di questi punti, solo il campione SW15 è al di sotto del limite ex D.Lgs, 31/01 di 250 mg/l.

Per confronto sono state analizzate le concentrazioni di cloro presenti in tre campioni pluviometrici: P2, P3, P11 (DSCG). I campioni hanno mostrato le concentrazioni riportate in tabella 22.

Tabella 22: Valori delle concentrazioni di cloro in tre campioni pluviometrici

	pH	Cond.	Cl	PUNTO CAMPIONE
<b>Sample</b>		uS/cm	mg/L	
<b>P2</b>	7.0	290	73	Perdaias
<b>P3</b>	6.9	170	41	Potabilizzatore Paringianu
<b>P11</b>	7.0	210	61	Monte Dolorosu

Nei tre campioni analizzati la concentrazione oscilla tra 41 mg/L e 73 mg/l. Queste concentrazioni sono molto più basse rispetto alle concentrazioni riscontrate nei campioni.

Per visualizzare i rapporti tra i campioni e le acque meteoriche, si può far riferimento al grafico binario Na/Cl in figura 57. Da tale grafico, si può notare che i campioni analizzati seguono il trend di diluizione dell'acqua di mare, disponendosi lungo la stessa retta. Si può perciò ipotizzare che questo arricchimento in cloruri, potrebbe essere dovuto alla vicinanza del mare e allo spray marino.

Per comprendere la distribuzione delle concentrazioni di cloruri, è stata realizzata una carta che metta in mostra la distribuzione nell'area in studio (figura 60). Sono stati plottati su ArcGis i campioni analizzati presso l'Università degli Studi di Cagliari e presso il laboratorio Chelab. Dalla carta si nota che le concentrazioni maggiori, si riscontrano nella zona sud e nella zona più a nord, con una zona centrale, in prossimità dei punti PZP18, SW14, PS28, che



### 7.3 Analisi dei risultati degli isotopi del carbonio organico

Il PS34 e il LPZ4 hanno mostrato rispettivamente valori di  $\delta^{13}\text{C}$  rispettivamente di -30.1 e -51.7 .

Il campione LPZ4 (pozzo marker), secondo il grafico sotto riportato (Hunkeler et. al. 2012), presenta un rapporto isotopico tipico del cloroformio industriale.

Il campione PS34 mostra un rapporto isotopico del carbonio prossimo a quello del cloroformio naturale (figura 61).

