

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

Caratterizzazione geochimica dei sedimenti
nel sito Caretti di Ferrara

Candidato:
Concetta Mucciacito

Relatore:
Prof. Enrico Dinelli

Sessione Dicembre 2014
Anno Accademico 2013-2014

INDICE

INTRODUZIONE	4
CAPITOLO 1 - INQUADRAMENTO	6
1.1 Inquadramento geografico-geomorfologico	6
1.2 Inquadramento geologico	7
1.2.1 Inquadramento regionale	7
1.2.2 Inquadramento geologico Ferrara	12
1.3 Inquadramento idrogeologico	15
1.3.1 Inquadramento idrogeologico del sito Caretti	19
1.4 Inquadramento geochimico	21
1.4.1 Caratteristiche geochimiche dei sedimenti	21
CAPITOLO 2 - I SEDIMENTI	25
2.1 Importanza della caratterizzazione del sedimento	25
2.2 I metalli nei sedimenti	26
CAPITOLO 3 - MATERIALI E METODI	32
3.1 Campionamento di sedimenti	32
3.2 Trattamento e analisi chimiche dei campioni	34
3.3 Determinazione delle sostanze volatili	36
3.4 Campionamento della acque	37
3.5 Trattamento e elaborazione dei dati	39
CAPITOLO 4 - RISULTATI E DISCUSSIONE	41
4.1 Sedimenti	41
4.2 Acque	50
4.3 Provenienza dei sedimenti	53
4.4 Caratterizzazione dei sedimenti e delle acque sulla base di elaborazioni statistiche	58
CONCLUSIONI	73
BIBLIOGRAFIA	75

INTRODUZIONE

I sedimenti rappresentano un elemento importante per comprendere i processi e le dinamiche che hanno portato all'evoluzione di corsi d'acqua e bacini. In particolare, la composizione del sedimento fornisce importanti informazioni per la definizione dell'evoluzione paleogeografica dell'area esaminata e consente di identificare i cambiamenti nelle condizioni ambientali, inclusi cambiamenti climatici o interventi antropici. I sedimenti rappresentano un naturale serbatoio per le acque sotterranee avendo proprietà idrauliche che permettono di immagazzinare acqua e ne consentono lo spostamento sia in senso verticale che orizzontale. Tempi lunghi di contatto tra acqua e minerali e rapporto acqua/roccia basso possono favorire evoluzioni del chimismo ed eventualmente reazioni di precipitazione di nuove fasi. Alcune componenti del sedimento (minerali argillosi, ossidi ed idrossidi secondari, materia organica) hanno proprietà particolari e possono interagire significativamente, attraverso reazioni di adsorbimento o assorbimento con eventuali contaminanti presenti. Possono quindi rappresentare un serbatoio anche per contaminanti che possono eventualmente essere rilasciati qualora si verificassero cambiamenti nelle condizioni ambientali.

Il sito oggetto di studio del presente lavoro di tesi è situato nell'area urbanizzata di Via Caretti, appartenente al "Quadrante Est" del comune di Ferrara. L'area, situata a est del centro storico, è interessata da un caso di forte contaminazione da parte di due discariche municipali, attive negli anni '60-'70, non controllate e utilizzate come smaltimento di rifiuti solidi urbani ma anche di attività industriali. (Gargini et al,2010). Studi effettuati nell'ambito del servizio Ambiente del Comune di Ferrara e dall' Università di Ferrara indicano una forte contaminazione degli acquiferi superficiali (sia liberi che confinati) presenti in maniera discontinua nell'area esaminata. Questi ultimi sono interessati dalla migrazione di due plume, costituiti perlopiù da cloruro di vinile (VC) con un'estensione indagata di 500m dalla sorgente (Gargini et al, 2010).

Nell'ambito di questo studio sono state effettuate analisi per la caratterizzazione geochimica di 57 campioni di sedimenti prelevati nel sito Caretti a diverse profondità al fine di definirne la composizione, e individuare l'origine e la provenienza.

La composizione geochimica dei sedimenti è stata posta in relazione con l'idrochimica di alcuni campioni di acque prelevate nel medesimo sito, con lo scopo di effettuare

valutazioni sullo stato qualitativo delle acque e sull'eventuale evoluzione del chimismo conseguente all'interazione acqua-sedimento.

CAPITOLO 1 - INQUADRAMENTO

1.1 Inquadramento geografico-geomorfologico

La città di Ferrara, con estensione areale di 404,32 km², è situata al margine nord orientale della Pianura Padana sulla destra idrografica del fiume Po (Fig.1.1).

Essa confina a nord con i comuni della provincia di Rovigo, a est con i comuni di Ro Ferrarese, Copparo, Formignana, Tresigallo, Ostellato, Masi Torello, Voghiera e Argenta, a sud con la provincia di Bologna e infine a ovest con i comuni di Bondeno, Vigarano Mainarda e Poggio Renatico. Il territorio provinciale copre una superficie di 2.635,12 km², comprende 24 comuni e registra la presenza di 352.639 abitanti, mentre nella sola città di Ferrara sono presenti 133.423 abitanti.

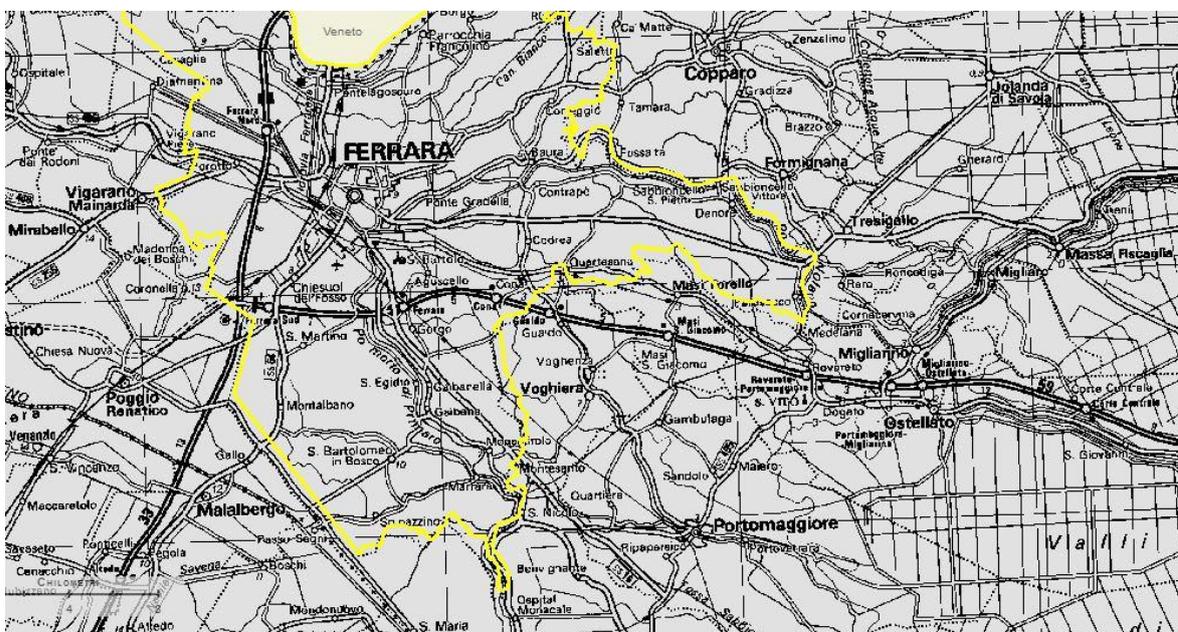


Figura 1.1 - Inquadramento geografico del Comune di Ferrara (da carta CTR250000). In giallo sono segnati i confini comunali.

L'intero territorio è caratterizzato da un complesso sistema idrografico frutto di interventi di bonifica avvenuti nel corso dei secoli e che hanno portato alla variazione dei corsi dei fiumi. I confini settentrionali e meridionali del territorio comunale di Ferrara seguono il tracciato degli alvei fluviali del Po attuale, del Po di Volano e del Po di Primaro. Il Po attuale scorre da ovest verso est e segna il confine tra la provincia ferrarese e quella di Rovigo. Esso si è sviluppato a partire dal 1152, quando, a seguito della cosiddetta "rotta di Ficarolo", una enorme porzione dell'apparato deltizio padano fu abbandonata facendo sì che il fiume Po spostasse il suo corso verso nord a creare il delta moderno.

Una volta privato di apporti sedimentari il lobo deltizio, di cui il Po di Primaro era il canale distributore, venne progressivamente sommerso dalle acque marine. A seguito di interventi di bonifica l'intero apparato deltizio è stato riportato alla luce e si estende oggi per una superficie di 2000 km² nella provincia ferrarese dove costituisce un paleodelta incorporato nel sistema costiero.

Il Po di Volano segue il paleo alveo del Po, antecedente alla rotta di Ficarolo. Il canale si diparte dal fiume Po nei pressi della località di Stellata di Bondeno (a nord-ovest di Ferrara). La presenza dei corsi d'acqua assume un'importanza rilevante anche per quanto riguarda l'altimetria. Dai dati forniti dalla "carta altimetrica della provincia di Ferrara" si rileva che i valori altimetrici nel comune di Ferrara sono piuttosto diversificati. Si evince che, pur avendo Ferrara una quota media di 7 m s.l.m., si registrano nel territorio comunale ad ovest del Po di Primaro quote con valori minimi di 6 m s.l.m. fino a valori massimi di 12 m s.l.m. mentre, a est del fiume si rilevano quote massime di 4 m s.l.m. fino a 0 m s.l.m.

Dal punto di vista geomorfologico le zone più elevate sono quelle che si trovano in corrispondenza dei Po di Volano e di Primaro e dei rispettivi paleoalvei mentre le zone più depresse si trovano in aree più distanti dal corso dei fiumi e si possono ricondurre a ambienti di palude e lagune, oggetto di bonifiche.

Nel dettaglio, il sito di via Caretti, oggetto di questo studio, è situato immediatamente a est del centro storico di Ferrara a circa 7 km a sud del fiume Po. L'area, denominata Quadrante est, ha quote altimetriche basse, di circa 3 m s.l.m.

1.2 Inquadramento geologico

1.2.1 Inquadramento regionale

La Pianura Padana è la più grande area pianeggiante del territorio italiano. Con estensione areale di 38110 km², si estende dal Piemonte fino al litorale dell'alto Adriatico ed è delimitata a nord e a ovest dalle Alpi e a sud dalla catena degli Appennini. La Pianura è attraversata, nel suo asse centrale, dal fiume Po che si origina in Piemonte e sfocia nel Mar Adriatico percorrendo circa 600 km in direzione est (Bosellini 2005).

La Pianura Padana è l'espressione superficiale del Bacino Padano, quest'ultimo costituisce il riempimento del bacino di avanfossa compreso tra la catena alpina a nord e gli Appennini a sud e sviluppatasi a partire dal Pliocene medio-superiore. La formazione del

bacino Padano e la sua conseguente evoluzione, sono da ricondurre a due fattori, uno di tipo geologico, legato alla collisione dei due blocchi continentali che hanno portato alla formazione dei due orogeni, l'altro di tipo climatico, legato alle variazioni eustatiche dovute alle glaciazioni (Bondesan et al, 2001).

L'interpretazione di linee sismiche eseguite nell'ambito di studi per ricerche di idrocarburi, ha evidenziato la presenza di deformazioni nei terreni che costituiscono il substrato del bacino. Esso coincide, infatti, nella porzione meridionale, con il substrato appenninico, caratterizzato da sistemi di pieghe e thrust nord-vergenti strutturati in una serie di archi che prendono il nome di Dorsale Ferrarese (Fig. 1.2).

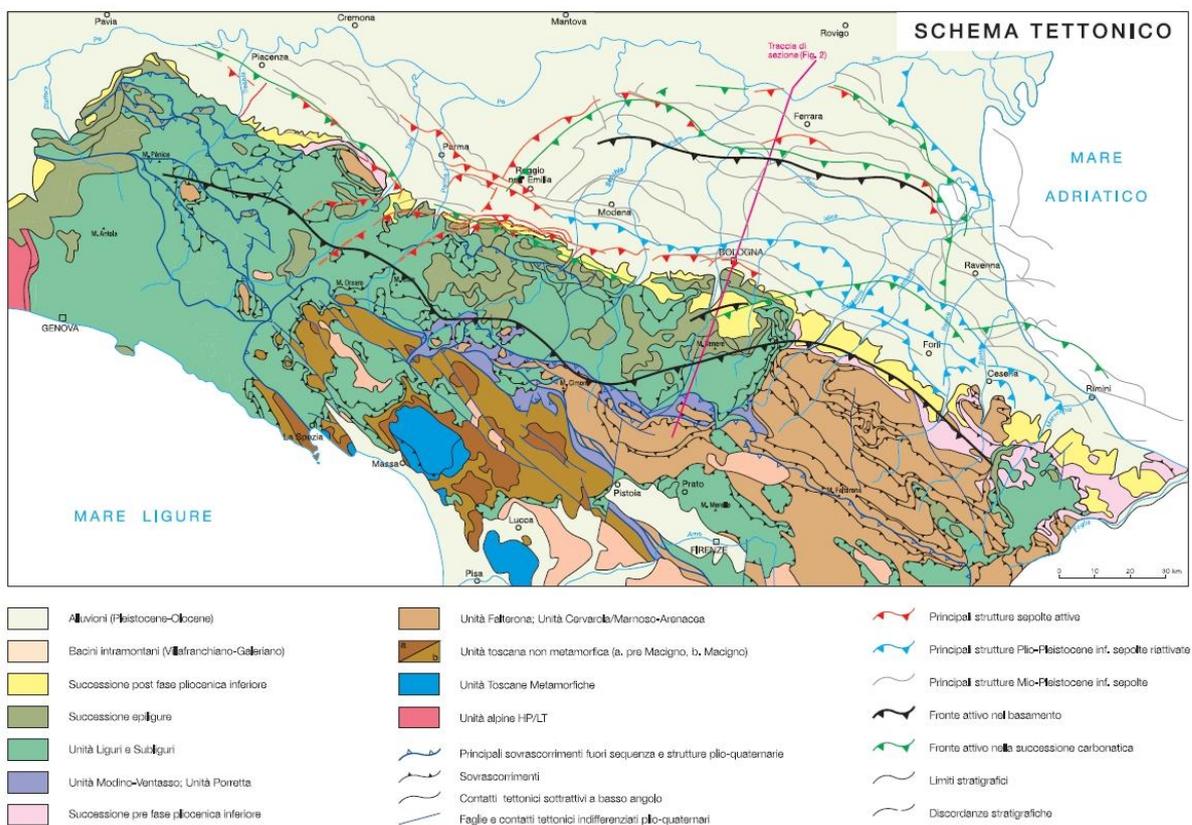


Figura 1.2 - Schema tettonico della Regione Emilia Romagna.

L'intero fronte appenninico è sepolto da qualche centinaio di metri di sedimenti, separati tra loro da superfici di discontinuità. Ogni superficie di discontinuità è indicativa di diverse fasi di strutturazione dell'edificio appenninico a opera di spinte tettoniche. Il grado di deformazione diminuisce man mano che i depositi diventano più recenti (Amorosi et al, 2009).

Per quanto riguarda il settore settentrionale della Pianura esso presenta un sistema di

pieghe e scorrimenti sud-vergenti legati alle strutture tettoniche delle Prealpi Lombarde (Bosellini, 2005).

Il bacino Padano delimitato dalle Alpi a nord e dagli Appennini a sud, registra l'inizio della sedimentazione in ambiente alluvionale a partire dal Pleistocene medio. Nel corso del Pliocene l'area, occupata dalla Pianura Padana, formava un'ampia insenatura marina le cui coste bordavano i rilievi della catena Alpina e della catena Appenninica e la sedimentazione all'interno avveniva in ambiente profondo. Nel Quaternario, il riempimento del bacino Padano fece sì che l'area emiliano-romagnola passasse ad un ambiente marino di piattaforma via via meno profondo. In questo periodo avviene la deposizione di una nuova successione di sedimenti nota come "ciclo Qm" ovvero Quaternario Marino (Ricci Lucchi et al, 1982).

Alla base di questo ciclo si riconosce una spessa unità argillosa, conosciuta come "Argille Azzurre" visibile a ridosso del margine dell'Appennino emiliano-romagnolo. La parte sommitale del ciclo Qm è costituita da depositi sabbiosi di età Pleistocenica inferiore che rappresentano l'ultima testimonianza di sedimentazione in ambiente marino. Si tratta di depositi di spiaggia conosciuti come "Sabbie di Imola" o anche Sabbie Gialle che si depositano fino al centro della pianura grazie all'abbondante apporto sedimentario. A partire dal Pleistocene medio la sedimentazione nell'area padana ha luogo in ambiente continentale generando l'attuale pianura alluvionale. Questo ciclo sedimentario viene definito ciclo Qc ovvero Quaternario continentale dominato da processi di tipo alluvionale. Un fattore determinante nell'evoluzione della Pianura è rappresentato dalle variazioni climatiche poste in relazione diretta con le fasi di sedimentazione. In particolare, durante il Pleistocene, il mare invadeva l'area padana secondo un fenomeno di trasgressione per poi ritirarsi per lunghi periodi, detti di regressione; queste continue oscillazioni sono alla base dell'alternanza di depositi alluvionali e marini. Le sequenze sedimentarie dette "sequenze trasgressivo-regressive" sono delimitate da superfici di trasgressione che testimoniano il momento esatto in cui all'interno del bacino si registra sollevamento del livello del mare. Queste variazioni eustatiche sono in diretta relazione con le fasi glaciali del Quaternario, in particolare durante le fasi glaciali si registrava un abbassamento del livello del mare dovuto al fatto che le acque degli oceani venivano intrappolate nei ghiacci. Al contrario durante le fasi interglaciali si registrava un sollevamento del livello del mare e un apporto di sedimenti di ambiente litorale e marino (Bondesan, 2001).

L'alternanza di depositi e la presenza di superfici di discontinuità creano una vera e propria sequenza deposizionale che permette di ricostruire con esattezza la stratigrafia del sottosuolo della Pianura Padana. Si distinguono tre cicli deposizionali: uno superiore, Quaternario continentale Qc, uno intermedio, Quaternario marino Qm, e infine uno inferiore, Pliocene (Fig. 1.3).

La superficie di discontinuità tra il Quaternario marino e il Quaternario continentale (Ricci Lucchi et al, 1982) è stata individuata dalla Regione Emilia-Romagna (Regione Emilia-Romagna e ENI-AGIP, 1998) in corrispondenza del limite tra il Supersistema Quaternario marino e il Supersistema Emiliano-Romagnolo. Quest'ultimo viene ulteriormente suddiviso in Sintema Emiliano-Romagnolo inferiore e superiore. Il Supersistema Emiliano-Romagnolo comprende i depositi quaternari di origine continentale affioranti al margine appenninico e i sedimenti correlati sviluppatasi nel sottosuolo della pianura (Amorosi et al, 2002).

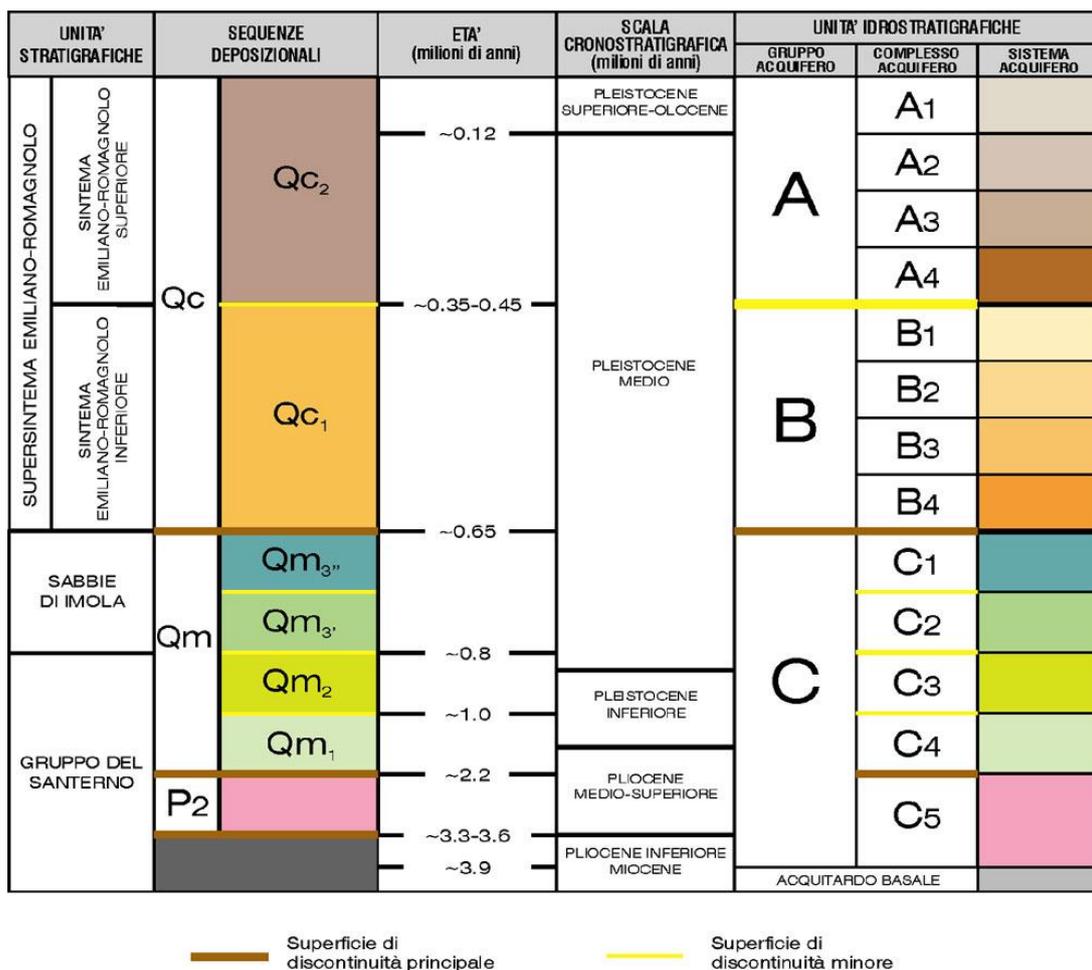


Figura 1.3 - Schema stratigrafico dei depositi plio-quaternari del sottosuolo padano (RER & ENI-AGIP, 1998; Amorosi et al,1999).