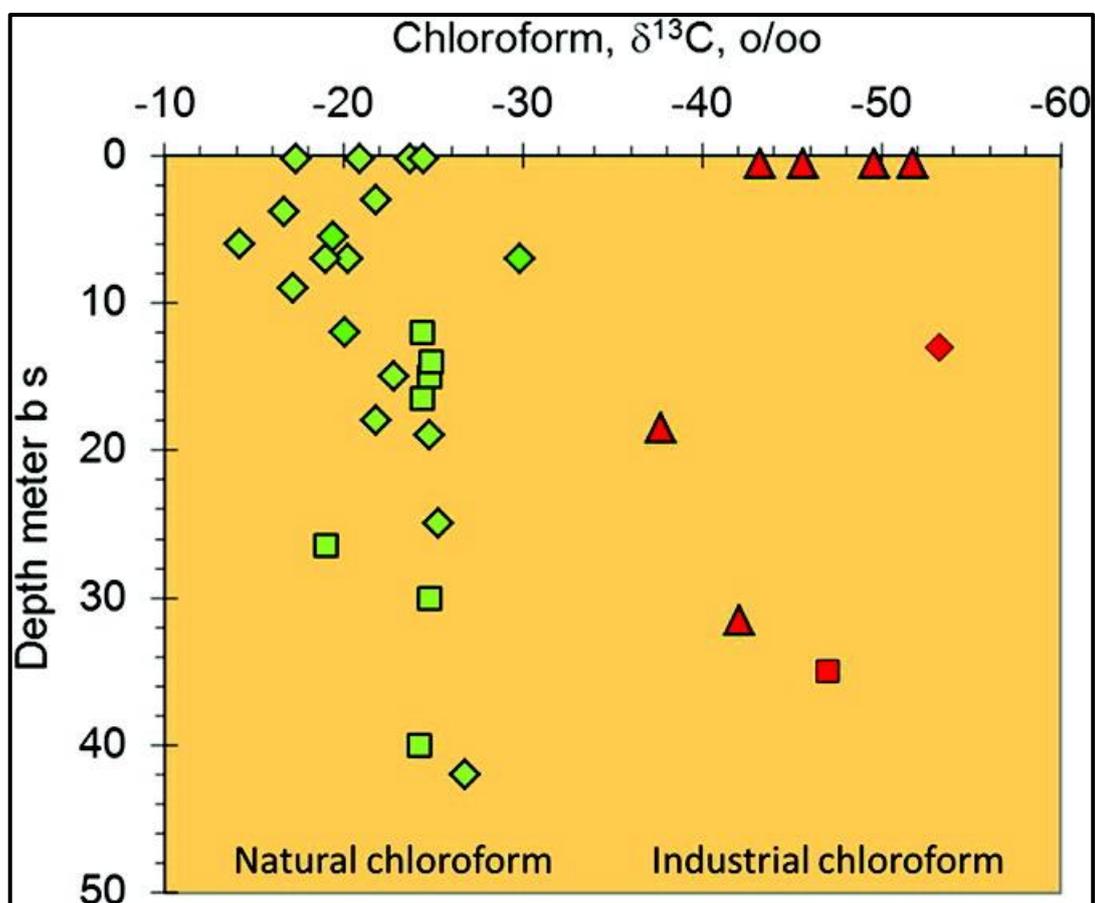


Figura 61: Firma isotopica degli isotopi del  $^{13}\text{C}$  nel caso di fonti naturali e di fonti antropiche, (Hunkeler et, al, 2012)

Per quanto questo risultato non rappresenti un dato estendibile a tutta l'area perché basato sull'analisi di solo due campioni, e sia quindi da prendere con cautela, tuttavia la marcata differenza tra il rapporto isotopico del C nel campione marker prelevato in area industriale (LPZ4, interessante l'acquifero delle sabbie) e quello nel PS34 (unità vulcanica di Seruci) evidenzia che nei due acquiferi il triclorometano non abbia un'origine comune.

Peraltro, la presenza di  $\text{Fe}^{3+}$  nelle acque con presenza di triclorometano e l'elevata concentrazione di Cl, metterebbe in evidenza la presenza di un ambiente ossidante favorevole alla trasformazione della sostanza organica in triclorometano.

Ulteriori approfondimenti potrebbero riguardare la caratterizzazione di suoli presenti a monte idrogeologico delle aree interessate dalla contaminazione per la verifica della presenza di sostanza organica e del Ferro che potrebbero favorire la formazione del triclorometano. L'applicazione di indagini microbiologiche e l'utilizzo di ulteriori traccianti isotopici, come ad esempio il  $\delta^{37}\text{Cl}$  ha fornito risultati promettenti nell'individuazione delle sorgenti di triclorometano nelle acque e nei suoli (Breider, 2013).

## 8 Discussione e conclusioni

Scopo di questo lavoro è stato quello di cercare di definire le sorgenti e l'origine del Triclorometano.

È stato importante ampliare l'area di indagine, rispetto agli anni precedenti (2009-2015) per capire quale fosse la zona maggiormente interessata da tali concentrazioni.

Dall'analisi si è dedotto che la zona interessata da tali concentrazioni è quella nord di Portoscuso.

I campioni prelevati hanno mostrato pressoché gli stessi valori, con alcune diminuzioni nel valore di concentrazione di triclorometano degli anni precedenti, fatta eccezione per il piezometro SW15 che in passato aveva mostrato concentrazioni inferiori al limite di 0.15 µg/L e nel 2018 invece ha rivelato una concentrazione pari a 0.52 µg/L. Ci sono due ipotesi principali per l'origine del Triclorometano. Una di tipo industriale-antropico (Biancardi et al. 2012) e una di tipo naturale (Hunkeler et al., 2012). Pertanto, per valutare una possibile origine antropica, è stata fatta una campagna piezometrica tenendo in considerazione i potenziali centri di pericolo. È stata quindi realizzata la carta piezometrica per individuare le principali direzioni di flusso. Le figure 62 e 63 mostrano i centri di pericolo (poligoni), i pozzi e le linee di flusso e la relazione tra i potenziali centri di pericolo e i piezometri interessati dalle maggiori concentrazioni di triclorometano.

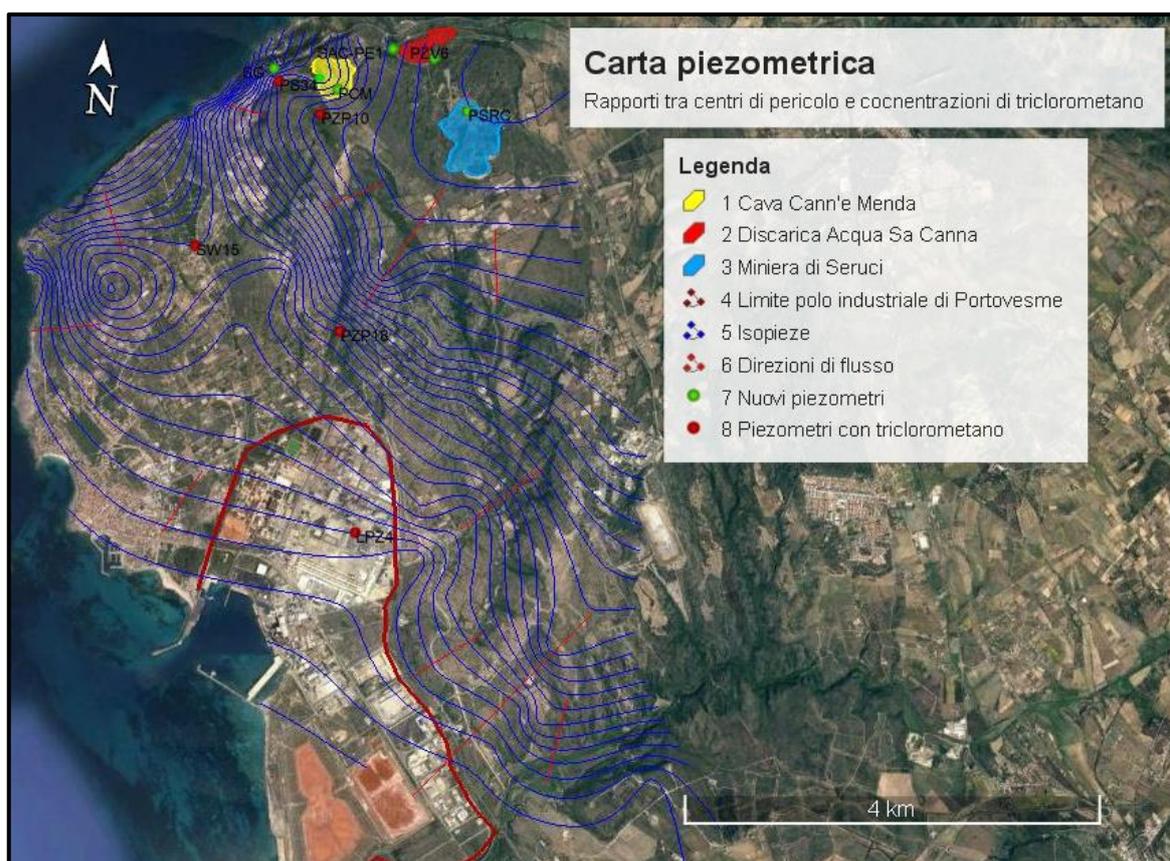


Figura 62: Pozzi con concentrazione di triclorometano e relazione con i centri di pericolo: in blu miniera di Seruci, in rosso discarica di Acqua Sa canna, in giallo cava di Cann'e Menda.