Alla scala macroscopica si riconoscono nella Pianura Padana tre diversi contesti geologici e geomorfologici (Fig. 1.4). Il primo è rappresentato da una fascia di conoidi e terrazzi alluvionali che si estende lungo un settore stretto parallelamente alla catena Appenninica. Ad esso sono associati sedimenti piuttosto grossolani che vanno a formare strutture a ventaglio allo sbocco dei torrenti appenninici nella pianura. Più a nord, si sviluppa la pianura alluvionale propriamente detta compresa tra la fascia dei conoidi e i depositi deltizi del Po. In quest'area si trovano sedimenti grossolani di canale fluviale o di argine e sedimenti più fini di piana inondabile. Da ultimo si riconosce un terzo ambiente geologico costituito dal ramo del Po e dal suo lobo deltizio. I sedimenti appartenenti a questo ambiente si estendono fino al litorale e si distinguono in sedimenti grossolani di canale e di argine degli attuali corsi d'acqua e sedimenti più fini di palude salmastra. Nella porzione più orientale della Pianura si riconoscono dei cordoni litorali sabbiosi orientati in direzione nord-sud che testimoniano la presenza delle antiche linee di costa.

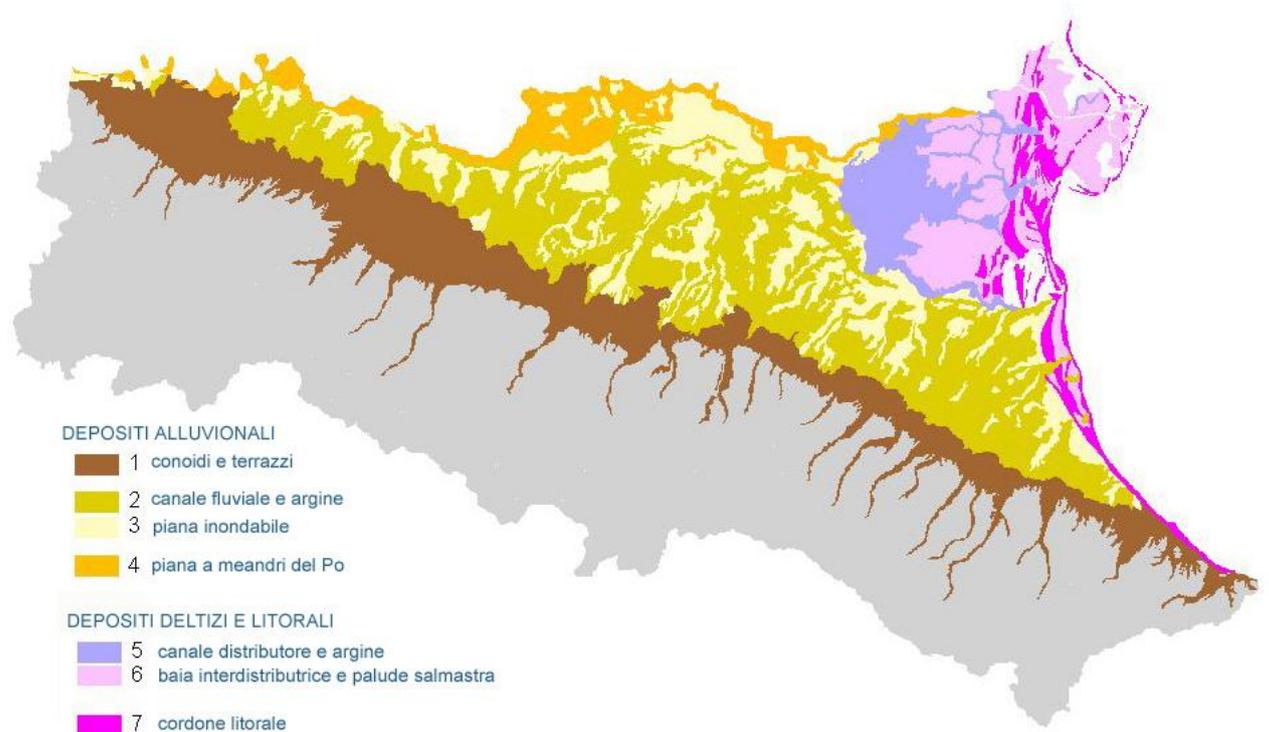


Figura 1.4 Estratto della Carta geologica della Pianura Padana in scala 1:250000 (Servizio Geologico Sismico e dei Suoli_Regione Emilia_Romagna)

1.2.2 Inquadramento geologico Ferrara

La città di Ferrara si trova in un contesto geologico di passaggio. In particolare all'interno del suo territorio è riconoscibile il contatto tra i sedimenti di fiumi appenninici, rappresentati dal fiume Reno, e i sedimenti associati alla piana alluvionale e deltizia del Po. Si riconoscono all'interno del territorio comunale Ferrarese tre distinti ambienti geologici (Fig. 1.5).

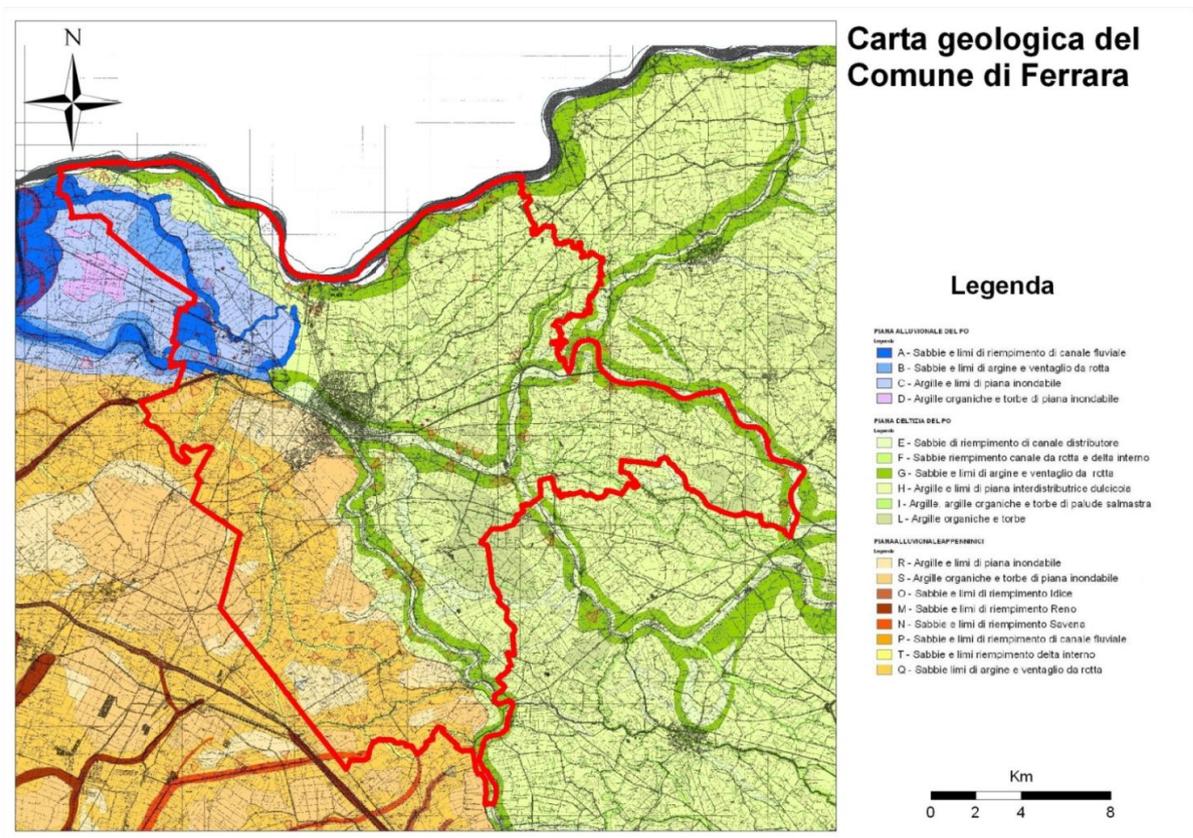


Figura 1.5 - Carta geologica del Comune di Ferrara (Stefani et al, 2005).

Nel settore sud-occidentale del comune si trova la "*Piana alluvionale dei fiumi appenninici*", al suo interno si possono distinguere diverse facies deposizionali: la prima caratterizzata da sabbie e limi è detta di "Delta Interno" e si estende in una sottile fascia e percorre il paleo alveo del Reno in direzione sud. La seconda facies è rappresentata da sedimenti sabbiosi e limosi che si estendono in fasce più ampie. Essa viene individuata con il nome di "Argine e ventaglio di rotta".

Infine l'ultima facies deposizionale è detta di "Piana Inondabile" ed è costituita da argille e limi deposti in zone distali dagli assi fluviali nella zona più occidentale della città, interessata da interventi di bonifiche. Nelle aree più depresse del dominio appenninico si rinvengono argille organiche e torbe; si tratta delle aree paludose in cui terminavano i fiumi. Il secondo ambiente geologico riconoscibile nel settore nord-occidentale di Ferrara è detto "*Piana alluvionale del Po*". Si distinguono al suo interno le facies deposizionali di "Canale Fluviale", caratterizzato da sedimenti sabbiosi presenti negli antichi alvei del Po di Ferrara, la facies di "Argine e ventaglio di rotta" costituita anch'essa da sedimenti sabbiosi e limosi che si ritrovano generalmente in corrispondenza di argini naturali e ventagli di rotta e la facies di "Piana Inondabile" con sedimenti limosi e argillosi di ambienti depressi. La maggior parte del territorio comunale è occupato da un terzo ambiente definito "*Piana deltizia del Po*" che si estende nella parte centro-orientale della città in direzione nord. Si distinguono all'interno cinque facies deposizionali: di "Canale distributore" caratterizzati da sabbie medie e fini che costituiscono i paleoalvei dei fiumi principali; depositi di "canale da rotta e delta interno": sedimenti distribuiti lungo lingue sabbiose indicatori dei rami distributori del paleo delta; sedimenti sabbiosi e limosi distribuiti parallelamente ai corsi d'acqua principali o ai canali di rotta di delta, riconducibili a depositi di "Argine e ventaglio da rotta". Si riconoscono, inoltre, sedimenti argilloso-limosi, distanti dai maggiori assi di deflusso e che costituiscono le aree più depresse del territorio, questi sono riconducibili alla facies deposizionale di "Piana interdistributrice dulcicola". Solamente in aree particolarmente depresse si trovano argille organiche o torbe. La Piana deltizia del Po rappresenta sicuramente l'ambiente predominante nell'area del territorio Ferrarese.

Il sito Caretti, oggetto di questo studio, rientra nell'area a ridosso tra la Piana interdistributrice dulcicola e la zona dei depositi di argine.

L'elaborazione di un modello geologico dell'area di Via Caretti ha richiesto l'intervento di numerose metodologie di studio volte a creare un quadro completo di conoscenze del sito. La ricostruzione del sottosuolo e il profilo stratigrafico sono stati il frutto di sondaggi effettuati nell'area, di analisi di linee sismiche e infine su dati geognostici pregressi (Gargini et al, 2010).

I primi cento metri del sottosuolo sono perlopiù dominati da sedimenti di piana alluvionale e deltizia; la loro deposizione è riconducibile alle fluttuazioni eustatiche delle fasi glaciali e interglaciali. Nell'area di Via Caretti si riconoscono nei primi metri di sottosuolo, corpi lenticolari di limi e sabbie legati ad un ambiente di canale fluviale o di ventagli di rotta.

Questi corpi lenticolari sono inglobati in limi sabbiosi e sedimenti di piana inondabile. Dal profilo stratigrafico riportato (Fig. 1.6) si nota la presenza, a circa 13 m di profondità, di un massiccio corpo sabbioso, spesso circa 40 metri appartenente a facies di canale fluviale. Una ulteriore elaborazione di un profilo stratigrafico evidenzia che all'interno del corpo sabbioso si riconosce uno strato di qualche metro di argilla limosa (Gargini et al, 2011). Quest'ultimo crea una evidente discontinuità dovuta probabilmente a motivi paleogeografici. Il corpo sabbioso profondo, attribuito al Wurmiano perchè al suo interno si riconoscono i caratteri stabili del periodo glaciale del Wurm, si chiude 9km verso sud della città di Ferrara (Molinari et al, 2007).

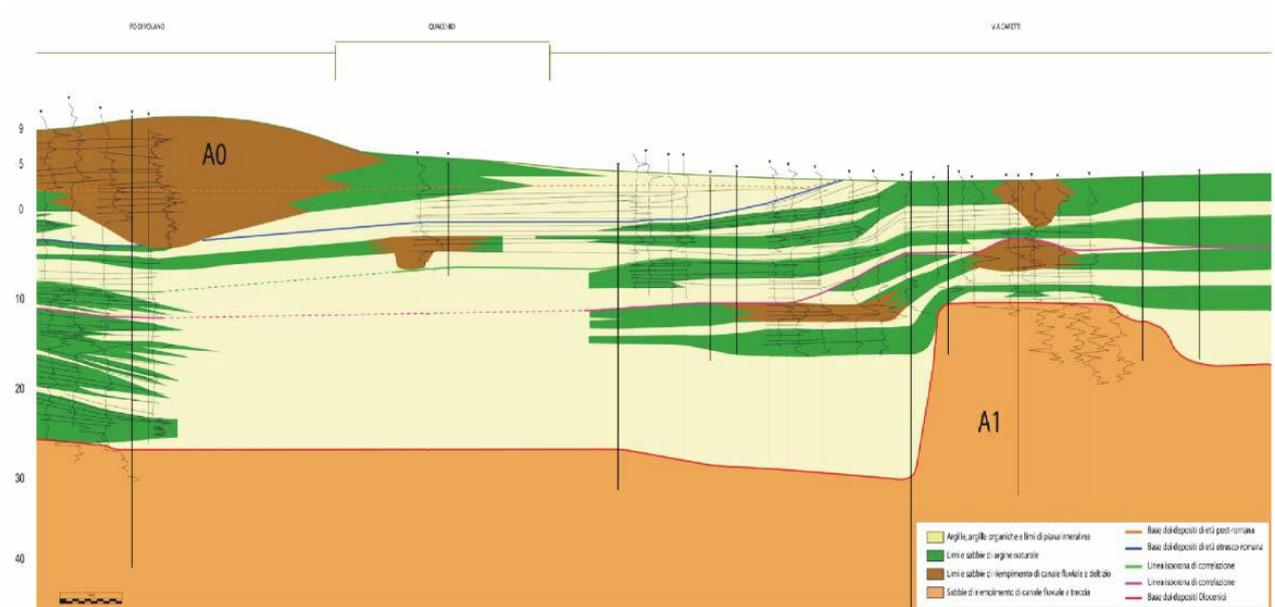


Figura 1.6 - Profilo delle successioni stratigrafiche tarδοquaternarie a est del centro storico di Ferrara. Il profilo va dal Po di Volano all'area di Via Caretti. (Gargini et al, 2010)

1.3 Inquadramento idrogeologico

Vista l'estensione, la densità di popolazione, la necessità di garantire risorse idriche, sono state avviate ricerche per definire il quadro d'insieme della distribuzione degli acquiferi all'interno della successione alluvionale tardo-pleistocenica e di valutare le caratteristiche delle riserve idriche sotterranee (Regione Emilia-Romagna e ENI-AGIP, 1998).

Studi di tipo stratigrafico hanno fornito una ricostruzione realistica dell'architettura del bacino Plio-Quaternario e hanno permesso di identificare al suo interno diverse sequenze deposizionali definite Unità Stratigrafiche. Queste ultime corrispondono, dal punto di vista idrostratigrafico, alle unità Idrostratigrafiche, detti Gruppi Acquiferi della pianura emiliano-romagnola (Amorosi et al, 2010).

Sulla base di questa correlazione è stata proposta la successione del bacino padano in quattro gruppi acquiferi (Fig. 1.7): Gruppo Acquifero A, B, C, D delimitate alla base da una discordanza tettonica identificativa di un riassetto tettonico del bacino.

Il Gruppo Acquifero A corrisponde al Sintema Emiliano-Romagnolo Superiore (AES), il Gruppo acquifero B al Sintema Emiliano-Romagnolo Inferiore (AEI), il Gruppo Acquifero C a diverse unità affioranti nell'Appennino, la più recente delle quali è la Formazione delle Sabbie Gialle di Imola (IMO).

Le unità idrostratigrafiche presentano spessori di circa 200-250 m con evidente sequenza deposizionale al suo interno caratterizzate da un'alternanza ciclica di depositi grossolani (ghiaie e sabbie) e depositi fini (limi e argille) (Molinari et al, 2007).

I gruppi acquiferi sono separati tra loro da barriere di permeabilità, anch'esse di estensione regionale (idrodynamicamente definibili acquitardi), che permettono un isolamento dei diversi sistemi di circolazione e una distinzione quantitativa delle risorse idriche del singolo gruppo. I gruppi acquiferi sono suddivisi a loro volta in Complessi Acquiferi, unità gerarchicamente inferiori ma comunque direttamente corrispondenti a un'unità della carta geologica (RER e ENI-AGIP, 1998.)

Studi stratigrafici e sedimentologici effettuati all'interno dei complessi acquiferi del Sintema Emiliano Romagnolo Superiore hanno evidenziato la presenza di una struttura ciclica nella sequenza deposizionale; in particolare si riconosce un'alternanza ciclica di depositi di varia natura separate da superfici trasgressive e fisicamente individuabili alla scala del bacino (Amorosi et al, 2008).

Gruppo Acquifero A

Tra i Gruppi Acquiferi quello di maggiore interesse per l'area in esame è sicuramente il Gruppo A attualmente sfruttato in modo intensivo.

Esso è a sua volta suddiviso nei complessi acquiferi A1, A2, A3, A4 e l'acquifero freatico A0; alla scala locale, per la provincia di Ferrara, è stato possibile dividere ulteriormente i complessi A1 e A2 in A1-I/II e in A2-I/II (Molinari et al, 2007).

Questa distinzione e il relativo spessore dei singoli corpi acquiferi è attribuibile alle variazioni climatico-eustatiche che hanno influenzato l'energia dei sistemi fluviali nel Pleistocene medio-superiore.

Nell'area di Ferrara il gruppo acquifero A ha uno spessore inferiore ai 200 m e si riconoscono al suo interno sequenze cicliche trasgressivo-regressive del quarto ordine ovvero con spessori tra i 50 e 100 metri per un intervallo temporale di circa 100ka (Amorosi et al, 2010).

Ricci Lucchi et al., 1982	Regione Emilia-Romagna & ENI-AGIP, 1998			Molinari et al., 2007			Regione Lombardia & ENI-Divisione AGIP, 2002		Amorosi et al., 2008 Amorosi & Colalongo, 2005		this paper			
STRATIGRAPHIC UNIT	STRATIGR. UNIT	AGE (Ma)	HYDROSTRATIGRAPHIC UNIT		AQUIFER SYSTEM	UBSU	AGE (Ma)	HYDRO-STRATIGRAPHIC UNIT (AGE Ma)	AGE (Ma) (Muttoni et al., 2003)	STRATIGRAPHIC UNIT (including transgressive - regressive -T/R- cycles)		OXYGEN ISOTOPE STAGE	AQUIFER SYSTEM	
			AQUIFER GROUP	AQUIFER SYSTEM										
CYCLE Qc	EMILIA-ROMAGNA SUPERSYNTHEM	~0.12	A	A1	A0	AES ₈	~0.12	A			UPPER PO SYNTHEM	T	OIS 1	I
				A1	A1	AES ₇						R		
				A2	A2	AES _{3/6}						T	OIS 5e	II
				A3	A3	AES _{2/5}						R		
				A4	A4	AES _{1/4}						T	OIS 7	III
	LOWER EMILIA-ROMAGNA SYNTHEM	~0.35-0.45	B	B1			~0.45	B	0.45		PO SUPERSYNTHEM	R		IV
				B2								T	OIS 9	
				B3								R		
				B4								T	OIS 11	
CYCLE Qm		~0.65	C	C1			C	0.65	0.87	LOWER PO SYNTHEM				
				C2	C									
				C3										
		~0.80					D	0.80	1.24					

Figura 1.7 - Quadro stratigrafico sintetico dei depositi quaternari del Bacino Padano (Amorosi et al, 2010).

All'interno di ogni sequenza trasgressivo-regressiva è riconoscibile una caratteristica variazione di facies da aree prossimali a distali: si passa da depositi ghiaiosi di conoide alluvionale in prossimità del margine appenninico, a corpi sabbiosi di canale fluviale inglobati entro sedimenti fini di piana inondabile verso la pianura fino al passaggio a depositi di ambiente litorale e marino (Amorosi e Colalongo, 2005; Pavesi, 2008).