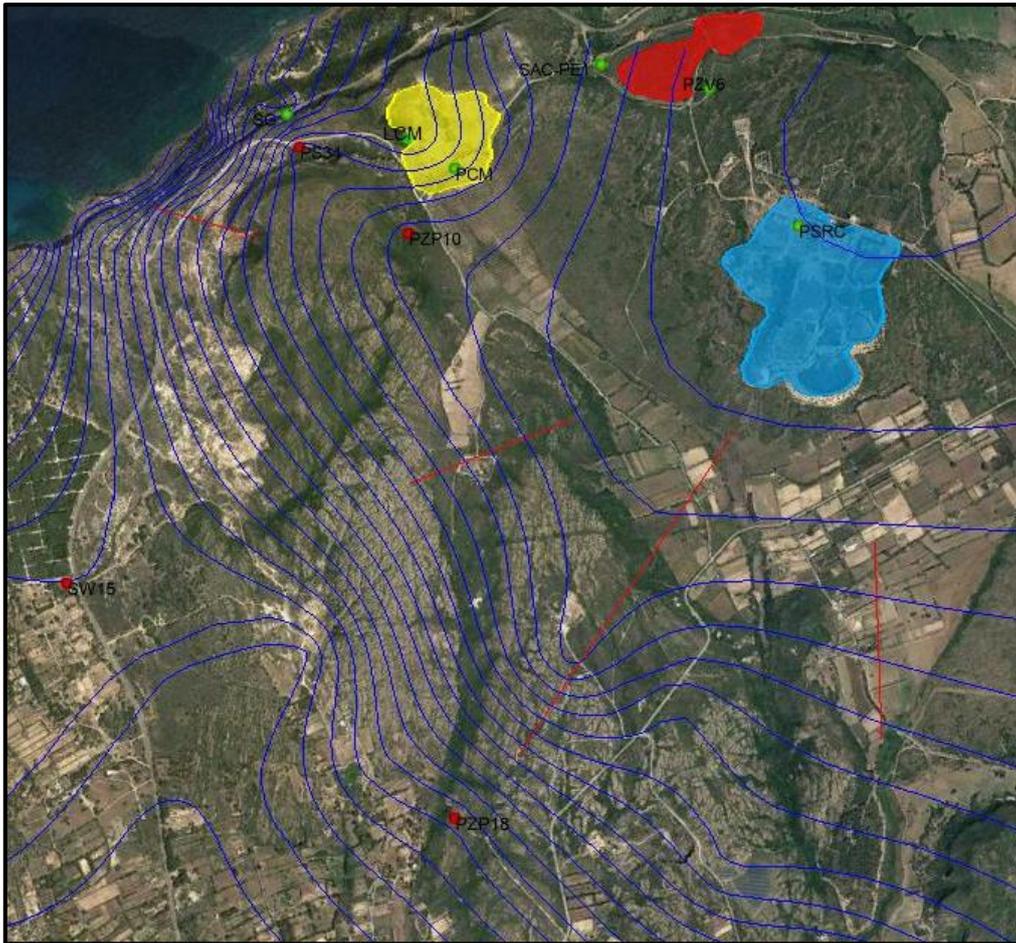


Figura 63: Zoom nella zona nord di Portoscuso

Le immagini mostrano che i potenziali centri di pericolo non sembrerebbero essere la causa della contaminazione di triclorometano. Infatti, la ricostruzione del campo di moto dell'acquifero mette in evidenza che i piezometri direttamente interessati, indicati in verde, mostrano concentrazione al di sotto del limite di  $0.15 \mu\text{g/l}$ .

I fattori che maggiormente influiscono sulla presenza di triclorometano sono la presenza di cloro inorganico e elevate concentrazioni di materia organica.

Per definire se ci fossero correlazioni con questi due fattori sono state approfondite le analisi sulle concentrazioni di cloro e sulle concentrazioni del carbonio organico.

Dall'analisi del cloro presente nei campioni e dal confronto con il cloro presente di origine meteorica si può dedurre che le concentrazioni di cloro non dipendono totalmente da quelle derivanti dall'acqua meteorica, ma sicuramente c'è un arricchimento dovuto alla vicinanza alla costa e all'influenza dello spray marino (Biddau et al., 2017).

Un possibile fattore che favorisce la presenza di materia organica nel terreno è la presenza di un orizzonte O ricco di materia organica; tuttavia questo aspetto non è stato approfondito nel presente studio. In ogni caso il valore di total organic carbon (TOC) riscontrato nei campioni non è mai stato maggiore di  $1.2 \text{ mg/l}$ .

Le analisi isotopiche, eseguite su due campioni (LPZ4 e PS34) hanno comunque evidenziato una composizione isotopica molto diversa fra i due. In accordo con quanto riportato da Hunkeler et al (2012) quella del pozzo marker (LPZ4) sembrerebbe rappresentativa di un'origine industriale del triclorometano, mentre quella del PS34 sarebbe più vicina alla composizione isotopica di triclorometano formatosi a spese della sostanza organica dei suoli.

Questo dato è molto importante poiché potrebbe indicare che la presenza di triclorometano al di fuori dell'area industriale di Portovesme, non è dovuta ad inquinamento antropico-industriale.

La causa dell'origine di triclorometano non sembrerebbe essere legata esclusivamente alla presenza di cloro. Infatti, non vi è una correlazione tra maggiori concentrazioni di cloro e presenza di triclorometano: i punti che presentano maggiori concentrazioni di cloro (SAC-PE1, PZV6, LCM), non hanno rivelato concentrazioni di triclorometano.

La causa di tali concentrazioni potrebbe essere ricercata nelle reazioni che coinvolgono la materia organica in condizioni ferroriducenti (Keppler 2000). Infatti, dall'analisi attraverso la speciazione dell'acqua, è stato rilevato che i campioni con concentrazioni di triclorometano, hanno una concentrazione maggiore di  $Fe^{3+}$ . La presenza del  $Fe^{3+}$ , sarebbe a supporto di una possibile formazione del triclorometano ad opera dell'azione ossidante del ferro sulla materia organica (Keppler 2000).

Per il futuro, sarebbe opportuno continuare a monitorare tali punti, per verificare se vi siano variazioni nelle concentrazioni di triclorometano. Inoltre, potrebbe essere opportuno svolgere uno studio sui suoli per comprendere se, la causa dell'origine del triclorometano possa essere ricercata nella presenza di materia organica.

## 9 Bibliografia

*Aelion M. C., Hoehener P., Hunkeler D. and Aravena R., (2010) Environmental Isotopes in Biodegradation and Bioremediation, CRC Press, Boca Raton;*

*Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), (1997) Toxicological Profile for Chloroform, U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry;*

*Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), (1999) Toxicological profile for chloroform. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service;*

*Agenzia regionale per la protezione dell'ambiente della Sardegna (ARPAS), (2007) Determinazione dei valori di fondo nelle matrici ambientali dell'area di Portoscuso (CI), progetto operativo;*

*Agenzia regionale per la protezione dell'ambiente della Sardegna (ARPAS), (2009) Determinazione dei valori di fondo nelle matrici ambientali dell'area di Portoscuso;*

*Arnold W. A., Bolotin J., Von Gunten U. and Hofstetter T. B., (2008) Evaluation of functional groups responsible for chloroform formation during water chlorination using compound specific isotope analysis. Environ. Sci. Technol. 42, 7778–7785;*

*Asplund G., Christiansen J. V. and Grimvall A., (1993) A chloroperoxidase-like catalyst in soil – detection and characterization of some properties. Soil Biol. Biochem. 25, 41–46;*

*Assorgia A., Cincotti F., Fadda A., Gimeno D., Morra V., Ottelli L., Secchi F.A., (1992) Il complesso comendatico miocenico dell'entroterra sulcitano, caratteri geologici, vulcanologi e petrochimici;*

*Barca S., Palmerini V., (1973) Contributo alla conoscenza degli ambienti di sedimentazione relativi alla formazione del Cixerri, (Sardegna sud-occidentale), Bollettino della Societa sarda di Scienze Naturali", 12, 13-50;*