Numerosi studi effettuati su sezioni geologiche hanno permesso ricostruzioni di tipo evolutivo dell'acquifero consentendo di ottenere un quadro paleogeografico dell'area (Fig. 1.8). In particolare si evidenzia che i gruppi acquiferi A3 e A4 sono stati depositi dai 400.000 ai 250.000 anni in ambiente marino e litorale, mentre i più recenti gruppi acquiferi A2, A1 e A0 rivelano un carattere deposizionale fluvio deltizio e di piana alluvionale. I depositi fini argillosi che separano i corpi acquiferi, detti acquitardi, sono stati interpretati come depositi di laguna, prodelta e piattaforma (Molinari et al, 2007).

I complessi acquiferi A3 e A4 si trovano a profondità elevate tra i 150 e 350m; i complessi acquiferi A2 e A1 meno profondi rappresentano il passaggio alle sequenze deposizionali fluvio deltizie e alluvionali. Secondo questi studi l'unico corpo sabbioso di origine marina è riconducibile al complesso acquifero A2-II che si chiude verso SO in depositi lagunari di palude.

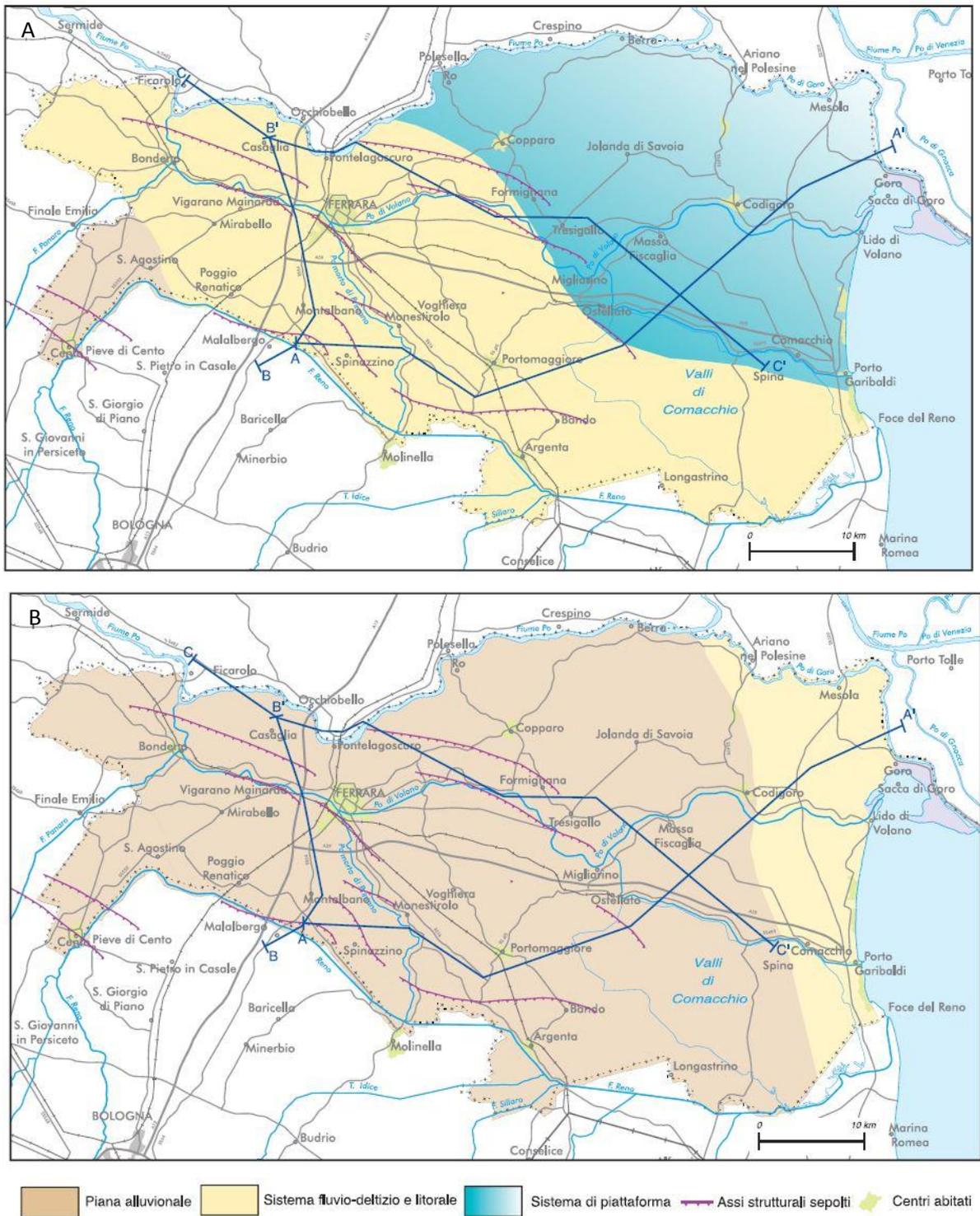


Figura 1.8 - Ricostruzione paleogeografica dei sistemi deposizionali nelle unità A3 e A4 (A) A1 e A2 (B) del Gruppo Acquifero A nella provincia di Ferrara (Molinari, Boldrini, 2007).

Le ricostruzioni paleogeografiche evidenziano una regressione verso NE al tetto dell'acquifero A3, sia per il sistema fluvio deltizio padano, che per quello appenninico; questo comporta che i depositi porosi e permeabili caratterizzanti gli acquiferi A2 e A1 siano di natura fluvio deltizia, di origine padana, o di piana alluvionale, di origine padano-appenninica. Le sabbie, pertanto, vengono interpretate con depositi di riempimento canale (Molinari, 2007).

1.3.1 Inquadramento idrogeologico del sito Caretti

Alla scala del sito Caretti è individuabile un sistema multiacquifero che vede interessati in particolar modo, i complessi acquiferi A0 e A1. A partire dal piano campagna fino a circa 53 metri di profondità si riconoscono 3 unità acquifere a dominante sabbiosa separate variamente da corpi di acquitardi o acquiclude di spessore variabile (Fig. 1.9).

Il complesso acquifero A0 ha uno spessore dai 3 -5 m ed è costituito da corpi lenticolari di sabbia fine e sabbia limosa intercalati a limi sabbiosi. Questi ultimi sono presenti in maniera discontinua sia verticalmente che orizzontalmente.

La presenza di un acquitardo al tetto di A0 fa sì che l'acquifero si trovi in condizioni di semiconfinamento, esso infatti è ricoperto da circa 3 metri di limi e limi argillosi. La zona satura si estende fin da 0,7-1,9 m da piano campagna.

Il complesso acquifero si origina a seguito del mescolamento di sabbie di riempimento di canale e argine e da depositi di piana e canale distributore, che incassandosi all'interno di argille e limi di piana deltizia o palude, formano l'acquifero A0 (Molinari et al, 2007).

La falda mostra una direzione di flusso da SO verso NE, cioè dal paleo-alveo del Po di Ferrara-Volano verso Nord, con assi di drenaggio locali originati da paleo-canali a maggiore spessore (Gargini et al, 2010). Esso è largamente sfruttato da pozzi di grandi dimensioni per fini di natura domestica come irrigazione di orti e giardini.

Il complesso acquifero A1-I o A1 superiore, è costituito da depositi sabbiosi di canale fluviali appartenenti a sistemi fluviale minori della fase finale dell'ultima glaciazione con estensione ridotta e morfologia nastriforme (Molinari et al, 2007).

E' un acquifero semiconfinato in quanto sormontato da un acquitardo di circa 3-4 metri di spessore. Il complesso acquifero A1 è composto da due porzioni distinte: una occidentale di origine continentale e una a est di origine marina. Entrambi raggiungono spessori medi

di 12-15 m ma il corpo sabbioso di origini marine si colloca a elevate profondità. Questo importante Complesso Acquifero è composto dai corpi sabbiosi amalgamati “Würmiani” di riempimento di canale del paleo-apparato de Po (Molinari et al, 2007) e sigillati dai depositi fini Flandriani di origine trasgressiva.

Lo spessore raggiunge massimi di 40-50 metri nel settore orientale della Provincia di Ferrara mentre, nella porzione occidentale gli spessori sono inferiori (dai 10 ai 15m) probabilmente a causa dell’influenza di assi strutturali sepolti legati Dorsale Ferrarese.

Questo Acquifero è sfruttato nella zona di Pontelagoscuro sia dall’impianto petrolchimico che per uso idropotabile, queste importanti captazioni modificano l’andamento piezometrico in maniera significativa causando l’inversione del deflusso regionale, non più verso i quadranti orientali ma verso la zona occidentale.

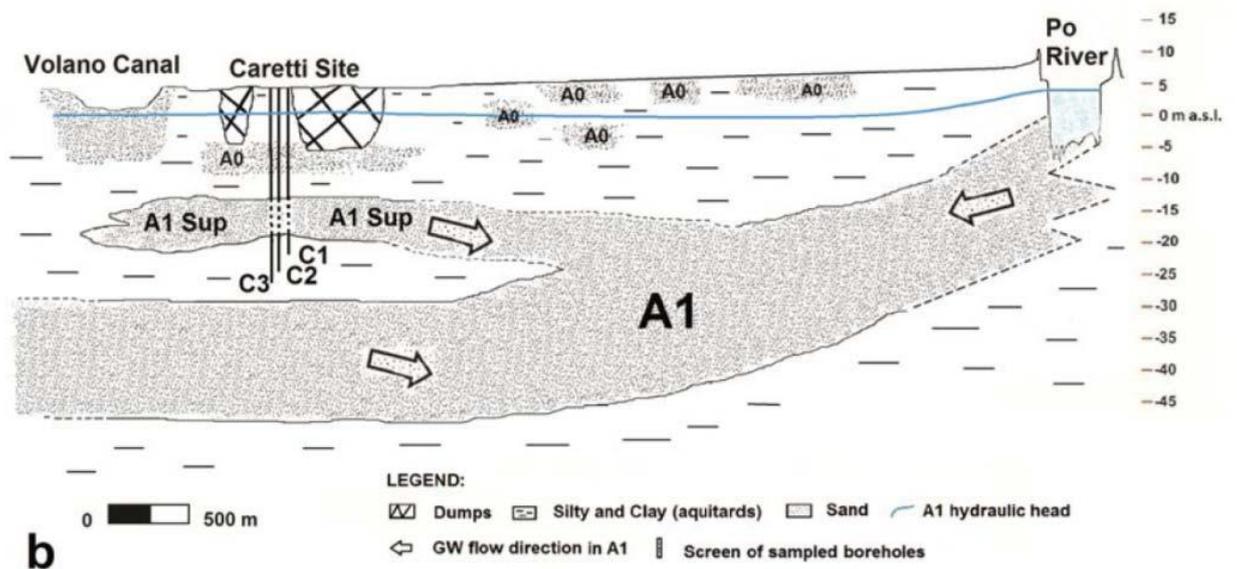


Figura 1.9 - Profilo idrogeologico schematico dal Po di Volano al Fiume Po passante per l’area di studio (Nijenhuis et al, 2013).

1.4 Inquadramento geochimico

1.4.1 Caratteristiche geochimiche dei sedimenti

Studi di tipo sedimentologico affiancati ad analisi di tipo geochimico permettono di esaminare la genesi dei sedimenti e di valutare la presenza di eventuali contaminazioni di tipo antropico. In particolare una ricostruzione dettagliata della composizione dell'area sorgente e dei cambiamenti nella direzione di flusso attraverso il tempo permette una correlazione tra eventuali anomalie geochimiche e i vari eventi deposizionali. L'approccio geochimico è stato impiegato, all'interno di numero studi, per identificare le origini dei sedimenti presenti nella Pianura Padana apportati al bacino sia dal fiume Po sia da altri torrenti provenienti dalla catena Appenninica, come il fiume Reno. (Amorosi et al, 2002; Bianchini et al, 2002) e di valutare il background geochimico dell'area (Amorosi e Sammartino, 2007; Amorosi, 2012).

Diversi studi (Marchesini et al, 2000; Amorosi et al, 2002) hanno documentato, attraverso l'analisi della petrografia della sabbia e la caratterizzazione geochimica di sedimenti fini, la presenza di significativi cambiamenti di provenienza dei sedimenti durante l'evoluzione tardo quaternaria della Pianura Padana, a sud del corso attuale del Po. I risultati hanno permesso di ricostruire in dettaglio l'evoluzione paleogeografica degli ultimi 30 mila anni e hanno rilevato che i depositi tardo quaternari preservano caratteristiche dei bacini di provenienza. In particolare Cromo (Cr) e Nichel (Ni) tra gli elementi in traccia, così come serpentino e dolomite, tra i minerali, sono i migliori indicatori di provenienza per la successione sedimentaria della Pianura Padana. Sono evidenti due macro-sorgenti sedimentarie: la prima Appenninica con bassi valori di Cr e Ni e l'altra, legata al Po, caratterizzata da valori di Cr e Ni elevati. Studi effettuati su pozzi di circa 200m hanno registrato la presenza di elevate concentrazioni di Cr e Ni distribuiti a intervalli regolari a confermare il fatto che tale presenza è del tutto naturale e non attribuibile a ingerenze di contaminazione antropica.

L'estensione del bacino del Po consente di individuare possibili aree fonte del segnale geochimico (Fig. 1.10), riferibili alle aree di affioramento delle rocce ofiolitiche in diverse aree delle Alpi Occidentali, ma anche in alcune zone dell'Appennino ligure-piemontese ed emiliano (Amorosi, 2012). I bassi valori di Cr registrati a sud del fiume Reno sono consistenti con i bassi valori trovati nei sedimenti de fiumi appenninico-romagnoli tra Bologna e Forlì dove, le torbiditi della Marnoso Arenacea, costituiscono il bacino

sedimentario più importante con apporto di sedimenti carbonatici-silicoclastici (Amorosi e Sammartino, 2007).

Oltre le concentrazioni assolute degli elementi, diversi indici geochimici come Cr/Al₂O₃ o Cr/V sono stati utilizzati come indicatori robusti dell'origine del sedimento (Amorosi et. al, 2002; Amorosi e Sammartino, 2007; Amorosi, 2012).

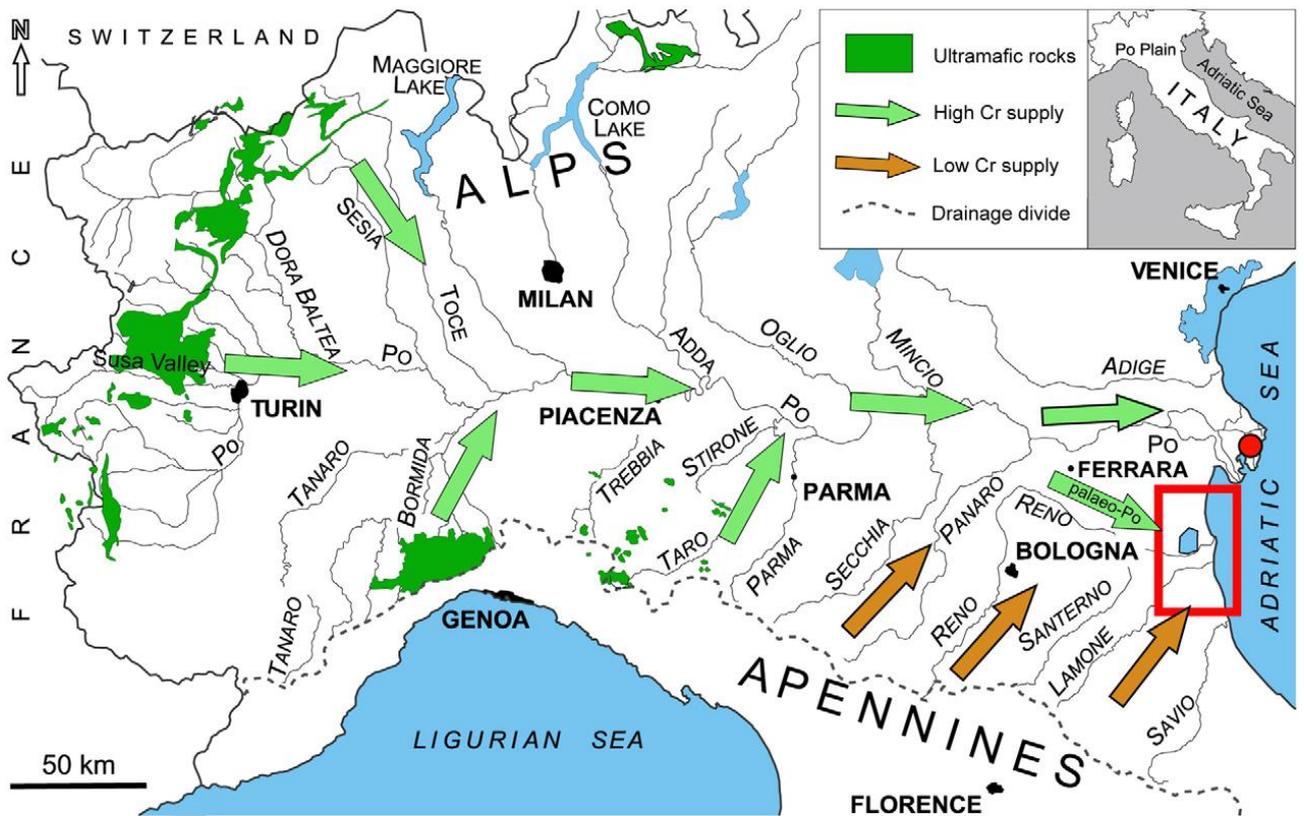


Figura 1.10 - Sorgenti di Cr e Ni alla Pianura Padana e alla costa Adriatica tramite il fiume Po e i suoi tributari. Apporto di sedimenti poveri in Cr e Ni alla pianura alluvionale a sud del Po (Amorosi, 2012).

Per quanto riguarda la geochimica dei sedimenti fluviali attuali la Tabella 1.1 (Amorosi et al, 2002) riporta dati che manifestano il segnale particolare relativo al Fiume Po ed evidenzia differenze tra i corsi d'acqua emiliani e quelli romagnoli, in particolare per quello che riguarda i valori di CaO e MgO più alti nei sedimenti dei corsi d'acqua romagnoli, mentre SiO₂ e Al₂O₃ risultano essere più alti nei fiumi emiliani. Gli elementi discriminati la provenienza non sono significativamente diversi tra le due zone.

Tabella 1.1 - Composizione chimica di sedimenti fluviali con frazione <63 analizzati di sedimenti fluviali di possibili utilità dell'area (Amorosi et al, 2002).

	Emilia rivers				Romagna rivers			Po River	
	Reno	Idice	Sillaro	Santerno	Lamone	Montone	Savio		
<i>Wt.%</i>									
SiO ₂	47.41	46.03	45.41	45.09	38.24	38.28	37.75	46.97	47.47
TiO ₂	0.62	0.62	0.64	0.64	0.56	0.52	0.52	0.64	0.65
Al ₂ O ₃	13.57	13.59	13.71	14.11	11.03	11.09	11.79	14.07	13.97
Fe ₂ O ₃	4.92	5.21	5.56	5.35	4.23	4.20	4.96	5.41	5.18
MnO	0.12	0.11	0.13	0.12	0.11	0.12	0.12	0.12	0.12
MgO	2.58	2.81	2.89	3.35	3.75	3.74	3.63	4.48	4.35
CaO	11.66	13.16	12.61	11.96	19.02	18.14	18.02	10.45	11.30
Na ₂ O	0.51	0.45	0.37	0.52	0.63	0.54	0.26	0.67	0.77
K ₂ O	2.08	2.11	2.15	2.17	1.76	1.80	1.82	1.94	1.95
P ₂ O ₅	0.14	0.11	0.09	0.13	0.16	0.18	0.12	0.21	0.14
LOI	16.39	15.80	16.44	16.57	20.52	21.39	21.00	15.05	14.93
<i>Ppm</i>									
V	88	87	94	97	73	75	84	93	95
Cr	105	115	110	116	111	95	127	239	221
Co	13	14	14	16	7	8	12	19	20
Ni	63	67	67	66	59	62	82	153	149
Cu	37	44	39	36	36	37	37	69	41
Zn	99	96	99	96	84	90	89	189	101
As	3	11	9	7	1	14	6	4	11
Rb	108	108	100	100	86	91	100	84	110
Sr	273	353	322	266	381	445	491	210	282
Y	23	27	22	22	22	20	21	23	27
Zr	207	243	118	129	192	136	116	153	166
Nb	14	14	12	13	12	12	12	11	15
Ba	275	328	294	321	297	324	325	334	340
La	27	29	36	33	27	21	25	33	27
Ce	51	66	49	61	52	40	48	55	45
Pb	15	18	14	16	18	16	13	35	16
Th	8	19	1	5	10	4	9	10	13

Coerentemente con i sedimenti fluviali, le composizioni chimiche dei sedimenti prelevati all'interno dei pozzi, mostrano valori elevati di silicati nell'area della provincia di Ferrara, in particolare si rileva la presenza di Al₂O₃, TiO₂ e K₂O così come Cr, Co e Ni risultano in concentrazioni più elevate soprattutto nella porzione di sequenza Olocenica nei campioni di Ferrara, Comacchio e Ravenna. (Amorosi et al, 2002)

Il grafico Cr/V vs Y/Ni (Figura 1.11) (Amorosi et al, 2002) mostra che campioni prelevati nell'area di Bologna e Forlì presentano circa il 2% del contributo proveniente da rocce ultramafiche a differenza di campioni di sedimenti Olocenici dell'area di Ferrara caratterizzati da elevati valori di Cr/V per un contributo di detriti ultramafici superiore al 5%.

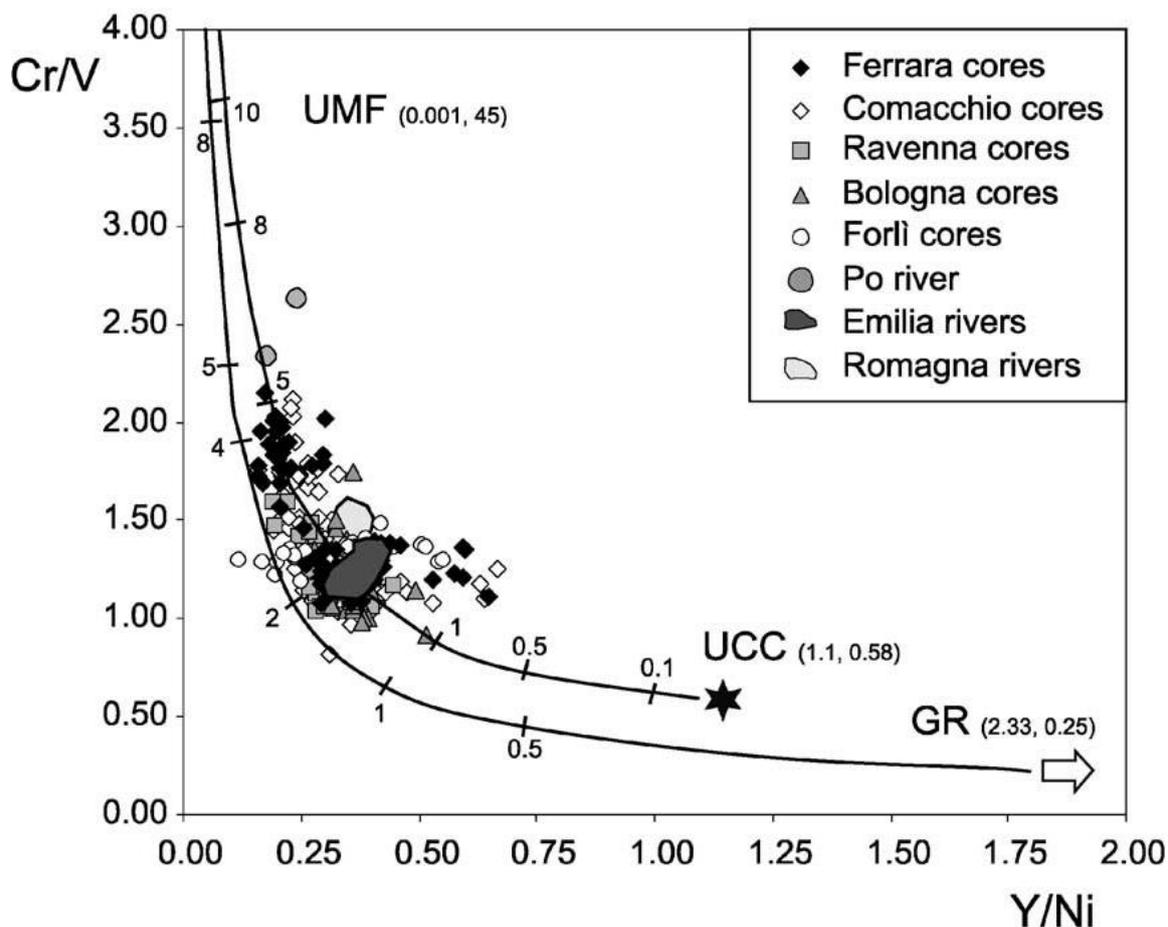


Figura 1.11 - Il grafico Cr/V vs Y/Ni mostra la distribuzione della composizione di sedimenti di campioni da pozzi e da fiumi (Amorosi et al, 2002).

I valori di Cr/Al_2O_3 sono bassi (<10) in campioni prelevati in prossimità della catena Appenninica e in depositi di piana alluvionale Pleistocenici. Un aumento si registra generalmente lontano dalla catena appenninica al confine tra depositi pleistocenici e olocenici.

Depositati di piana alluvionale di età pleistocenica mostrano una composizione geochimica e mineralogica piuttosto omogenea, questa evidenza suggerisce la presenza di sorgenti di sedimenti appartenenti per lo più alla stessa provincia durante l'ultimo massimo glaciale, coerenti con quelle appenniniche (Amorosi et a, 2002).

L'influenza del fiume Po è evidente nei depositi Pleistocenici solo nell'area di Ferrara, infatti si registra un incremento del tasso di Cr/Al_2O_3 e di Ni evidenziando il passaggio da una composizione appenninica a una appennino-alpina.

CAPITOLO 2 - I SEDIMENTI

Il sedimento è l'insieme di particelle solide accumulate nella litosfera, derivato dall'azione di processi e fenomeni di erosione, trasporto, precipitazione e sedimentazione aventi luogo nell'atmosfera, nella litosfera e nella biosfera. I processi sedimentari avvengono sotto azione gravitativa pertanto le aree soggette a sedimentazione sono generalmente aree depresse definite bacini sedimentari. In base alla loro origine, i sedimenti si classificano in:

- sedimenti clastici, derivati da processi di frantumazione e erosione di rocce ad opera di agenti atmosferici, e dei fenomeni naturali in grado di provocare un'alterazione della struttura e della composizione delle rocce;
- sedimenti chimici, formati per precipitazioni di sali o per fattori chimico-fisici come l'aumento di temperatura, potenziali redox o fenomeni di adsorbimento e precipitazione.

I sedimenti rivestono un ruolo di fondamentale importanza per la comprensione delle dinamiche riguardanti l'evoluzione dei corsi d'acqua e dei bacini ma ancora di più rappresentano una traccia dei processi di deposizione, accumulo e trasporto di contaminanti negli ambienti acquatici.

2.1 Importanza della caratterizzazione del sedimento

Le caratteristiche dei sedimenti dipendono dalla litologia delle rocce, dal clima, dalla presenza di copertura vegetale, dalla presenza di sorgenti inquinanti e dalle condizioni ambientali quali temperatura, salinità, stato di ossidazione, velocità, forza delle correnti e stato di contaminazione. La granulometria, invece, è definita dalle caratteristiche dell'ambiente di deposizione e dalla natura degli apporti. Dal tipo di granulometria e dalla loro natura e distribuzione dipende il grado di assorbimento, e la capacità di concentrare gli inquinanti nel sedimento (Karickhoff et al, 1979).

In particolare la sezione di granulometria fine è la porzione geochimicamente più attiva del sedimento, infatti è al suo interno che avviene il maggior adsorbimento dei contaminanti. I sedimenti fini consistono prevalentemente di minerali argillosi, materia organica, ossidi/idrossidi di ferro e manganese che rappresentano la fase più reattiva per quanto riguarda l'assorbimento di ioni metallici a causa della loro carica superficiale (De Vivo et al, 2004).

I sedimenti costituiscono il sito preferenziale di accumulo per molte sostanze inquinanti infatti, una volta presenti nei corpi idrici, gli inquinanti tendono ad adsorbirsi sul particolato in sospensione e ad accumularsi nei sedimenti di fondo. Si parla in questo caso

di sedimenti contaminati, definiti come *“suolo, sabbia, minerali e sostanza organica accumulata sul fondo di un corpo idrico e contenente sostanze tossiche o pericolose a livelli che possono generare effetti negativi sulla salute umana o sull’ambiente”* (U.S. EPA1998).

Al fine di valutare il grado di contaminazione ambientale è necessario effettuare una serie di analisi integrando informazioni fisiche e chimiche, misure di tossicità, valutazioni biologiche e soprattutto l'analisi di valutazione della qualità dei sedimenti. Le maggiori sorgenti di contaminazione del sedimento sono da ricercare nelle attività di scarico industriali, nel dilavamento o nell'erosione di suoli contaminati da attività industriali e agricole, negli sversamenti di prodotti chimici e petroliferi e infine nella presenza di falde acquifere contaminate. Una delle conseguenze della contaminazione del sedimento è sicuramente il rilascio continuo di inquinanti anche una volta terminata l'attività della sorgente di contaminazione a causa della ri-sospensione dei sedimenti per processi naturali (correnti, moto ondoso ecc) o per attività antropiche. Sedimenti contaminati possono essere un rischio per la salute umana laddove venga fatto uso di prodotti provenienti da aree contaminate.

2.2 I metalli nei sedimenti

I contaminanti seguono tutti i normali processi sedimentari dei composti naturali: trasporto, deposizione e rimobilizzazione. Gli inquinanti più presenti sono i micro inquinanti organici quali policlorobifenili (PCB) o idrocarburi policiclici aromatici (IPA).

Il sedimento è composto dal punto di vista geochimico da elementi maggiori quali: O, Si, Al, Na, Ca, Mg, Fe, K, da elementi minori quali P, Mn e Ti e infine da elementi in traccia: Sc, V, Cr, Co, Cu, Mn, Ti, Sn, Se, Sb, Cd, Bi, As, Te, Hg, Ni, Zn, Sr, Ba, La, Ce, Pb, Th, S, Ga, Rb, Y, Zr, Nb, particolarmente rilevanti dal punto di vista ambientale.

L'ossigeno è l'elemento più abbondante, pertanto la concentrazione degli elementi maggiori si esprime sottoforma di ossidi.

Tra i vari contaminanti rilasciati nell'ambiente i metalli pesanti assumono un'importanza particolare poiché sono considerati potenzialmente tossici per gli esseri viventi, incluso l'uomo.

I metalli pesanti sono elementi presenti nella crosta terrestre caratterizzati da densità maggiore di 5g/cm^3 , con comportamento cationico e stati di ossidazione variabili in funzione del pH. Vengono definiti elementi in traccia poiché solitamente presenti in concentrazioni poco elevate, inferiori allo 0,1%. Essi hanno l'attitudine a formare dei

complessi ovvero composti chimici all'interno dei quali legano con un numero di altre specie chimiche superiore al loro numero di ossidazione; se sottoforma di idrati inoltre tendono ad essere poco solubili in acqua.

Tra i metalli pesanti sono inclusi l'argento (Ag), il bario (Ba), il cadmio (Cd), il cobalto (Co), il cromo (Cr), il manganese (Mn), il mercurio (Hg), il molibdeno (Mo), il nickel (Ni), il piombo (Pb), il rame (Cu), lo stagno (Sn), lo zinco (Zn) e alcuni metalloidi, con proprietà simili a quelle dei metalli pesanti come l'arsenico (As), l'antimonio (Sb), il bismuto (Bi), il selenio (Se) e il vanadio (V). I metalli maggiormente studiati per le loro caratteristiche di tossicità ambientale sono As, Hg, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Zn e Se (McKinney et al, 1992).

I sedimenti rappresentano il più grande serbatoio di metalli in quanto più del 90% di essi è legato a particelle solide.

La concentrazione dei metalli pesanti nei sedimenti è funzione della capacità adsorbente del sedimento e della concentrazione dell'elemento in traccia presente nelle acque in cui i sedimenti si sono depositi o sono successivamente venuti a contatto.

La presenza naturale degli elementi in traccia nel sedimento è attribuibile al processo erosivo della roccia originaria ma la concentrazione tende ad aumentare in conseguenza di attività antropiche tra i quali l'uso di fertilizzanti o pesticidi utilizzati in ambito agricolo e attività di scarico industriale.

La pericolosità dei metalli pesanti è legata alla mobilità con cui essi si muovono all'interno del sedimento e del suolo. Essi possono essere mobilizzati da fattori fisici, chimici e biologici. Si muovono in soluzione sotto forma di cationi, anioni e complessi ionici che possono poi essere incorporati nelle fasi solide inorganiche oppure essere adsorbiti.

Essi sono trasportati dalle acque, dal vento e dal ghiaccio seguendo il drenaggio superficiale, il percorso degli acquiferi e le correnti atmosferiche per poi essere depositati nei bacini. I metalli pesanti mobilizzati possono essere trasportati in un ambiente di deposizione in concentrazioni superiori rispetto ai valori di fondo o di background naturali in diverse forme chimiche che possono essere biodisponibili e bioaccumularsi nei tessuti degli organismi. La biodisponibilità e il bioaccumulo dei metalli può dare origine ad effetti tossici (De Vivo et al, 2004).

Mobilizzazione e solubilità dei metalli sono legate strettamente a processi redox, a variazioni di pH e temperatura e anche a attività batteriche. Inoltre, la mobilità dei metalli pesanti in un determinato ambiente è influenzata anche dall'eterogeneità tessiturale dei sedimenti, dalla composizione della matrice dei suoli/sedimenti (minerali, materia

organica), dall'interazione dei fluidi o delle particelle con le acque interstiziali e dalla attività degli organismi.

Nei sistemi acquosi diversi metalli potenzialmente tossici possono essere mobilizzati in soluzione come cationi liberi, oppure come complessi ionici.

Il contenuto dei metalli nei sedimenti dipende da diversi fenomeni tra i quali l'interazione di acqua dolce-acqua salata e la sedimentazione del percolato che può adsorbire metalli in soluzione.

Sebbene i livelli di fondo naturale dei metalli siano direttamente correlati alla geologia dell'area, essi possono variare a seguito dell'intervento di sorgenti antropiche (Acevedo-Figueroa et al, 2006).

La naturale presenza di metalli o elementi in tracce nei sedimenti è sicuramente attribuibile al processo di erosione della roccia parentale. I processi che contribuiscono all'incremento del contenuto di elementi in tracce sono di natura antropica, legati ad attività industriali o all'uso di pesticidi e fertilizzanti (Botes, 2004).

Nel seguente paragrafo verranno presentate le caratteristiche fisiche e chimiche di Cr, Ni, Mn, Zn e As in quanto più significativi per il presente lavoro.

- Cromo (Cr)

Il cromo, con numero atomico 24, appartiene al gruppo 6 della tavola periodica e si trova nella prima riga dei metalli di transizione con Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn.

È caratterizzato da numero di ossidazione variabile da 0 a +6, quattro isotopi (^{50}Cr , ^{52}Cr , ^{53}Cr and ^{54}Cr) e può formare ioni complessi come $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, CrO_4^{2-} e CrO_3^{3-} .

È un elemento litofilo metallico e forma cromite FeCr_2O_4 , crocoite PbCrO_4 , si trova come elemento accessorio di spinelli e pirosseni nella cristallizzazione primaria. Lo ione trivalente Cr^{3+} ha un raggio ionico pari a 62 pm talvolta sostituisce Fe e Mg. Le concentrazioni di Cr sono molto elevate in rocce ultramafiche che contengono Ni (1000–3000 mg kg^{-1}). Esso si trova inoltre in alcuni magmi basaltici mentre bassi valori, associati a valori elevati di K, Th, U, possono indicare presenza di rocce felsiche.

Si tratta di un elemento a moderata mobilità a tutti i pH; le migrazioni e l'adsorbimento sono regolati da variazioni di pH e dallo stato di ossidazione nelle argille, viene adsorbito anche a pH molto acidi. Nei suoli il comportamento del Cr è influenzato dal pH, Eh e dalla materia organica che permette la riduzione da Cr^{6+} a Cr^{3+} . Il cromo trivalente può sostituire il Fe^{3+} , o precipitare come $\text{Cr}(\text{OH})_3$ a pH alti. È uno dei principali costituenti nelle leghe (10-26%) usate per fare le cromature.

Concentrazioni elevate di Cr si devono alle industrie metallurgiche, raffinazione di metalli e produzioni di cementi o viene impiegato nella conciatura di pelli, nelle industrie tessili.

Nei sedimenti alluvionali i valori di Cr possono essere molto elevati. Mostra correlazioni con Ni, V e MgO.

Tipicamente nelle acque è presente in concentrazioni inferiori a 10 µg/l.

- Nichel (Ni)

Il Nichel si trova spesso associato a Cr, Fe, Mg in rocce ultrafemiche. Appartiene al gruppo 10 della tavola periodica con Pd e Pt. Ha un numero atomico pari a 28 e due stati di ossidazione prevalenti (+2,+3).

È un metallo siderofilo che da origine a numerosi minerali tra cui pentlandite (Fe, Ni)₉S₈, nichelite (NiAs), ullmannite (NiSbS).

Durante le fasi di frazionamento può sostituire per similarità di raggio ionico Mg²⁺ e Fe²⁺, nelle olivine, ortopirosseni e spinelli. Nelle rocce ultramafiche si trova in concentrazioni di 2000 mg/Kg, nei basalti 130mg/Kg, graniti 4,5-15 mg/Kg, con una abbondanza sulla crosta terrestre di 99 mg/Kg. Si evidenziano correlazioni con Cr, Mg, Fe e Cu.

Si trova nella litosfera in solfuri, in associazione al ferro e minerali ferro magnesiaci, in carbonati, fosfati e silicati. I sedimenti fluviali mostrano valori di 90 mg/Kg (Mc Lennan and Murray 1999).

Il Ni⁺² è solubile a pH acidi ma risulta poco mobile poichè assorbito da minerali argillosi. Nelle acque naturali il nichel può esistere in tre stati di ossidazione (+2, +3 and +4) sebbene predomini lo ione libero Ni²⁺.

La presenza di Ni negli ambienti acquatici è legata essenzialmente a processi naturali, come la dissoluzione di rocce, ma la quantità di Ni nell'ambiente è funzione degli apporti legati a processi industriali per la produzione di leghe contenenti Fe, Cu, Cr e Zn. È piuttosto stabile in soluzione mentre risulta molto mobile all'interno della pedosfera.

La produzione di nichel è stata notevolmente incrementata dalla seconda metà del secolo scorso perché viene impiegato in diversi campi: l'uso principale di nichel è nella preparazione delle leghe, inoltre molti acciai inossidabili ne contengono una importante quantità. Inoltre le leghe di nichel non sono fragili alle bassissime temperature e hanno una eccezionale resistenza alla corrosione e pertanto vengono utilizzate per tubature d'acqua salata, rivestimenti di barche e navi. Il Nichel viene impiegato nelle ferrovie e costituisce il materiale principale per strumenti in varie industrie.

- Manganese (Mn)

Si trova nella prima fila tra gli elementi di transizione con numero atomico 25 e peso atomico 54, numerosi stati di ossidazione (+2, +3, +4,+6, +7) e un solo isotopo naturale ^{55}Mn . E' un elemento abbondante presente nella crosta terrestre in concentrazioni di 600 mg kg^{-1} (McLennan and Taylor 1999).

In generale il Mn si trova associato a Si, Fe, Al, Mg, Ca, K, Na, Ti, Zr, nelle rocce plutoniche a Fe, Mg, Cu, Zn, Co e Ni nei minerali ferro magnesici, a As, Ba, Co, Mo, Ni, V e Zn negli ossidi di Mn. L'ossido di Mn si trova nelle olivine dei ferro gabbri, nei granati delle rocce ignee acide, e nelle metamorfiche derivate, e in depositi argillosi.

È un elemento litofilo che forma diversi minerali tra cui pirolusite (MnO_2), rodocrosite(MnCO_3) e manganite ($\text{MnO}(\text{OH})$) e si trova sottoforma di ossidi in rocce sedimentarie. Nelle rocce ultramafiche si trova in concentrazioni di 1600 mg/Kg , nei basalti 1500 mg/kg , granito $390\text{-}540 \text{ mg/Kg}$, siderite 850 mg/Kg (Mielke, 1979).

Valori elevati di Mn in associazione con Cr, Ni e V indicano la presenza di rocce mafiche.

Nelle acque non è molto mobile specialmente in condizioni ossidanti in quanto gli ioni Mn^{3+} e Mn^{4+} formano ossidi insolubili. Il Mn è fortemente influenzato da reazioni di ossido riduzione e viene facilmente mobilizzato in condizioni anossiche.

Dal punto di vista dell'impiego il manganese è essenziale nella produzione di ferro e acciaio. È un componente chiave delle produzioni a basso costo di acciaio inossidabile e di leghe di alluminio.

Come ossido di manganese viene utilizzato in agricoltura come fertilizzante.

- Zinco (Zn)

Lo Zinco è un elemento di transizione e appartiene al gruppo 12 della tavola periodica con Cd e Hg. Ha numero atomico 30, cinque isotopi (^{64}Zn , ^{66}Zn , ^{67}Zn , ^{68}Zn and ^{70}Zn) e stato di ossidazione +2. Si tratta di un elemento calcofilo che da origine a numerosi minerali tra cui spalerite (ZnS), smitsonite (ZnCO_3), e zinchite (ZnO).

Si trova solitamente associato a Fe, Mg, Mn, Cu, Co, Ni nei minerali ferro magnesiaci, si sostituisce nelle rocce sedimentarie calcaree e si associa a Ba, Pb, F, Sr, e con Al, Ag, As, Au, Bi, Cd, Mo, Ni, Pb, Sb, V negli scisti neri.

Lo zinco è un metallo bianco-bluastro brillante. Si trova nel gruppo IIB della tavola periodica.

Si presenta nell'ambiente nello stato di ossidazione bivalente ed è solubile in condizioni acide o neutre. È un metallo ragionevolmente reattivo che si combina con ossigeno ed altri non metalli e reagisce con acidi diluiti per rilasciare idrogeno.

Lo Zinco ha biodisponibilità bassa nei sedimenti alla presenza di pH basico infatti all'aumentare del pH diminuisce la biodisponibilità.

La fonte principale di zinco è il solfuro di zinco, esso viene usati nei processi di rivestimento del ferro poichè risulta essere molto resistente alla corrosione. E' uno dei maggiori costituenti dell'ottone e inoltre conferisce resitenza contro agenti atmosferici laddove viene usato sottoforma di ossidi o come polvere per la produzione di vernici.

CAPITOLO 3 - MATERIALI E METODI

Il presente lavoro di tesi si è articolato in due fasi distinte e ha visto come oggetto di studio sia sedimenti che acque.