*Bergamaschi B. A., Fram M. S., Fujii R., Aiken G. R., Kendall C. and Silva S. R., (2001) Recent progress on using the delta C-13 composition of trihalomethanes formed during chlorination to understand their provenance within the organic matter pool. Abstr. Pap. Am. Chem. Soc. 222, 12-GEOC.;*

*Bergamaschi B. A., Fram M. S., Kendall C., Silva S. R., Aiken G. R. and Fujii R., (1999) Carbon isotopic constraints on the contribution of plant material to the natural precursors of trihalomethanes. Org. Geochem. 30, 835–842;*

*Biancardi G., Mantelli F., Signorini R., Calà P., Martines C., Lucarotti S., Scarselli A., (2009) Fonti naturali di cloroformio nelle acque, Il Bollettino 60°;*

*Biddau R, Cidu R., Lorrain M., Mulas M.G., (2017) Assessing background values of chloride, sulfate and fluoride in groundwater: A geochemical-statistical approach at a regional scale, Journal of Geochemical Exploration;*

*Breider F. (2013) Investigating the origin of chloroform in soils and groundwater using carbon and chlorine stable isotopes analysis. PhD thesis presented to the Faculty of Sciences of the University of Neuchâtel*

Breider F., Hunkeler D., (2014) Mechanistic insights into the formation of chloroform from natural organic matter using stable carbon isotope analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 125 (2014) 85–95;

Carbosulcis, (1994) *Il bacino carbonifero del Sulcis. Geologia, idrogeologia, miniere*;

Cau N., (2016) *Approccio metodologico per lo studio degli acquiferi fessurati applicato al caso studio dell'acquifero vulcanico di Portoscuso (Sardegna sud-occidentale). Tesi di laurea, Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche, Università di Cagliari*;

Cherchi A., Da Pelo S., Ibba A., Mana D., Buosi C., Floris N., (2009), *Benthic foraminifera response and geochemical characterization of the coastal environment surrounding the polluted industrial area of Portovesme (South-Western Sardinia, Italy), Marine Pollution Bulletin* 59, 281-296;

Cidu, (2014) "Appunti al corso di IDROGEOCHIMICA"

Climate-data.org: <https://en.climate-data.org/region/390/>

Comune di Portoscuso, (2009) *Piano della Caratterizzazione Strade Waeltz*;

Craig, H., (1961) *Isotopic variations in meteoric waters. Science* 133, 1702–1703;

Crisuolo R.A., (2013) *Circolazione idrica negli ammassi lapidei fratturati: modelli concettuali e applicazioni, Università degli studi di Napoli "Federico II"*;

Deborde M. and von Gunten U., (2008) *Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment – kinetics and mechanisms: a critical review. Water Res.* 42, 13–51;

Frank H, & Frank W., (1990) *Concentration of airborne C1- and C 2-halocarbons in forest areas in the West Germany: results of three campaigns in 1986, 1987 and 1988. Atmos. Environ.* 24: 1735–1739;

Gat, J.R., Carmi, H., (1970) *Evolution of the isotopic composition of atmospheric waters in the Mediterranean sea area. J. Geophys. Res.* 75, 3039–3040;

Geoportale <http://www.sardegnageoportale.it/index.html>

Giustini F., Brillia M., Patera A., (2016) *Mapping oxygen stable isotopes of precipitation in Italy, Journal of Hydrology: Regional Studies* 8, 162–181;

Gribble G. W., (2003) *The diversity of naturally produced organohalogenes Chemosphere* 52 289–297;

Hoekstra, E.J., Verhagen, F.J.M., Field, J.A., Leer, E.W.B., Brinkman, U.A.Th., (1998) *Natural production of chloroform by fungi. Phytochemistry* 49, 91–97;

Huber, S.G., Kotte, K., Scholer, H.F., Williams, J., (2009) *Natural Abiotic Formation of Trihalomethanes in Soil: Results from Laboratory Studies and Field Samples. Environmental Science & Technology* 43, 4934-4939;

Hunkeler D., Laier T., Breider F., Stig O., (2012) *Demonstrating a Natural Origin of Chloroform in Groundwater Using Stable Carbon Isotopes*;