Durante la prima fase sono stati analizzati 57 campioni di sedimento provenienti dai sondaggi CM1 e CMT2, realizzati durante il campionamento effettuato durante Luglio 2013 nel sito Caretti di Ferrara dal gruppo di lavoro coordinato dal Prof. Alessandro Gargini.

I campioni di sedimento sono stati prelevati a profondità diverse a partire dal piano campagna fino a una profondità di -59.50 metri.

La seconda fase del lavoro ha visto come oggetto di studio i campioni di acque, prelevati nel medesimo sito durante il campionamento effettuato nel Novembre 2013.

La composizione chimica delle acque è stata analizzata nella tesi di laurea di Paola Posella. Nel presente lavoro di tesi sono stati selezionati 30 dei 48 campioni sulla base della quota di prelievo in modo che potesse esserci una corrispondenza con le profondità di prelievo dei sedimenti al fine di evidenziare una eventuale relazione tra la matrice solida e liquida.

3.1 Campionamento di sedimenti

Durante la campagna avvenuta nel Luglio 2013 nell'area Caretti sono stati realizzati piezometri multilivello, che affiancati a quelli già presenti nell'area, contribuiscono alla realizzazione di un modello concettuale di dettaglio dell'idrologia del sito. Sono stati pertanto messi in posto cinque piezometri "*continuos multichannel tubing*" detti CMT e due piezometri "*spaghetti tube*".

I sistemi "CMT", sono piezometri sviluppati da *Solinst* e consentono di avere un elevato dettaglio sulla distribuzione verticale dei carichi piezometrici, delle caratteristiche idrochimiche delle acque sotterranee e permettono di monitorare i percorsi di migrazione dei contaminanti. Il piezometro realizzato durante la campagna è costituito da un tubo piezometrico in polietilene formato da sette canali, ognuno dei quali può essere filtrato a diversa profondità, consentendo di ottenere un numero maggiore di informazioni sulla stessa verticale.

Il completamento dei sistemi piezometrici è avvenuto subito dopo la perforazione in continuo ed è stato realizzato con l'ausilio di un kit per il monitoraggio delle porte filtranti. Queste ultime sono state completate con filtri in acciaio inox con maglia di 0,152 mm e in un secondo momento bloccate con fascette metalliche. La porta filtrante posta al centro del

tubo piezometrico corrisponde alla profondità maggiore di filtraggio ed è completata con un filtro circolare. Al tubo sono applicati dei centralizzatori utili alla stabilizzazione dello stesso durante la fase di calata nel foro al fine di evitare movimenti all'interno del sondaggio.

Dopo aver immesso il tubo piezometrico all'interno del foro è stato effettuato il completamento mediante l'aggiunta del dreno alle profondità delle porte per una lunghezza di circa 50cm.

Il prelievo dei campioni dei sedimenti analizzati è stato effettuato durante la realizzazione dei piezometri multilivello CMT1 e CMT2 indicati nel presente lavoro come sondaggi FES1 e FES2.

In un primo momento i 57 campioni, raccolti in sacchetti di plastica, sono stati essiccati in stufa per 48 ore e solo in un secondo momento sono stati sottoposti a un processo di omogenizzazione e polverizzazione all'interno di un mulino con dischi vibranti in agata (Fig. 3.1 a, b)



Figura 3.1 - a) Mulino frantumatore, b) dischi vibranti in agata

3.2 Trattamento e analisi chimiche dei campioni

Una volta ottenuta la polvere si è proceduto alla preparazione del campione per le successive analisi chimiche, che prevedono la produzione di pasticche. Queste sono state realizzate pesando 3 grammi di polvere di campione unite a 10 grammi di acido borico che ne costituisce il supporto esterno. Sono state sottoposte poi a pressione elevata di circa 20 t/cm² all'interno di una pressa (Fig. 3.2).



Figura 3.2 - Fasi di realizzazione delle pasticche per analisi in fluorescenza a raggi X: a) pressa; b) utensili per la produzione delle pasticche; c) pasticche.

Le analisi chimiche per la determinazione di 39 elementi tra i quali SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, P₂O₅ tra gli elementi maggiori e As, Ba, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Hf, La, Mo, Nb, Nd, Ni, Pb, Rb, S, Sb, Sc, Sm, Sn, Sr, Th, U, V, Y, Zn, Zr tra gli elementi minori, sono state svolte utilizzando uno spettrometro Panalytical Axios 4000 (Fig. 3.3). Le concentrazioni degli elementi maggiori sono espresse in percentuale su peso dell'ossido mentre gli elementi minori sono espressi in parti per milione (ppm). La tecnica di fluorescenza a raggi X permette di individuare la composizione chimica del

campione mediante l'analisi della fluorescenza emessa da alcuni materiali in risposta a una eccitazione atomica ad opera di elevata energia.

Un sottile fascio di raggi X colpisce il campione da analizzare facendo sì che, per un effetto fotoelettrico, si creino delle lacune dovute all'espulsione di elettroni dagli strati più interni del guscio dell'atomo dell'elemento. Queste lacune creano una condizione di disequilibrio che può essere ristabilito solo se un altro elettrone, presente sullo strato più esterno, si posiziona nella lacuna creata dall'incisione della radiazione X. Il riposizionamento dell'elettrone genera una riemissione di radiazione X, definita fluorescenza X. La spettrofotometria di fluorescenza di raggi X consente di analizzare la radiazione emessa dal singolo campione e di definirne la sua composizione.

Le lunghezze d'onda presenti nel fascio di fluorescenza sono indicative dell'elemento chimico presente all'interno del campione mentre l'intensità della lunghezza d'onda è direttamente proporzionale alla concentrazione dei relativi elementi.



Fig 3.3 Spettrometro *Axios* per analisi in fluorescenza a raggi X

3.3 Determinazione delle sostanze volatili

Alle analisi della composizione del sedimento ottenute mediante tecnica XRF sono state affiancate le analisi per la determinazione del contenuto di componenti volatili e di sostanza organica nel sedimento mediante la tecnica della "Loss of weight on ignition" (LOI) conosciuta anche come perdita per calcinazione.

Si tratta di una tecnica termogravimetrica che ha lo scopo di individuare il contenuto di carbonio organico e acqua all'interno del sedimento.

La stima della LOI% si ottiene dalla perdita in peso del campione a seguito dell'aumento della temperatura. Il peso perduto durante la reazione è facilmente misurabile pesando, con una bilancia di precisione, i campioni di sedimento prima e dopo il riscaldamento in muffola (Fig. 3.4). In particolare, una aliquota di campione è stata immessa in un crogiolo del quale era stata misurata in precedenza la tara ed è stato sottoposto a un primo riscaldamento a 110° C per un tempo di due ore. In un secondo momento il campione all'interno del crogiolo, è stato sottoposto a una seconda fase di riscaldamento per un tempo di almeno tre ore a una temperatura di 550°C. Trascorse le tre ore è stato valutato il peso del campione e si è passati alla terza e ultima fase. Il crogiolo è stato sottoposto a un riscaldamento di dodici ore a una temperatura di 900°C.

Durante queste tre fasi avvengono diverse reazioni all'interno del campione: in particolare intorno a 110° C viene persa l'acqua di umidità, a 550°C la sostanza organica viene ossidata con conseguente formazione di anidride carbonica (CO₂) e a 900° C si ha decomposizione dei carbonati e conseguente rilascio di CO₂ e formazione di ossidi. La perdita di peso è strettamente correlata al contenuto di sostanza organica e dei carbonati ed è stato valutata per le tre reazioni in questo modo:

$$LOI = \frac{PESO\ CROGIOLO\ PIENO - PESO\ CROGIOLO\ ALL'USCITA\ DEL\ FORNO}{PESO\ CROGIOLO\ PIENO - PESO\ CROGIOLO\ VUOTO} * 100$$

La LOI è stata poi affiancata alle analisi effettuate in XRF.



Figura 3.4 - Fasi di determinazione della LOI

3.4 Campionamento della acque

La seconda fase del lavoro di tesi ha visto come oggetto di studio le acque prelevate durante il campionamento avvenuto nell'area Caretti a partire dal 5 Novembre 2013.

L'obiettivo primario del lavoro di campionamento è stato quello di prelevare aliquote di acque rappresentative della composizione chimico-fisica di falda e per farlo sono stati utilizzati i piezometri multilivello installati nel Luglio 2013 e descritti nel paragrafo precedente.

Prima di effettuare il campionamento vero e proprio è stato necessario assicurarsi che i campioni di acque prelevati conservassero realmente i caratteri rappresentativi dell'acquifero. All'interno del piezometro, infatti, l'acqua potrebbe rimanere intrappolata al di sopra del tratto filtrante e di conseguenza presentare caratteristiche chimico-fisiche non legate direttamente all'acquifero in quanto esposta direttamente a eventuali infiltrazioni superficiali o a reazioni chimiche con l'ossigeno atmosferico. Il campionamento è stato pertanto preceduto da una fase di spurgo, volta all'eliminazione di una aliquota di acqua non rappresentativa dell'acquifero (Fig 3.5). L'operazione di spurgo è stata effettuata per ogni piezometro e per ogni singola porta all'interno di esso. Il volume di acqua spurgata è stato calcolato in base al volume di acqua presente nel pozzo in condizioni di staticità infatti è stato spurgato un volume di circa 3 volte quello presente in condizioni statiche. Il campionamento delle acque è stato effettuato mediante l'ausilio di pompe peristaltiche alimentate a batteria e il pompaggio è stato effettuato a basso flusso in modo da evitare eventuali disturbi nell'acquifero.



Figura 3.5 - Fasi di lavoro del campionamento acque nell'area Caretti, Novembre 2013.

Le acque campionate sono state oggetto di diverse analisi in particolare per ogni porta del piezometro sono stati prelevati:

- 250 ml per analisi di anioni, filtrata in campo non acidificata ,
- 250ml per analisi di cationi, filtrata in campo, acidificata con acido nitrico,
- 100 ml filtrata, acidificata con HCl,
- 100 ml per bianco di campo, non filtrato, non acidificato,
- 200 ml destinate ai laboratori di Lipsia,
- 2L per analisi di composti organici volatili.

I campioni di acqua sono stati sottoposti ad analisi di campo prima e in laboratorio poi; in particolare in campo sono stati misurati parametri fisici di conducibilità, pH, potenziale di ossidoriduzione, di alcalinità e temperatura mediante l'ausilio di una sonda e una cella di flusso. In un secondo momento sono state valutate le concentrazioni di NH_4^+ , Fe^{2+} e H_2S mediante l'uso di uno spettrofotometro portatile a raggio singolo.

Le analisi di laboratorio per le acque prelevate sono state svolte presso i laboratori di Scienze Ambientali "Renzo Sartori" di Ravenna dove mediante la tecnica di cromatografia

ionica e di assorbimento atomico sono stati analizzati e quantificati rispettivamente la componente anionica e cationica dei singoli campioni.

La cromatografia a scambio ionico ha permesso di individuare le specie anioniche presenti nelle acque, essa si basa sulla separazione degli elementi mediante colonna di scambio ionico in base alla loro affinità per la fase stazionaria. La soluzione contenente gli analiti separati è definita eluente e passa attraverso il soppressore, il quale ha lo scopo di abbassare la conducibilità dell'eluente e di esaltare il segnale dell'analita, rilevato in seguito grazie a un conduttimetro. Il riconoscimento degli anioni rilevati avviene analizzando i tempi di ritenzione dei picchi del campione in relazione a quelli di riferimento. La concentrazione di un elemento è determinata confrontando l'area del picco con una curva di taratura specifica per quell'analita. Sono stati analizzati: cloruri, fluoruri, solfati, nitrati e elementi presenti in minore concentrazione come fosfati, bromuri e nitriti.

L'ultima fase di lavoro in laboratorio ha avuto come oggetto lo studio della componente cationica e degli elementi in tracce all'interno dei campioni delle acque.

Con lo spettrofotometro di assorbimento atomico sono state rilevate le concentrazioni di Ca, Na, Mg e K per tutti i campioni di acqua prelevati mentre, solo per i 30 campioni selezionati per il presente studio, sono state analizzate le concentrazioni di Mn, Ni e Zn.

La spettrometria di assorbimento atomico è una tecnica quantitativa e qualitativa basata sull'assorbimento di lunghezze d'onda specifiche da parte degli atomi costituenti il campione.

I valori di assorbanza ottenuti sono stati poi correlati con i valori ottenuti dalla calibrazione dello strumento. Quest'ultima è stata effettuata per ogni elemento analizzato e le rette di calibrazione sono state ottenute mediante l'utilizzo di soluzioni standard a concentrazione nota di 0,2- 0,5 -1-2-5-10- 20mg/l.

Le concentrazioni di Mn, Ni e Zn sono state ottenute mediante un sistema di atomizzazione con fornello di grafite (GFAAS) (Graphite Furnace Atomic Absorption System) in quanto quest'ultima permette l'analisi di elementi presenti in basse concentrazioni nel campione. L'atomizzazione in fiamma (FAAS) (Flame Atomic Absorption System) permette invece di ottenere la concentrazione di elementi a concentrazioni elevate.

3.5 Trattamento e elaborazione dei dati

L'elaborazione dei dati ha interessato sia i risultati ottenuti sui campioni mediante le metodologie sopra indicate, sia dati ottenuti dal lavoro di tesi di Paola Posella (Posella, 2014) riguardanti l'area di indagine.

I dati sono stati assemblati in un unico database, realizzato mediante il software Microsoft Excel ed elaborati, in un secondo momento, con il software GCDkit (*Geochemical Data Toolkit for Windows*). I dati sono stati elaborati in maniera grafica prima e poi sottoposti ad elaborazioni di natura statistica tra cui grafici a scatola, o boxplot, (*Box-and-whiskers plot*) (Fig. 3.6).

I boxplot sono una rappresentazione grafica dei principali indici statistici che descrivono una distribuzione dei dati. La scatola (box) corrisponde alla parte centrale della distribuzione e ne comprende il 50%. I suoi estremi sono costituiti dal primo e terzo quartile, che indicano rispettivamente il 25° e 75° percentile.

La differenza tra i due quartili, detti anche superiore e inferiore, viene definita differenza interquartile. Il segmento verticale posto al centro della scatola indica la mediana dei dati mentre le due linee esterne alla scatola, dette baffi, (*wiskers*) rappresentano il minimo e massimo della distribuzione. Valori anomali, fuori dall'intervallo sono definiti *outliers*.

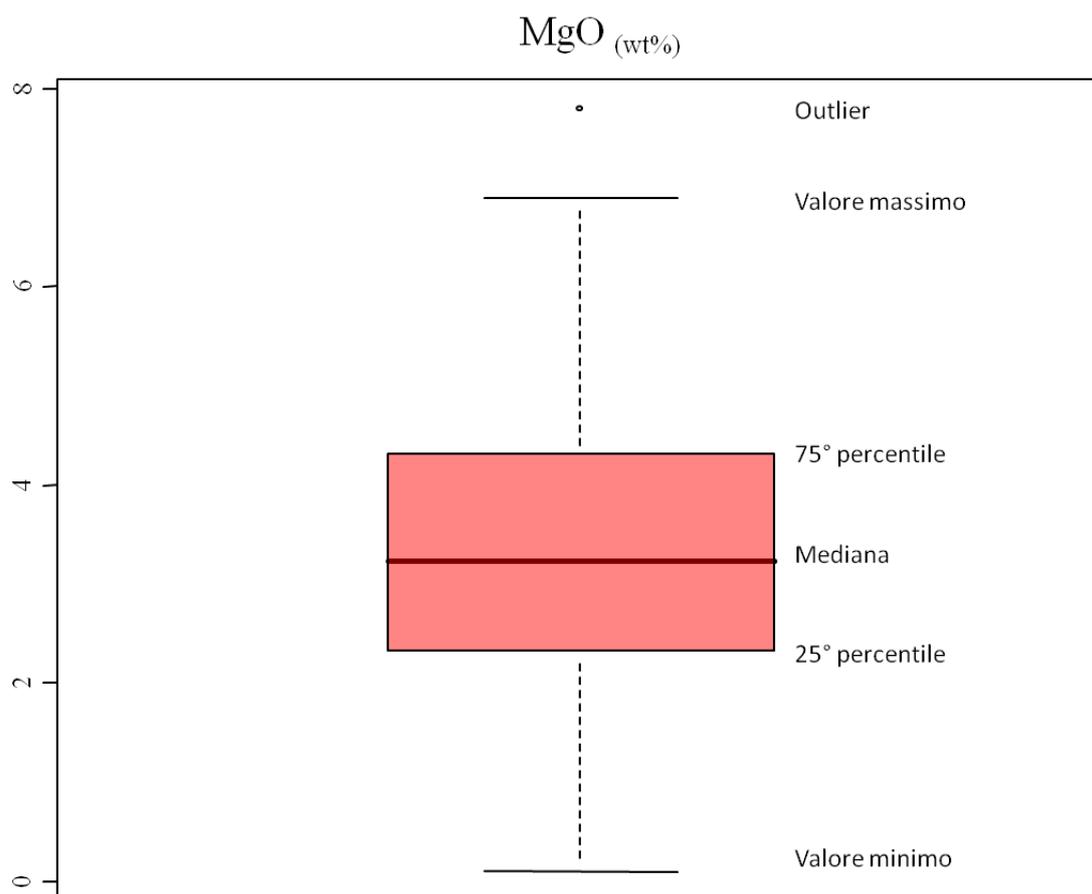


Figura 3.6 - Boxplot della concentrazione di MgO.

CAPITOLO 4 - RISULTATI E DISCUSSIONE

4.1 Sedimenti

Nel seguente capitolo verranno presentati e discussi i risultati ottenuti dalle analisi sulla composizione chimica dei sedimenti, che sarà analizzata sulla base delle variazioni di concentrazione mostrate dagli elementi maggiori e dagli elementi in traccia in relazione ad aspetti tessiturali, evidenziando eventuali correlazioni tra gli elementi presenti nella matrice solida.

Sulla base di studi di letteratura sono state analizzate le concentrazioni di alcuni elementi in traccia al fine di delinearne aspetti di provenienza.

Da ultimo verranno messe a confronto le distribuzioni statistiche di alcuni elementi nei sedimenti e nei campioni di acque. Le concentrazioni di Mn, Ni, Zn, As e Cl sono inoltre state confrontate con le concentrazioni degli stessi per le acque della rete di monitoraggio ARPA.

La figura 4.1 riporta la distribuzione statistica degli elementi maggiori all'interno dei campioni di sedimento mentre in figura 4.2 sono rappresentati gli elementi in traccia. In generale la variabilità dei dati è piuttosto ampia, come dimostrato dagli intervalli di variazione particolarmente ampi mostrati da quasi tutti gli elementi, alcuni dei quali presentano outlier, particolarmente numerosi per S, Cl, As, Ba.

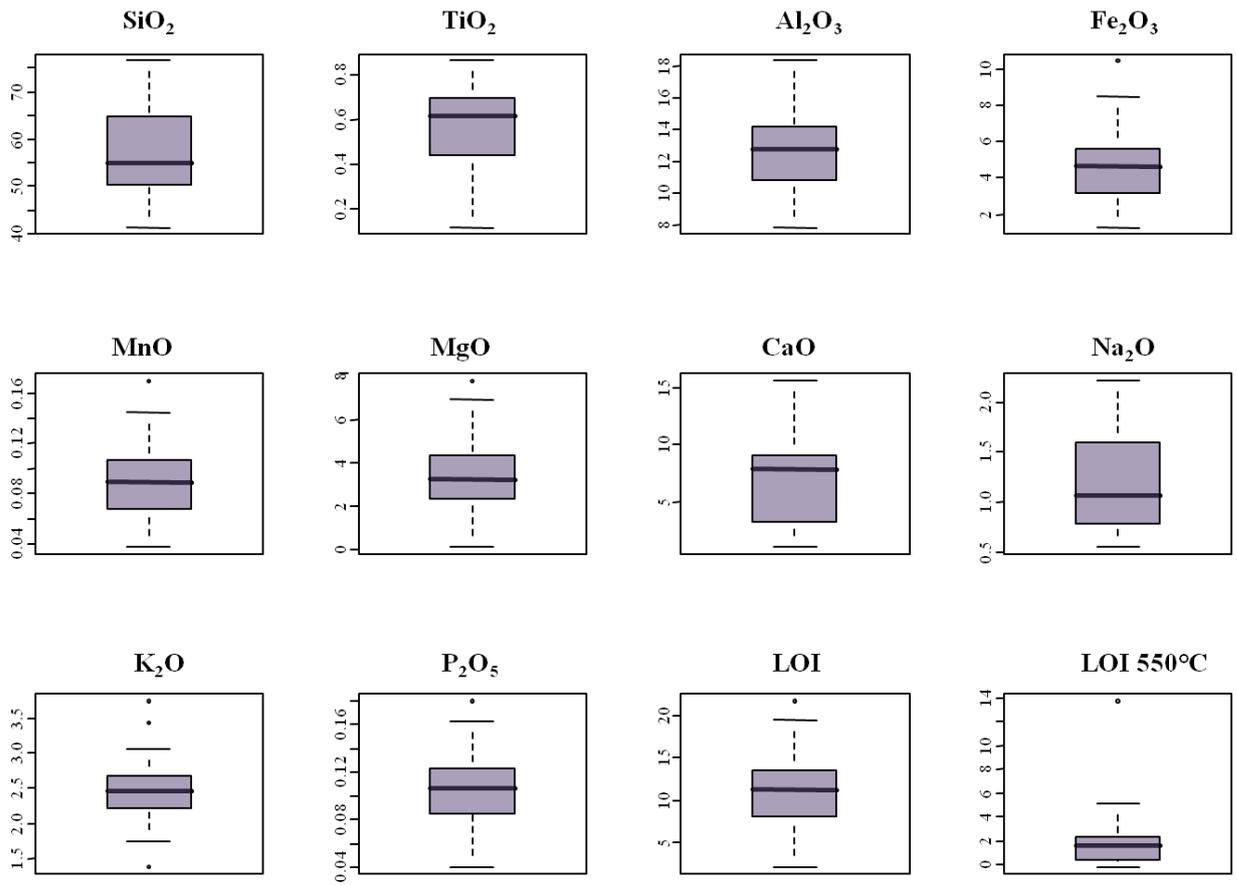


Figura 4.1 - Boxplot della distribuzione degli elementi maggiori (dati in % in peso dell'ossido)

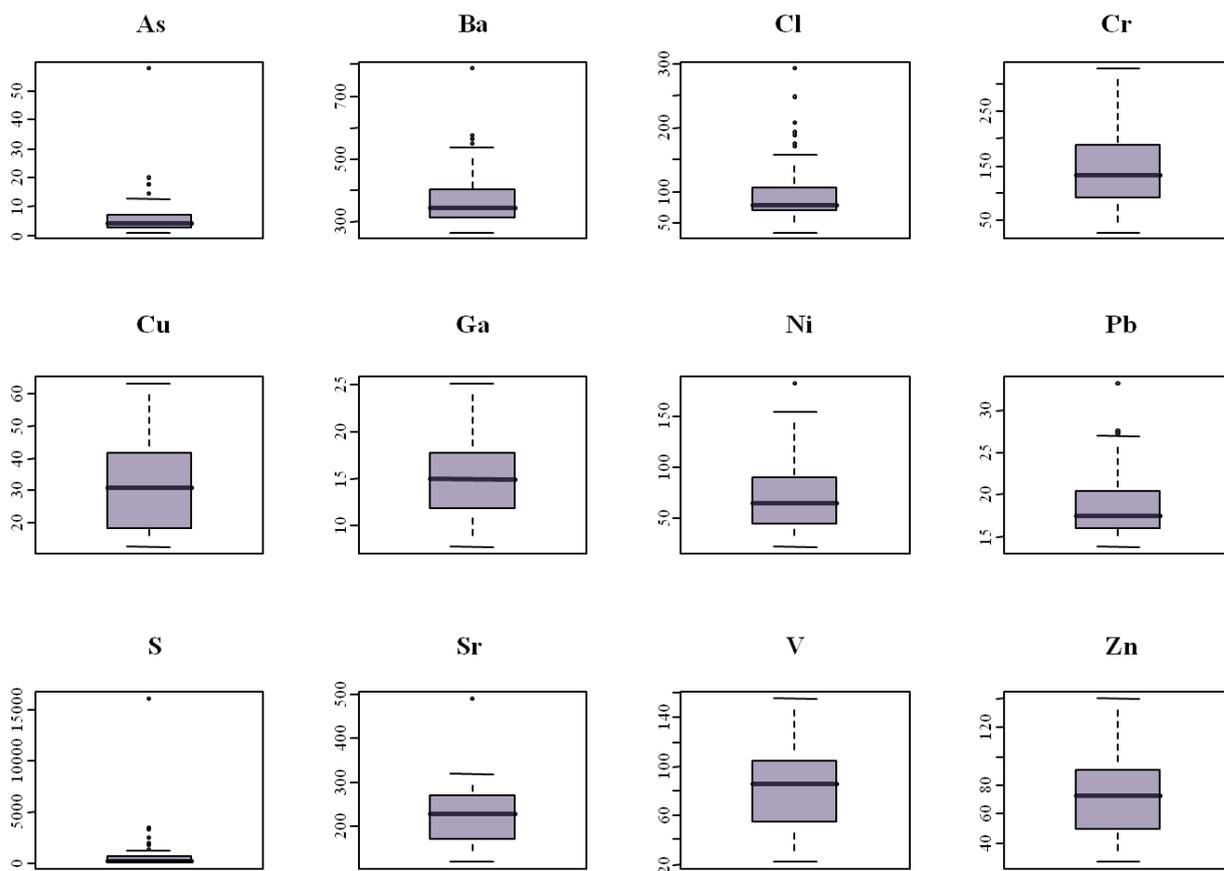


Figura 4.2 - Boxplot della distribuzione degli elementi in traccia (concentrazioni espresse in ppm)

I profili di variazione-sondaggio (Fig. 4.3) evidenziano la presenza di porzioni a composizione omogenea al suo interno, segnalano la posizione di eventuali picchi anomali e consentono di raggruppare tra di loro elementi con profilo simile.

La silice (SiO_2 %) mostra un andamento molto variabile, con concentrazione compresa tra 41,39% e 76,49%. Le concentrazioni più basse si rinvengono nei sedimenti del sondaggio FES1 in corrispondenza di sedimenti a granulometria fine. Valori di concentrazione più alti si evidenziano nell'intervallo di profondità compreso tra -34,50 e 50,50 metri in corrispondenza di un aumento nella granulometria dei sedimenti.

Il Sodio (Na_2O) mostra un andamento del tutto simile lungo la verticale. Le concentrazioni di Na_2O variano tra 0,55% e 2,21% registrando concentrazioni maggiori nel sondaggio FES2 in particolare tra -32,50 e -52,50. Valori elevati sono individuabili anche nella parte bassa del sondaggio.

Il Calcio (espresso come CaO) lungo i due sondaggi evidenzia un andamento opposto al SiO₂, con un intervallo di variazione compreso tra 1,09% e 15,56%. Le concentrazioni hanno profilo variabile nel primo sondaggio con un valore massimo a profondità di -15,50 metri laddove SiO₂ registra un valore minimo. Man mano che si procede lungo la verticale il contenuto di CaO tende a mantenersi stabile fino alle profondità di -38,50 metri dove la concentrazione diminuisce significativamente fino alla profondità di -50,50 metri, in corrispondenza della porzione a maggiore contenuto di SiO₂.

Lo stronzio, che comunemente sostituisce il calcio in molti minerali, mostra un andamento del tutto simile a CaO nei due sondaggi. Si evidenzia un valore minimo pari a 119 ppm a -5,50 metri e un massimo pari a 492 ppm a -15,50 metri, in linea con il valore massimo registrato per CaO. Anche lo Sr mostra valori bassi ed omogenei tra -38,50 e -50,50 metri. La concentrazione di SiO₂ mostra un andamento opposto a quello evidenziato dalla LOI. Quest'ultima mostra valori compresi tra 2,06% e 21,77%. Nel sondaggio FES1 l'andamento è variabile con alternanze di concentrazione piuttosto evidenti. Da -30,50 metri fino a -50,50 metri si ha una costante diminuzione dei valori fatta eccezione per una concentrazione piuttosto elevata a profondità di -37,50 metri. Le concentrazioni maggiori si evidenziano nel sondaggio FES1 e nella parte alta del sondaggio FES2, in campioni a granulometria fine.

Il Magnesio (espresso come MgO) è presente nei sedimenti con concentrazioni comprese tra 0,10% e 7,79%. Nel sondaggio FES1 mostra un andamento opposto alla frazione carbonatica, ad eccezione del picco a -15,50 metri. Nel secondo sondaggio il profilo di MgO è più regolare, con valori di concentrazione relativamente bassi, fino alla profondità di -51,50 metri dove si registra la massima concentrazione e da cui comincia una porzione a concentrazione relativamente più alta, a meno del minimo a -56,50.

L'Alluminio (espresso come Al₂O₃) varia tra 7,87% e 18,32%, con profilo piuttosto irregolare nella parte alta, con frequenti oscillazioni della composizione, complementari a quelle di CaO. Nel sondaggio FES2, si osservano concentrazioni più costanti e generalmente basse fino alla profondità di -51,50 metri, mantenendosi poi su concentrazioni mediamente più elevate. Questa profondità risulta essere significativa anche per molti altri elementi.

Andamenti nella concentrazione simili a quello di Al₂O₃ è mostrato da ferro (Fe₂O₃) e titanio (TiO₂). Fe₂O₃ varia tra 1,29% e 10,4%. La distribuzione è piuttosto omogenea nel sondaggio FES2 dove i valori di concentrazione risultano più bassi. Il valore massimo di concentrazione è presente a profondità -51,50 m, come già segnalato per altri elementi.

Una distribuzione verticale del tutto simile si evidenzia nel TiO_2 presente però in concentrazione piuttosto basse. Le concentrazioni più elevate sono associate a sedimenti di natura argillosa mentre valori più bassi si distribuiscono in sedimenti a granulometria sabbiosa.

Tra gli elementi in traccia il Vanadio (V), il Cromo (Cr) e il Nichel (Ni) mostrano profili confrontabili con quelli di Al_2O_3 , TiO_2 e Fe_2O_3 . Le concentrazioni più elevate di questi elementi sono nel sondaggio FES1, in particolare nei primi 10 metri di profondità con picchi elevati di concentrazione a -4,50m e 10,50m. Man mano che si procede lungo la verticale la concentrazione di Cr, Ni e V diminuisce raggiungendo valori minimi a -16,50m e -36,50m.

Il profilo è abbastanza irregolare nel primo sondaggio, mentre diventa più regolare nel secondo sondaggio con aumento nella parte bassa a -53,50m di profondità per Cr e Ni e a -51,50m per V.

Il Gallio (Ga) ha un andamento simile a quello di Al_2O_3 con alternanze evidenti nel primo sondaggio e una progressiva diminuzione di concentrazione a partire da -31,50 metri fino a -51,50 metri dove si registra un picco nella concentrazione. A profondità maggiori il Ga tende a diminuire, ritornando su valori simili a quelli della prima parte.

Il Potassio (espresso come K_2O) varia da un minimo di 1,37% a un massimo di 3,74%. La distribuzione di K_2O lungo il primo sondaggio risulta affine all'andamento di Al_2O_3 . Le concentrazioni più elevate sono riferibili ai sedimenti meno profondi fatta eccezione per un minimo nella concentrazione a -16,50 metri. Con la profondità le concentrazioni diventano più omogenee e con valori leggermente più bassi. Si evidenzia a -51,50 metri un incremento importante comune a numerosi altri elementi.

Il Manganese (espresso come MnO) è presente in concentrazioni ridotte e varia in un intervallo compreso tra 0,04% e 0,17%. La distribuzione nei sondaggi ha andamento eterogeneo con continue oscillazioni di concentrazione in FES. Le concentrazioni minori si riscontrano in FES2 tra -35,50m e -48,50m. mentre la parte più bassa presenta i concentrazioni più alte.

Il Bario (Ba) mostra un andamento delle concentrazioni del tutto opposto a MnO in FES1 con picchi positivi alle profondità di -10,50m, -18,50m e -24,50. Nel sondaggio FES2 le concentrazioni sono più omogenee fatta eccezione per un valore molto alto a -51,50m e uno leggermente minore a -59,50m.

Il Fosforo (espresso come P_2O_5), varia tra 0,04% e 0,18%. L'andamento della concentrazione è irregolare con continue oscillazioni in entrambi i sondaggi. Le

concentrazioni più basse di P_2O_5 si registrano a partire da -32,50m fino a -50,50m con concentrazioni eccezionalmente elevate a -39,50m e a -46,50m. L'andamento delle concentrazioni di P_2O_5 è del tutto confrontabile con quello riportato da Zr presente nei sedimenti con valori di concentrazione compresi tra 54 ppm e 291 ppm. La distribuzione è irregolare nel primo sondaggio e più omogenea in profondità, dove le concentrazioni sono minori.

Cu, Pb e Zn mostrano un andamento delle concentrazioni molto simile. Valori maggiori di concentrazione si evidenziano nei primi dieci metri del sondaggio FES1 e tendono a diminuire con la profondità.

Cu e Zn diminuiscono nell'intervallo compreso tra -31,50m e -50,50m mentre il Pb è presente in questo intervallo, in concentrazioni piuttosto omogenee. Un picco della concentrazione si registra per i tre elementi a -51,50m. Sedimenti più profondi mostrano concentrazioni simili a quelle rilevate nel primo sondaggio.

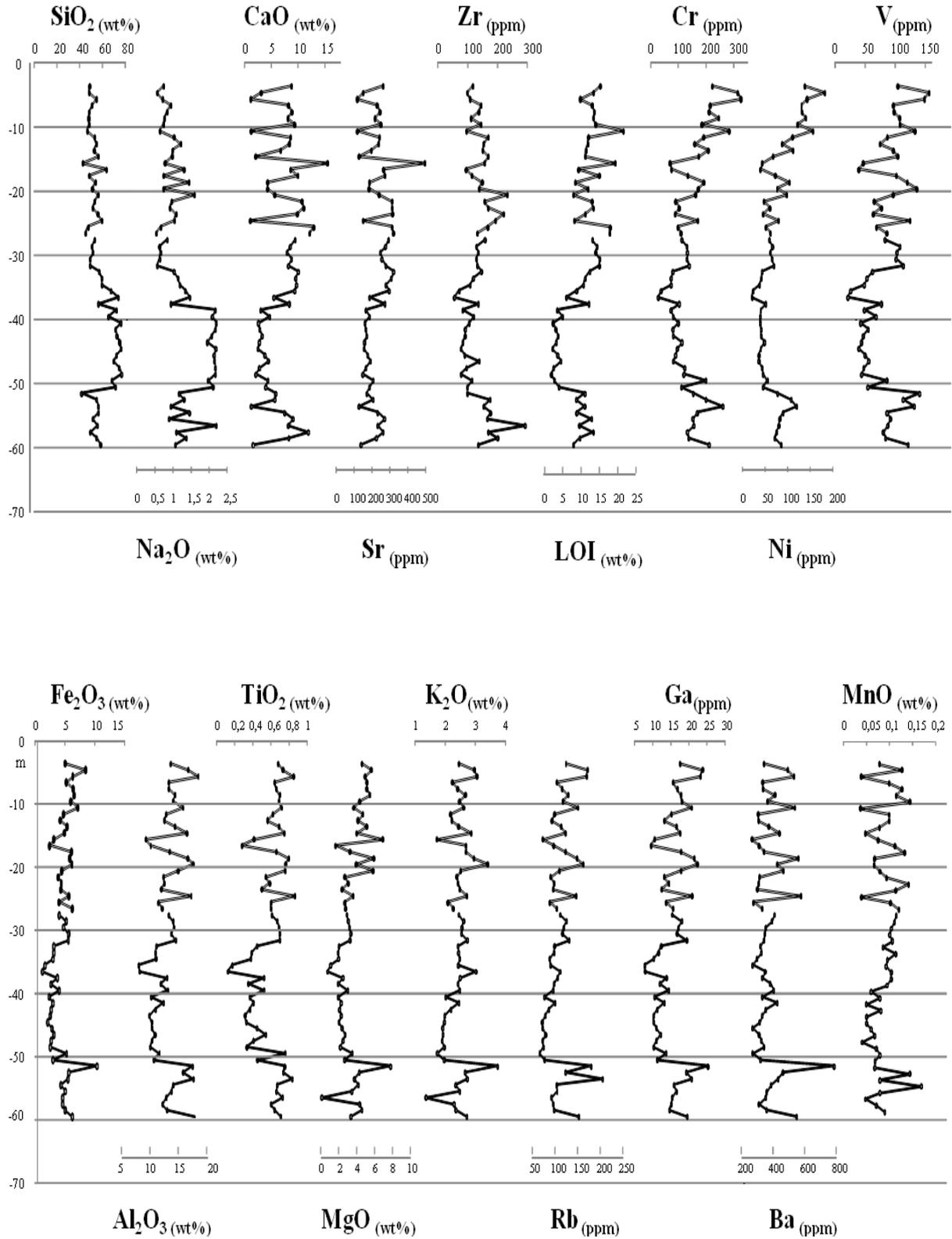
Lo Zolfo, espresso come S, è presente nei sedimenti in concentrazioni comprese tra 90 ppm e 16090ppm. La distribuzione è piuttosto eterogenea nel primo sondaggio dove le concentrazioni di S sono molto alte nell'intervallo tra -10,50 metri fino a -18,50m con un picco di concentrazione a -14,50m. Concentrazioni inferiori caratterizzano i primi dieci metri del sondaggio e i sedimenti compresi tra -18,50m e -26,50m. Più omogenee le concentrazioni in FES2, dove a partire da -37,50m fino alla fine del sondaggio si rilevano le concentrazioni minori di S fatta eccezione per valori particolarmente elevati a -51,50m e a -53,50m.

Alla profondità di -10,50 m si rileva una concentrazione anomala di S con un valore pari a 16090 ppm. A questa profondità si evidenziano picchi anche nelle concentrazioni di Cu, LOI550 e As.

L'arsenico (As) è presente in un intervallo di concentrazione compreso tra 1 ppm, e 57 ppm. e mostra un andamento piuttosto omogeneo lungo tutta la profondità. Non si rilevano particolari oscillazioni fatta eccezione per i sedimenti a profondità -51,50m e -53,50m. Come già evidenziato, si rileva un picco di concentrazione a profondità -10,50m.

Il cloro(Cl) presenta valori di concentrazione compresi tra 35 ppm e 291 ppm. Le concentrazioni maggiori si rilevano nel sondaggio FES1, con valori particolarmente elevati all'interno dei campioni prelevati fino a profondità di -17,50metri. In questo intervallo si rilevano picchi di concentrazione alle profondità di -12,50m e -13,50m. Le concentrazioni di cloro sono più basse nel sondaggio FES2 all'interno del quale l'andamento è piuttosto omogeneo fatta eccezione per i sedimenti a profondità di -51,50m. I valori minimi nella

concentrazione di cloro si registrano a profondità elevate, nell'intervallo compreso tra -52,50m fino a -57,50m.



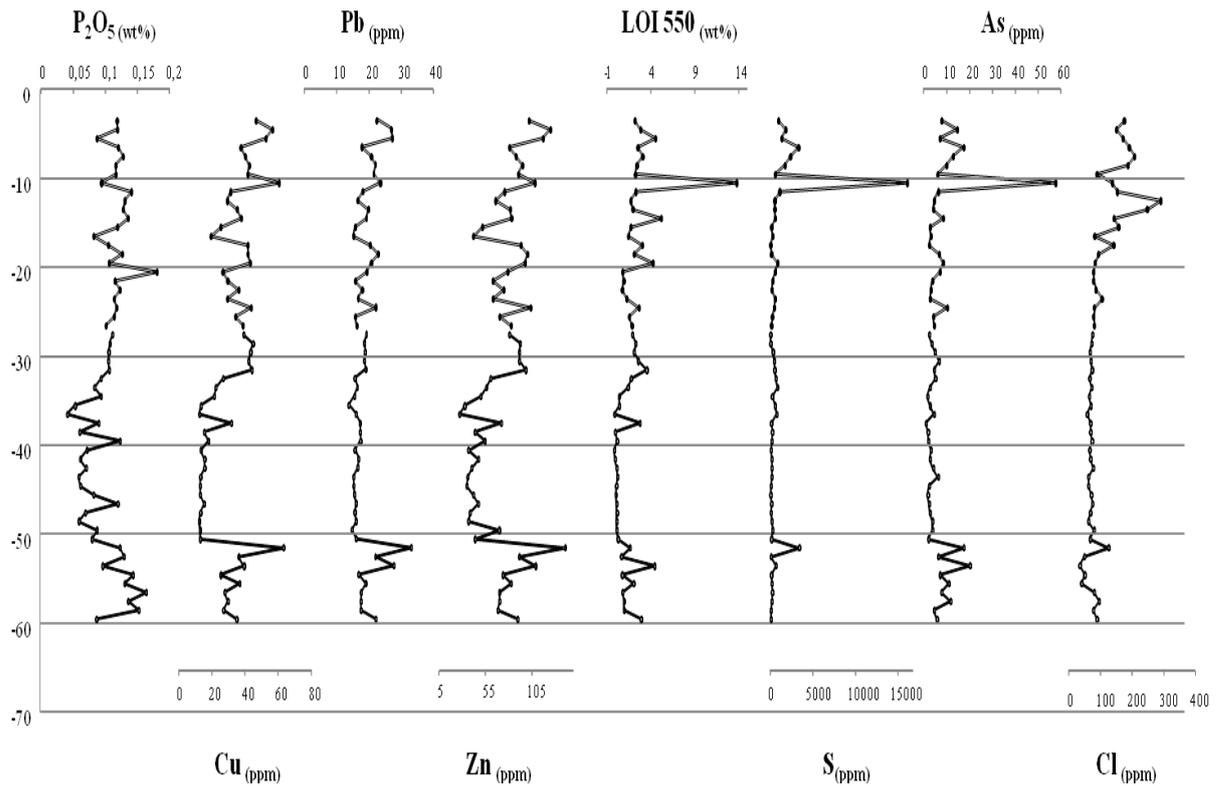


Figura 4.3 - Profili delle concentrazioni di elementi maggiori e in tracce all'interno dei sedimenti.

La geochimica dei sedimenti dei sondaggi FES1 e FES2 è caratterizzata da una composizione mista dovuta alla presenza di elementi associati sia a frazione silicatica che carbonatica.

La distribuzione degli elementi sembra essere legata agli aspetti tessiturali dei sedimenti, si rilevano infatti differenze marcate nella concentrazione di alcuni elementi a seconda della granulometria.

Il sondaggio FES1, costituito perlopiù da sedimenti di natura argillosa, mostra un andamento oscillante delle concentrazioni, in particolare si rilevano variazioni importanti anche a distanza di pochi metri di profondità.