ISPRA (2009) Piano della Caratterizzazione delle Aree esterne al Polo Industriale di Portovesme, Come di Portoscuso (CL), Sito di Interesse Nazionale Sulcis Iglesiente Guspinese, Risultati delle attività di investigazione ed Analisi di rischio. Relazione finale. Comune di Portoscuso;

ISPRA (2012) Progetto CARG, Carta Geologica D'Italia Foglio 556. Regione Autonoma della Sardegna;

ISPRA (2015) Progetto CARG, Carta Geologica D'Italia Foglio 555. Regione Autonoma della Sardegna;

ISPRA (2017) Linee guida recanti la procedura da seguire per il calcolo dei valori di fondo per i corpi idrici sotterranei (DM 6 luglio 2006);

Ivahnenko T., Barbash J.E., (2004) Chloroform in the Hydrologic System Sources, Transport, Fate, Occurrence, and Effects on Human Health and Aquatic Organisms. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, Scientific Investigations Report 2004-5137, 34 pp.;

Johansson E., Sandén P., Öberg G., (2003) Organic chlorine in deciduous and coniferous forest soils in southern sweden, Soil Science Vol. 168, No. 5;

Keppler F., Eiden R., Niedan V.W., Pracht J., Schöler H.F., (2000) Halocarbons produced by natural oxidation processes during degradation of organic matter. Nature (London) 403: 298–301;

Laturnus F., Haselmann K. F., Borch T. and Gron C., (2002) Terrestrial natural sources of trichloromethane (chloroform, CHCl<sub>3</sub> – an overview. Biogeochemistry 60, 121–139;

Laturnus F., Lauritsen F. R. and Gron C., (2000) Chloroform in a pristine aquifer system: toward an evidence of biogenic origin. Water Resour. Res. 36, 2999–3009;

Lin L., Lin H. Xu Y., (2014) Characterisation of fracture network and groundwater preferential flow path in the Table Mountain Group (TMG) sandstones, South Africa;

Massoli-Novelli R., Palmerini V., (1970) "Studio mineralogico e sedimentologico di alcune litofacies sedimentarie delle zone di Sarroch-Pula e del Cixerri (Sardegna Sud-Occidentale) Rendiconti del Seminario della Facoltà di Scienze della Università di Cagliari", vol. 40, 3-4, 426 451;

Mongelli G., Monni S., Oggiano G., Paternoster M., Sinisi R., (2013) Tracing groundwater salinization processes in coastal aquifers: a hydrogeochemical and isotopic approach in the Na-Cl brackish waters of northwestern Sardinia, Italy, Hydrol. Earth Syst. Sci., 17, 2917–2928, 2013;

Morra V., Secchi F.A., Assorgia A., (1994) Petrogenetic significance of peralkaline rocks from Cenozoic calc-alkaline volcanism from SW Sardinia, Italy;

Murru M., Salvadori A., (1987) Ricerche stratigrafiche sul bacino paleogenico del Sulcis (Sardegna sud-occidentale). Geologica Romana, 26, 149-165.

Nordstrom D.K., (1977) Thermochemical redox equilibria of Zobell's solution. Geochim. Cosmochim. Acta, 41, 1835-1841;

Ortiz-Bermudez P., Hirth K. C., Srebotnik E. and Hammel K. E., (2007) Chlorination of lignin by ubiquitous fungi has a likely role in global organochlorine production. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 104, 3895–3900;

Otelli L., (2002) *Studio situazione attuale della falda idrica nel sottosuolo dello stabilimento dell'Eurallumina S.p.A. di Portovesme. Report Eurallumina;*

Pecorini G., Pomesano Cherchi A., (1969) "Ricerche geologiche e biostratigrafiche sul Campidano meridionale", (Sardegna). *Mem. Soc. geol. It.*, 8, 422-450;

Piper, A.M., (1953) *A graphic procedure in geochemical interpretation of water analysis. In: USGS Groundwater Note. vol. 12. pp. 63 (USA);*

Regione Autonoma della Sardegna, (2010) *Caratterizzazione, obiettivi e monitoraggio dei corpi idrici sotterranei della Sardegna, Allegato n. 1 alla Delib.G.R. del dicembre 2010;*