Il sondaggio FES2 si compone nei primi e negli ultimi metri di profondità di sedimenti argillosi o limosi che manifestano composizioni chimiche solitamente simili a quelle del sondaggio FES1. La porzione centrale del sondaggio, con uno spessore di circa 20 metri è interessata, invece, da sabbie medie e grossolane con caratteristiche chimiche che si discostano da quelle evidenziate per i sedimenti argillosi.

Le concentrazioni di SiO_2 e Na_2O nei sedimenti presentano un andamento opposto a quello evidenziato dalla maggior parte degli elementi, in particolare sono presenti in concentrazioni piuttosto basse e omogenee nel sondaggio FES1. Le concentrazioni aumentano con la profondità raggiungendo valori elevati nell'intervallo interessato da sedimenti sabbiosi medi e grossolani per poi abbassarsi nuovamente nei sedimenti più profondi.

Al_2O_3 , Ti_2O , Fe_2O_3 , Ga, sono fortemente associati alla frazione argillosa del sedimento. Essi infatti presentano concentrazioni maggiori in FES1 rispetto a FES2 dove diminuiscono a partire da -30,50 m fino a -50,50m nell'intervallo corrispondente a sedimenti di tessitura sabbiosa.

Ni, Cr, V riflettono una componente ultramafica dei sedimenti, comune nell'area e mostrano un andamento simile a quello riferibile alla frazione argillosa, sia pure con picchi di concentrazione nei primi dieci metri del sondaggio FES1. Basse concentrazioni di questi elementi sono da attribuire ai sedimenti sabbiosi.

MnO , K_2O , Rb presentano una distribuzione più omogenea delle concentrazioni nei sedimenti sebbene siano anch'essi associati a sedimenti argillosi, mostrando le concentrazioni minori nel sondaggio FES2.

Il sondaggio FES1 riporta, inoltre, concentrazioni elevate di Cu, Pb e Zn presenti in misura minore in FES2.

LOI e S non presentano un andamento particolarmente evidente della concentrazione fatta eccezione per alcuni campioni del sondaggio FES1 compresi tra le profondità di -10,50m e -14,50m.

Le concentrazioni di Al_2O_3 , Ti_2O , Fe_2O_3 , K_2O , Ga, Ni, Cr, V risultano minime, per FES1, alle profondità di -15,50 e 16,50 m dove i sedimenti sono di natura argillosa ma con una forte componente organica. Alla stessa profondità si rileva un aumento nella concentrazione di CaO, Sr e MgO.

Nel sondaggio FES2 le concentrazioni minori di Al_2O_3 , Ti_2O , Fe_2O_3 , K_2O , Ga, Ni, Cr, V, si evidenziano alle profondità di -35,50m e -36,50m in corrispondenza dell'aumento della granulometria e della parte apicale del corpo sabbioso.

I sedimenti prelevati a profondità -51,50m mostrano concentrazioni elevate e anomale per tutti gli elementi fatta eccezione per SiO_2 e Na_2O che rilevano un valore minimo a questa profondità.

4.2 Acque

Nel seguente paragrafo verranno presentati e discussi i risultati relativi alle analisi di assorbimento atomico effettuate su 30 campioni di acqua prelevate per le concentrazioni di Mn, Ni e Zn.

Di seguito sono riportati i profili relativi alle concentrazioni di Mn, Ni e Zn (Fig 4.4).

Il Manganese è presente nelle acque campionate con concentrazioni comprese tra 0,10 e 12,7 mg/L. La concentrazione mostra un profilo piuttosto omogeneo caratterizzato da valori più elevati nei campioni meno profondi mentre concentrazioni piuttosto basse man mano che aumenta la profondità. Le concentrazioni maggiori si rilevano alle profondità comprese tra -5,46m e -14,43m. Il valore più alto si rileva nel campione di acqua prelevato a -7,97m.

Il Nichel mostra un profilo caratterizzato da oscillazioni nella concentrazione fino alle profondità di -31,73m e più omogeneo a maggiori profondità. Le concentrazioni di Ni variano in un intervallo compreso tra 0 e 10,84 µg/L, fatta eccezione per un valore di concentrazione pari a 47,6 µg/L alla profondità di - 7,97m in corrispondenza del massimo del Mn.

Il profilo delle concentrazioni dello Zinco è simile a quello mostrato da Mn sebbene quest'ultimo presenti concentrazioni maggiori. Le concentrazioni di Zn variano infatti da 0 a 0,11 µg/L e sono più elevate nei campioni di acqua prelevati nei primi 15 metri di profondità mentre risultano tendenti allo zero nelle acque più profonde.

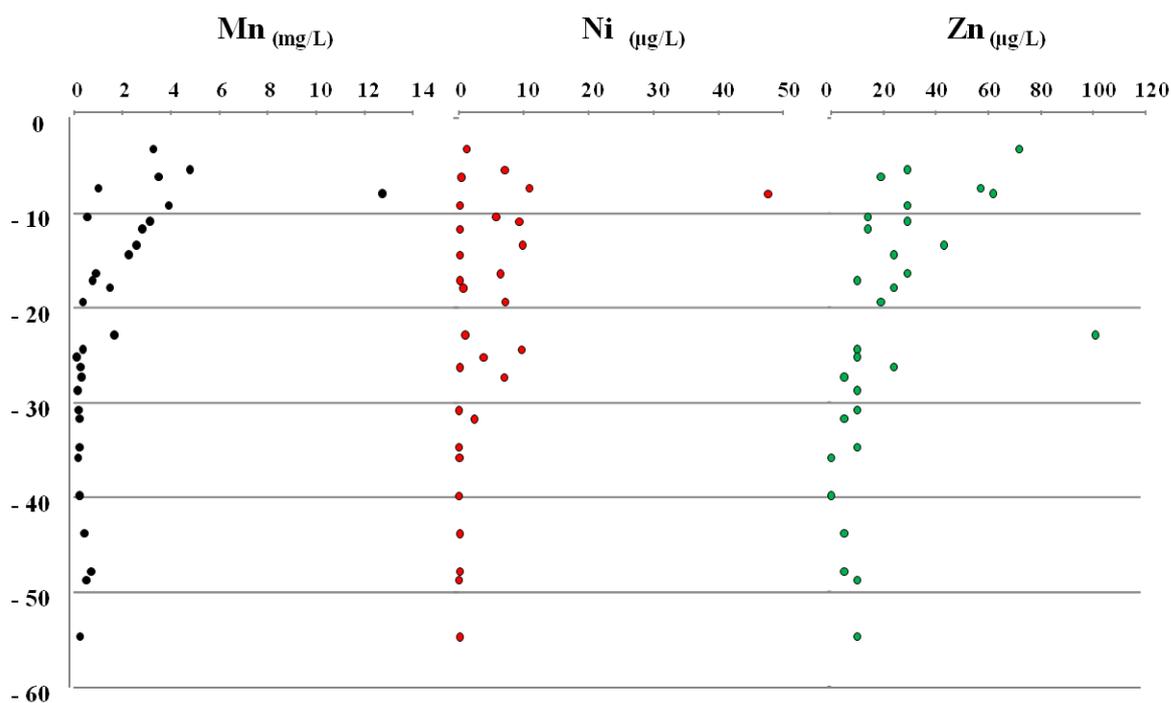


Fig 4.4 - Profili di concentrazioni di Mn, Ni e Zn nelle acque.

Le concentrazioni di Mn, Ni, Zn, As e Cl sono state confrontate con le concentrazioni degli stessi nei dati delle acque provenienti dall'archivio della rete di Montitoraggio Regionale ARPA (Fig. 4.5), rilevati a partire dal 1976 fino al 2009.

Per una prima valutazione delle concentrazioni sono stati considerati solo alcuni dei pozzi della rete, selezionati sulla base del corpo acquifero filtrato. In particolare, sono stati presi in esame i pozzi filtranti il corpo acquifero A1 con l'obiettivo di rilevare eventuali somiglianze o differenze con le acque prelevate nell'acquifero A1 del sito Caretti. L'A1 definisce una porzione importante dei sondaggi analizzati interessando, nel sito di studio, le profondità comprese tra -33,50m e -50,50m.

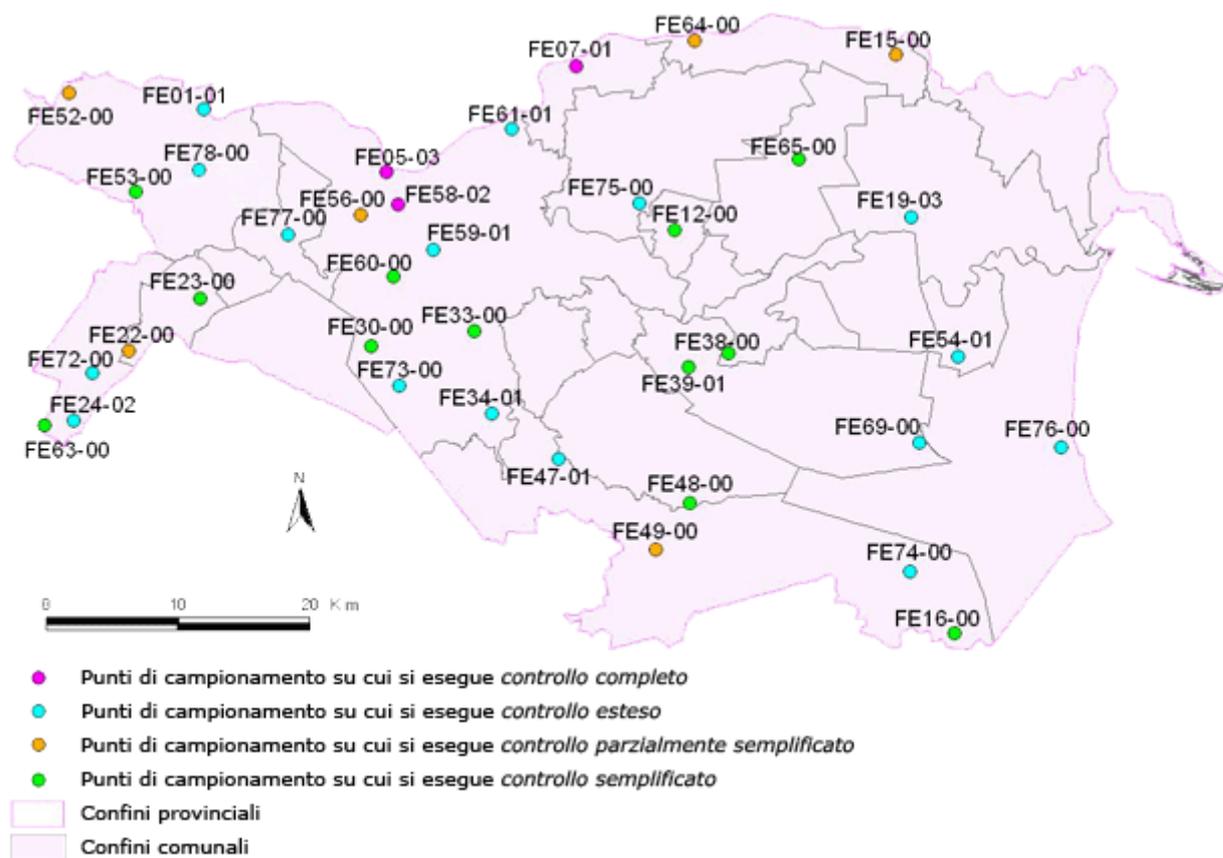


Figura 4.5 - Rete di monitoraggio regionale ARPA delle acque sotterranee del 2009.

Questo approccio ha permesso di selezionare 20 pozzi, ubicati tutti nella provincia di Ferrara, per i quali la rete di monitoraggio fornisce informazioni sulla soggiacenza, e solo per 12 di essi, invece, vengono fornite le analisi chimiche delle acque.

La tabella 4.1 riporta le concentrazioni di Mn, Ni, Zn, As e Cl rilevate nelle acque provenienti dall'acquifero A1 nel sito Caretti e per la rete di monitoraggio ARPA.

Tabella 4.1 - Concentrazioni rilevate in A1

	Sito Caretti					Rete ARPA				
	Min	Max	Media	Mediana	N campioni	Min	Max	Media	Mediana	N campioni
Mn (µg/L)	155	687	339,57	208	7	10	2986	301	245,5	392
Ni (µg/L)	0	2,43	0,42	0,1	7	1	47,1	5,71	3	358
Zn (µg/L)	0	10	5	5	7	2,5	15471	288,14	26	385
As (µg/L)	0	3,94	0,83	0,33	7	0,5	78	3,68	1	358
Cl (mg/L)	37,66	145,19	80,30	68,00	7	9	2818	507,39	117	393

Dalla tabella è possibile vedere che la concentrazione media di Mn registrata in A1 nel sito Caretti è simile alla concentrazione rilevata nella provincia di Ferrara. Il valore massimo di Mn per il sito di studio risulta molto inferiore a quello registrato per la rete ARPA, nell'area NE della provincia di Ferrara. Valori simili ai massimi registrati nel sito Caretti si rilevano nell'area di Bondeno, a NO di Ferrara.

Un andamento diverso rispetto al Mn si evidenzia per le concentrazioni di Ni, Zn e As che presentano, nel sito Caretti, valori medi molto inferiori. Il Nichel mostra, per la rete ARPA, valori di concentrazione al di sotto del limite di rilevabilità con i valori più alti di concentrazione nei pozzi dell'area di Bondeno. Valori simili alle concentrazioni massime di Nichel del sito Caretti si riscontrano per i pozzi dei comuni a NE di Ferrara, prossimi al Po. Lo Zinco è presente in concentrazioni elevate nelle acque dell'A1 della provincia di Ferrara mentre presenta valori particolarmente bassi nel sito in esame. Le concentrazioni di Zn maggiori sono state registrate nei pozzi della città di Ferrara.

L'Arsenico nelle acque del sito Caretti presenta concentrazioni inferiori rispetto a quelle registrate nella rete provinciale, in particolare si registra un valore massimo nel comune di Berra, a NE di Ferrara mentre le acque dei pozzi di Ferrara presentano valori simili a quelli delle acque di Caretti.

Il Cloro è presente nell'acquifero A1 con concentrazioni molto elevate sebbene la media del sito Caretti sia molto inferiore a quella della rete ARPA. I valori massimi registrati nei sondaggi sono simili a quelli registrati per le acque di Ferrara e Bondeno, mentre i valori massimi registrati per la rete ARPA si rilevano nel comune di Jolanda di Savoia.

La tabella 4.2 riporta le concentrazioni di Mn, Ni, Zn, As e Cl per i 30 campioni di acque prelevati nei sondaggi del sito Caretti e per tutte le acque dei pozzi della rete ARPA.

Tabella 4.2 - Concentrazioni rilevate nei sondaggi FES1 e FES2 e nella rete ARPA

	Sito Caretti					Rete ARPA				
	Min	Max	Media	Mediana	N campioni	Min	Max	Media	Mediana	N campioni
Mn (µg/L)	101	12720	1650	607,50	30	2,5	3070	231,37	180	879
Ni (µg/L)	0	47,6	4,39	0,55	30	0,25	56	4,42	2,5	776
Zn (µg/L)	0	101	22,97	14	30	2,5	36680	290,91	16,5	854
As (µg/L)	0	35,32	2,93	1,71	30	0,25	78	2,95	1	795
Cl (mg/L)	31,85	1144,77	319,11	132,92	30	5	2818	288,07	78	884

La concentrazione media di Manganese nel sito Caretti è molto elevata rispetto alle concentrazioni medie registrate nelle acque della provincia. Il massimo della concentrazione si registra nelle acque dell'acquifero A0 a contatto con l'acquitardo.

Ni, e As mostrano nel sito Caretti concentrazioni simili a quelle registrate per le acque di ARPA con intervalli di concentrazioni simili.

Lo Zn presenta concentrazioni molto alte nelle acque provinciali rispetto a quelle presenti nei 30 campioni analizzati.

Il Cloro mostra una concentrazione media leggermente superiore nel sito Caretti con valori particolarmente alti in superficie. Nelle acque provinciali il Cloro risulta molto più elevato nei pozzi a NE di Ferrara, in particolare i valori maggiori si rilevano nei comuni di Jolanda di Savoia e Comacchio.

4.3 Provenienza dei sedimenti

Studi recenti hanno mostrato che la geochimica fornisce un contributo importante per la comprensione della natura dei sedimenti. In particolare la composizione mineralogica e geochimica risulta particolarmente utile nell'identificazione dell'origine dei sedimenti e nella successiva ricostruzione dell'evoluzione paleogeografica dell'area.

In particolare questo tipo di approccio è stato utilizzato negli ultimi anni, per identificare l'origine dei sedimenti che formano la Pianura Padana.

Come mostrato nei lavori di Amorosi et al, (2002) e Dinelli e Lucchini (1999) le analisi geochimiche mostrano che alcuni elementi sono particolarmente efficaci nella distinzione delle maggiori sorgenti di sedimenti. In particolare, metalli quali Cromo e Nichel sono stati individuati come inequivocabili indicatori di provenienza in quanto consentono una netta distinzione tra sedimenti appartenenti a bacini di drenaggio legati al fiume Po (ricchi in Cromo e Nichel) e sedimenti appartenenti a sorgenti di natura Appenninica (poveri in Cromo e Nichel).

Valori elevati di Cromo e Nichel sono stati rilevati per la prima volta nei sedimenti dell'attuale fiume Po (Dinelli e Lucchini, 1999) e valori simili sono stati individuati, nel corso di recenti studi, all'interno di depositi alluvionali della Pianura Padana, alimentati dal fiume Po e da suoi affluenti (Amorosi e Sammartino, 2007).

Studi geochimici dimostrano che l'elevata concentrazione di questi due elementi nella pianura padana è diretta conseguenza di erosione, da parte del Po, del complesso ultrafemico presente nelle Alpi occidentali. (Amorosi et al, 2012)

Sulla base di queste osservazioni nel 2007 Amorosi e Sammartino, hanno proposto un grafico (Fig. 4.6) per discriminare le due sorgenti di provenienza mediante il rapporto tra le concentrazioni di Cromo e Vanadio, tenendo conto della granulometria. Il rapporto tra i due elementi, dal comportamento tendenzialmente immobile, fornisce una distinzione tra due popolazioni di campioni mostrando due tendenze distinte che rappresentano un'indicazione della diversa natura e provenienza del sedimento.

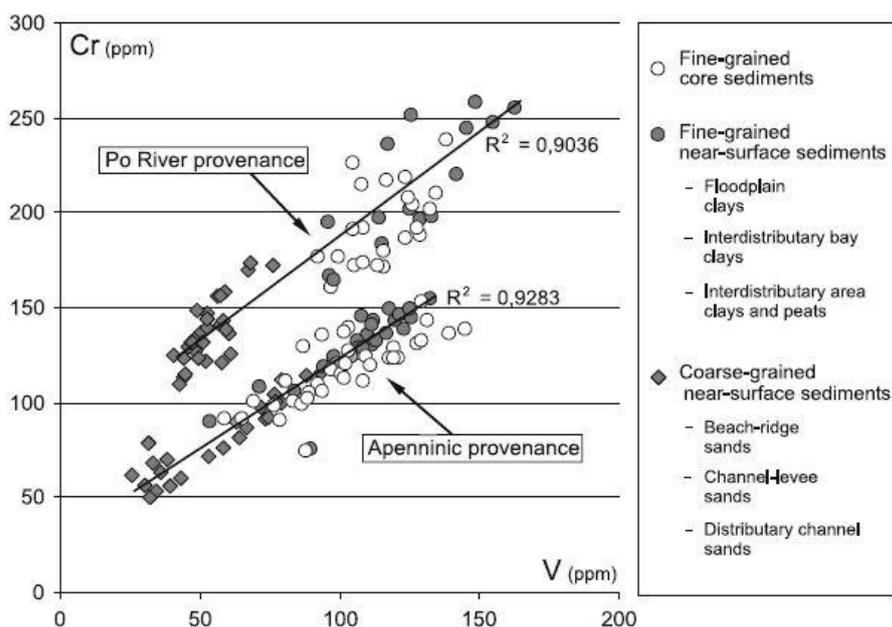


Figura 4.6 - Grafico del contenuto delle concentrazioni di Cr vs V proposto da Amorosi e Sammartino (2007)

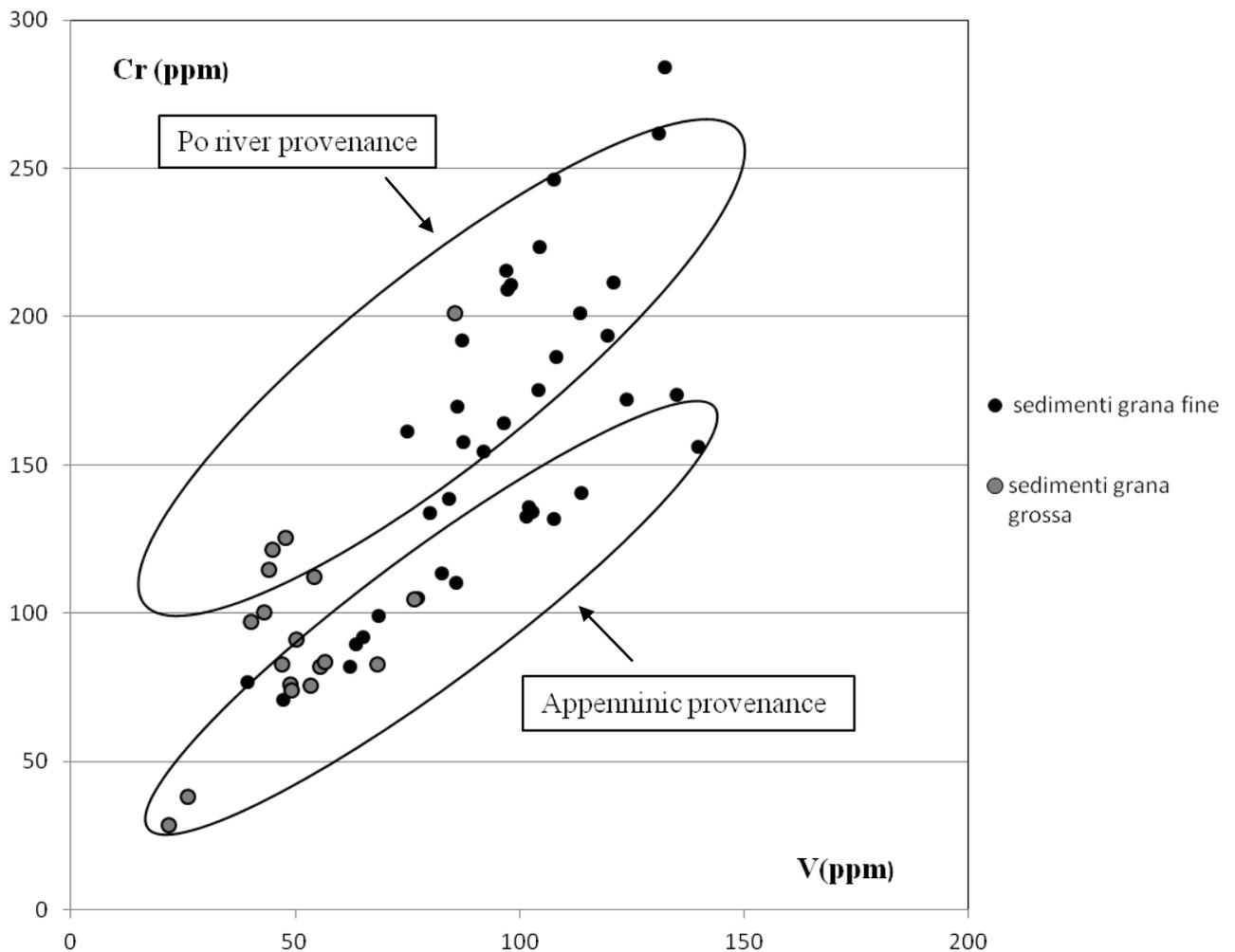


Figura 4.7 - Grafico del contenuto di Cr vs V per i campioni dell'area Caretti di Ferrara.