Rhew, R.C., Miller, B.R., Weiss, R.F., (2000) *Natural methyl bromide and methyl chloride emissions from coastal salt marshes. Nature 403, 292–295;*

Saras Ricerche, (2006) *Integrazione al Piano di Caratterizzazione DM 471/99. Stabilimento di Portovesme. Report Eurallumina;*

SIMAM, (2012) "Impianto mobile modulare per il trattamento delle acque di falda. Bacino dei Fanghi Rossi Eurallumina S.p.A. Località Sa Foxi - Comune di Portoscuso;

Tronci M., (2016) *Approccio metodologico per lo studio degli acquiferi fessurati applicato al caso studio dell'acquifero vulcanico di Portoscuso nell'area di M.te Cirfini-P.ta Maiorchina (Sardegna sud-occidentale). Tesi di laurea, Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche, Università di Cagliari;*

U.S. EPA. (1998) *National primary drinking water regulations: disinfectants and disinfection byproducts. Notice of data availability; proposed rule. 40 CFR Parts 141-142:15674-15692. March 31, 1998;*

US Environmental Protection Agency, (2002) *Toxicological review of chloroform (CAS No. 67-66-3). In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS) U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC, EPA/635/R-01/001;*

World Health Organization, (2011) *Guidelines for drinking-water quality 4th edition, [http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/44584/1/9789241548151\\_eng.pdf](http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/44584/1/9789241548151_eng.pdf) ultima consultazione 28/02/2018;*

## Ringraziamenti

Si ringrazia per la collaborazione il Comune di Portoscuso e il Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche dell'Università degli Studi di Cagliari per i dati non pubblicati messi a disposizione e per il supporto finanziario e logistico. Si ringrazia la Società Aqa s.r.l. per le attrezzature messe a disposizione durante le attività di campionamento, in particolare Marco Pilia per l'aiuto. Si ringrazia ARPA Sardegna per la collaborazione durante le attività di campionamento e la Carbosulcis per l'accesso al pozzo minerario.

Si ringrazia l'Università degli Studi di Cagliari per la disponibilità mostrata. Un grandissimo ringraziamento va a Cristina Buttau, Francesca Podda, Salvatore Vacca, Riccardo Biddau per il costante supporto, per la loro pazienza e per il loro preziosissimo aiuto. Si ringraziano Giorgio Ghiglieri e Antonio Funedda per la collaborazione.

Si ringrazia Professor Gargini per aver accettato questo progetto di tesi in Sardegna e per la presenza nonostante la distanza. Si ringrazia Maria Filippini per l'aiuto.

Un ringraziamento speciale va alla Professoressa Da pelo, semplicemente un grazie per ogni suo minuto di tempo, anche di domenica, dedicato a questo lavoro. Un grazie per il supporto, per la meravigliosa accoglienza e per la sua costante energia positiva.

Un ringraziamento va sicuramente a mia Mamma e mio Babbo, per esserci sempre e per il loro sostegno anche e soprattutto quando non dimostro di apprezzarlo.

Un grazie a Richi perché nonostante la distanza è come se fosse sempre vicino.

Un grazie a Michi, semplicemente per la persona speciale che sei, per la pazienza, la comprensione e per esserci sempre.

Un grazie a tutti i miei amici, a quelli vicini e a quelli lontani, e soprattutto a quelli che nonostante la distanza è come se fossero sempre presenti.

Un grazie alle mie Belle Rischiose, compagne di studio e di esami, di aperitivi e di chiacchiere. L'unione dei nostri diversi "dialetti", delle nostre bellissime terre e dei nostri modi di dire strani, ha creato un gruppo forte, speciale che spero duri anche dopo questa esperienza nella bellissima Bologna.

Infine un grazie speciale a Chiari per essere stata mia collega di studi e di ansie, per essere stata mia coinquilina di ordine e di cucina, per essere stata mia compagna di avventure, di paure e di gioie, per aver condiviso con me anche questo giorno, ma soprattutto per essere in qualunque momento, sempre, un'Amica.