Applicando questo schema ai campioni dell'area Caretti di Ferrara (Fig. 4.5) è possibile interpretare l'origine dei sedimenti. Come nel lavoro originale, la figura 4.5 mostra due tendenze lineari distinte una con rapporto Cromo/Vanadio alto compatibile con un'origine di tipo padana dei sedimenti, ed una con rapporto più basso attribuibile ad una provenienza di tipo appenninico. Questo secondo gruppo mostra una distribuzione meno dispersa rispetto alla prima popolazione.

In Fig. 4.7 i campioni sono stati distinti sulla base della granulometria grossolanamente riconosciuta in fase di preparazione del campione, confermando quanto già evidenziato da Amorosi e Sammartino (2007) che esiste un forte controllo tessiturale nelle concentrazioni assolute ma che i rapporti tra gli elementi si mantengono diversi e quindi il rapporto può essere un indicatore conservativo della provenienza del sedimento.

Questa distribuzione di concentrazione evidenzia come materiali a granulometria fine contengano maggiori concentrazioni di elementi in tracce rispetto a sedimenti a granulometrie maggiori, a prescindere dalla sorgente e dalla provenienza.

Le alte concentrazioni di Cr che caratterizzano il materiale di origine padana sono attribuibili all'erosione di complessi ofiolitici e metamorfici (serpentiniti) ricchi di Cr presenti nell'area di drenaggio del Po (Amorosi et al, 2002).

Basse concentrazioni di cromo sono caratteristiche di sedimenti drenati da fiumi appenninici della Romagna tra Bologna e Forlì, dove le torbiditi della Marnoso-Arenacea costituiscono gran parte del substrato eroso (Amorosi e Sammartino, 2007).

Oltre a questo indice, anche altri possono essere utilizzati per discriminare l'origine del sedimento ed in particolare rapporti Cr/Al_2O_3 e Ni/Al_2O_3 risultano efficaci in quanto riescono meglio a mimetizzare gli effetti della granulometria (Amorosi e Sammartino, 2007).

Il lavoro di Amorosi e Sammartino (2007) propone di discriminare la provenienza dei sedimenti in base al valore discriminante pari a 11.5. Valori superiori sono rappresentativi di sedimenti di provenienza mentre valori inferiori sono da attribuire a sedimentazione di natura appenninica.

La distribuzione verticale del rapporto Cr/Al_2O_3 (Fig. 4.8) mostra valori superiori a 11.5 nella parte superiore del sondaggio fino a -14.50m e nella parte più profonda, a partire da -47.50m fino a -59.50m. La rimanente parte del sondaggio, pur con significative oscillazioni del rapporto, si mantiene su valori di $Cr/Al_2O_3 < 11.5$. I minimi si registrano in corrispondenza di sedimenti a granulometria grossa ma valori bassi caratterizzano anche argille e limi. Questi dati sono del tutto compatibili con i dati mostrati nel lavoro di Amorosi et al. (2002) relativi a sondaggi vicini a quello considerato; in particolare valori di Cr/Al_2O_3 intorno 8 caratterizzano sedimenti fini provenienti da fiumi appenninici.

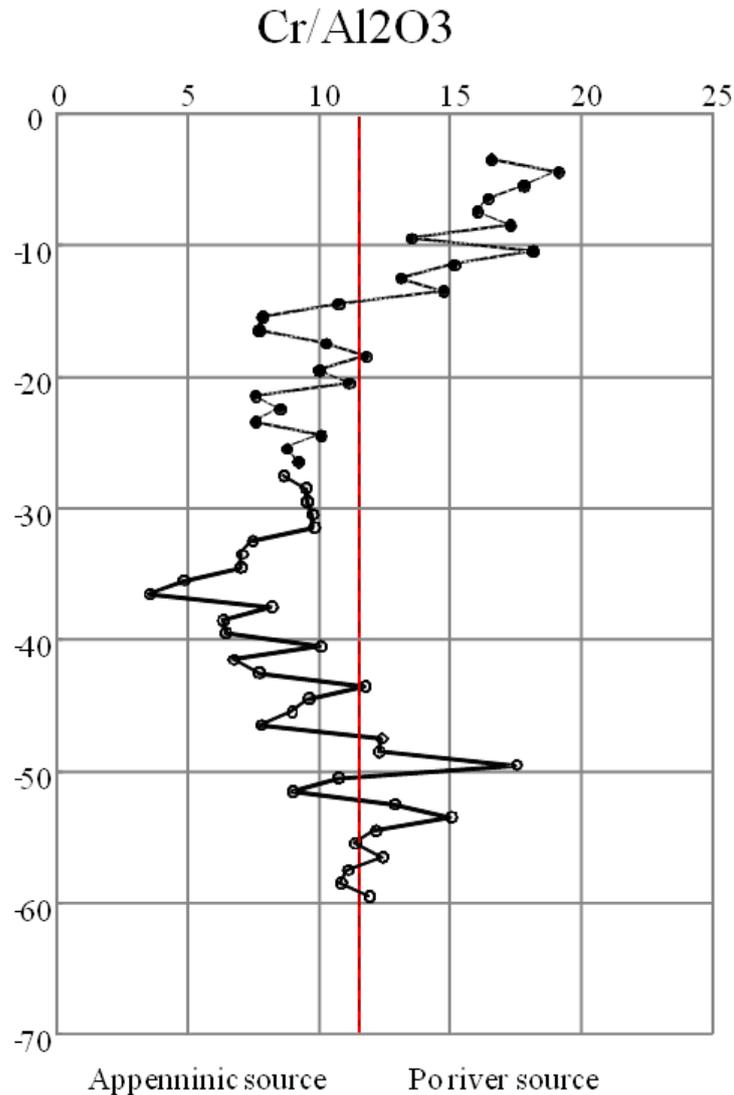


Figura 4.8 - Profilo $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ per i sedimenti dell'area Caretti. La linea identifica il valore di 11.5 proposto nel lavoro di Amorosi e Sammartino (2007) come soglia di discriminazione tra provenienza appenninica e padana.

La discriminazione di provenienza dei sedimenti analizzati fornisce informazioni sulle diverse sorgenti di sedimentazione e nelle variazioni degli apporti sedimentari nel corso del tempo. La composizione dei dati investigati suggerisce che l'area è stata interessata nel corso del tempo da sedimentazione di due province geochemiche differenti. In particolare bassi valori del rapporto $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ indicano che l'area è stata interessata per lungo tempo, da un apporto sedimentario proveniente dall'erosione di rocce appenniniche. Si evidenzia, però, la presenza di sedimenti più recenti a composizione geochemica caratteristica di un bacino di drenaggio padano con presenza di detriti di natura ultrafemica o ofiolitica indicatori di una sorgente di natura Alpina.

4.4 Caratterizzazione dei sedimenti e delle acque sulla base di elaborazioni statistiche

Nel seguente paragrafo verranno discusse le caratteristiche geochemiche dei principali corpi significativi dal punto di vista idrogeologico, identificando le caratteristiche salienti.

La tabella 4.3 riporta le attribuzioni dei campioni FES1 e FES2 sulla base dei corpi idrici riconosciuti nella zona riconducibili a tre acquiferi e dei relativi acquitardi interposti. Ai sedimenti è stata associata una distinzione granulometrica, determinata attraverso un'analisi visiva e tattile, per tentare di evidenziare un legame tra il chimismo e la tessitura.

A partire da -3,50m da piano campagna, fino a -8,50m, i sedimenti analizzati presentano una granulometria fine. Si tratta perlopiù di campioni argillosi di colore scuro con una leggera presenza di componente sabbiosa intorno a -7,50 m. Questi sedimenti sono stati attribuiti all'acquifero più superficiale, denominato A0, anche se per le caratteristiche dei campioni potrebbero essere condizionati dalla forte variabilità laterale caratteristica del sito.

I sedimenti compresi tra -9,50m fino a -12,50m da p.c sono anch'essi di tipo argilloso con qualche intercalazione di limo argilloso nella parte finale. Il campione prelevato a profondità -10.50 m mostrava all'interno, evidenti livelli torbosi. Questi sedimenti compongono l'aquitardo compreso tra A0 e A1 superiore (Aqt1).

L'acquifero A1 superiore ha inizio da -13,50 m fino a -24,50m dal p.c. I sedimenti analizzati sono piuttosto eterogenei ad un'analisi visiva e tattile. In particolare si riconoscono sedimenti più superficiali costituiti da limi argillosi e sabbiosi mentre sedimenti più profondi mostrano granulometrie leggermente più grossolane come sabbie fini e limose.

A partire da -25,50m fino a -33,50m dal p.c. si individua, per uno spessore di circa 9 metri il secondo acquitardo interposto tra gli acquiferi A1sup e A1. L'aquitardo (Aqt2) è piuttosto omogeneo, esso infatti si compone perlopiù di soli sedimenti argillosi di colore grigio.

I sedimenti prelevati a partire da -33,50m fino a -51,50m da p.c sono di natura sabbiosa. In particolare si tratta di sabbie medie, al tetto, che passano a sabbie grossolane in pochi metri di profondità. Questi sedimenti costituiscono l'acquifero A1 per uno spessore di circa 16 metri. Da -51,50m a -60 m da p.c. sono presenti sedimenti di granulometria fine. Si tratta perlopiù di argille limose interposte, nella porzione più alta del corpo idrico, a sabbie fini e limose. Queste alternanze rappresentano la parte sommitale del terzo acquitardo (Aqt3) interposto tra l'acquifero A1 e il sottostante A2, non raggiunto dalle perforazioni.

Corpo	Campione	Tessitura	
Discarica	FES1 03.50	Argilla/limo	
	FES1 04.50	Limo sabbioso	
	FES1 05.50	Limo sabbioso	
A0	FES1 06.50	Sabbia fine/limosa	
	FES1 07.50	Sabbia fine/limosa	
	FES1 08.50	Limo sabbioso	
Aqt1	FES1 09.50	Argilla/limo	
	FES1 10.50	Argilla/limo	
	FES1 11.50	Argilla/limo	
	FES1 12.50	Sabbia fine/limosa	
A1sup	FES1 13.50	Limo sabbioso	
	FES1 14.50	Sabbia limosa	
	FES1 15.50	Sabbia limosa	
	FES1 16.50	Sabbia limosa	
	FES1 17.50	Limo sabbioso	
	FES1 18.50	Limo sabbioso	
	FES1 19.50	Limo sabbioso	
	FES1 20.50	Sabbia limosa	
	FES1 21.50	Sabbia limosa	
	FES1 22.50	Limo sabbioso	
	FES1 23.50	Sabbia limosa	
	FES1 24.50	Sabbia limosa	
	FES1 25.50	Argilla organica	
	FES1 26.50	Argilla organica	
Aqt2	FES2 27.50	Argilla/limo	
	FES2 28.50	Argilla/limo	
	FES2 29.50	Argilla/limo	
	FES2 30.50	Argilla/limo	
	FES2 31.50	Argilla/limo	
	FES2 32.50	Argilla/limo	
	FES2 33.50	Sabbia med/gros	
	FES2 34.50	Sabbia med/gros	
	FES2 35.50	Sabbia med/gros	
	FES2 36.50	Sabbia med/gros	
	FES2 37.50	Sabbia med/gros	
	FES2 38.50	Sabbia med/gros	
	FES2 39.50	Sabbia med/gros	
	A1	FES2 40.50	Sabbia med/gros
		FES2 41.50	Sabbia med/gros
FES2 42.50		Sabbia med/gros	
FES2 43.50		Sabbia med/gros	
FES2 44.50		Sabbia med/gros	
FES2 45.50		Sabbia med/gros	
FES2 46.50		Sabbia med/gros	
FES2 47.50		Sabbia med/gros	
FES2 48.50		Sabbia med/gros	
FES2 49.50		Sabbia med/gros	
Aqt3	FES2 50.50	Sabbia med/gros	
	FES2 51.50	Argilla	
	FES2 52.50	Argilla/limo	
	FES2 53.50	Argilla/limo	
	FES2 54.50	Argilla/limo	
	FES2 55.50	Argilla/limo	
	FES2 56.50	Argilla/limo	
	FES2 57.50	Sabbia fine/limosa	
	FES2 58.50	Sabbia fine/limosa	
	FES2 59.50	Argilla/limo	

Tabella 4.3 - Distribuzione dei campioni sulla base dei corpi idrici.

Al fine di individuare l'esistenza di eventuali correlazioni tra la composizione chimica dei sedimenti e quella dei campioni di acqua, sono stati analizzate le distribuzioni di alcuni elementi maggiori presenti nelle acque e confrontati con le concentrazioni degli stessi, nei sedimenti.

Il Calcio è il quinto elemento per abbondanza tra gli elementi della terra e costituisce approssimativamente il 3% della crosta terrestre superficiale (McLennan e Taylor 1999). Costituisce diversi minerali quali calcite $[CaCO_3]$, gesso $[CaSO_4 \cdot 2H_2O]$, dolomite $[CaMg(CO_3)_2]$, [anidride $CaSO_4$] e fluorite $[CaF_2]$. Si trova anche associato a plagioclasti, anfiboli e pirosseni, oltre che a minerali di natura argillosa (Zupancic e Pirc 1999).

Contenuti bassi di Ca si presentano in graniti e arenarie mentre calcari e dolomiti ne rappresentano la fonte principale.

Si tratta di un elemento particolarmente indicativo della presenza di rocce calcaree, soprattutto quando è associato a Sr, Mg e Ba. E' un elemento a elevata mobilità e fatta eccezione per condizioni fortemente alcaline, si trova in soluzione dissociato come ione Ca^{2+} . Esso inoltre risente molto del contatto acqua-roccia infatti la concentrazione all'interno dell'acqua, cresce tanto più questa è stata a contatto con il substrato roccioso. La concentrazione di calcio può subire variazioni a seguito di attività antropiche, in particolare, alcune tecniche agricole per modificare l'acidità dei suoli o l'utilizzo di fertilizzanti possono fornire apporti di calcio (Reimann e de Caritat 1998).

La figura 4.9 mostra la distribuzione delle concentrazioni di Ca all'interno dei sedimenti e all'interno delle acque campionate. La distribuzione delle concentrazioni è mostrata in relazione alla suddivisione dei corpi idrici.

La distribuzione del CaO nei sedimenti mostra andamenti diversi a seconda del corpo idrico. Dalla figura 4.9 è possibile notare una distribuzione asimmetrica dei valori rispetto al valore mediano, peraltro non troppo diversi, per l'acquifero A0 e il primo acquitardo. In A1sup, con mediana simile ai precedenti, la distribuzione risulta simmetrica anche se dispersa su un intervallo molto ampio. Il secondo acquitardo mostra la mediana più alta e valori tendenzialmente spostati verso l'alto. L'acquifero A1 mostra la mediana più bassa e distribuzione asimmetrica con presenza di outlier e con concentrazioni che diminuiscono man mano che aumenta la profondità. I sedimenti dell'acquitardo sottostante mostrano una distribuzione del CaO verso valori di concentrazione più elevati.

Il Ca disciolto mostra la mediana più elevata in A0 ed un andamento che progressivamente diminuisce con la profondità fino ai minimi osservati nel secondo acquitardo e nell'acquifero A1. Tale andamento non è osservabile nei sedimenti i quali mostrano un

andamento più o meno costante all'aumentare della profondità ad eccezione di una significativa diminuzione di concentrazione nell'acquifero A1.

Il calcio è distribuito in maniera opposta all'interno di acque e sedimenti. In particolare si rinvencono concentrazioni elevate nella matrice solida degli acquitardi corrispondenti a concentrazioni minime disciolte, dovuto probabilmente a una precipitazione di calcite.

La presenza di valori elevati di Calcio all'interno delle acque prelevate in acquiferi superficiali potrebbe essere ricondotta a percolato della discarica.

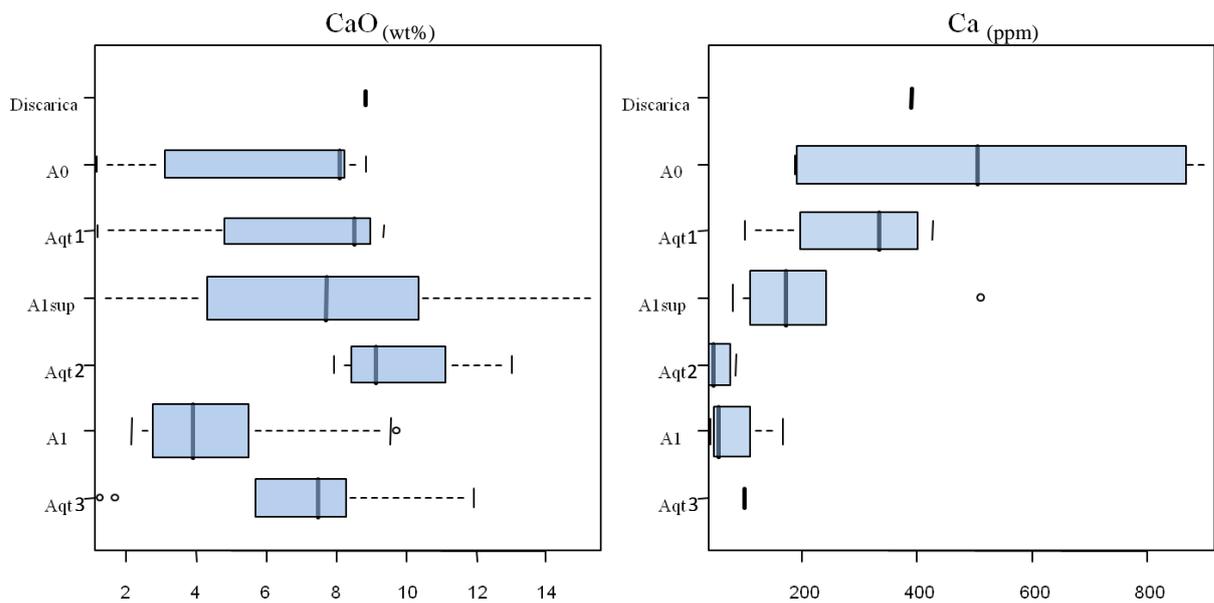


Figura 4.9 - Distribuzione del Calcio

Il Sodio è un metallo alcalino appartenente al gruppo 1 della tavola periodica. E' il quinto metallo alcalino per abbondanza presente nella crosta terrestre con un valore medio di 22,700 mg kg⁻¹. (Fyfe 1999).

Si tratta di un elemento litofilo particolarmente affine nella formazione di composti con ossigeno e alogeni. Il sodio è presente in molti minerali, tra i più comuni i silicati e i feldspati ma è presente anche in fosfati, carbonati, nitrati e solfati. E' un elemento principale in tutte le rocce ignee fatta eccezione per quelle ultramafiche (Stueber e Goles 1967). Rocce plutoniche come granito e gabbro contengono 2-3% di sodio ed un contenuto simile è stato riscontrato anche in basalti e andesiti. I sali di sodio hanno elevata solubilità e pertanto una volta disciolti tendono a rimanere in soluzione sebbene la loro mobilità può essere ridotta nel caso di assorbimento da parte di minerali argillosi.

La fig 4.10 mostra la distribuzione di Na all'interno dei sedimenti e delle acque dell'area Caretti. I sedimenti mostrano un generale aumento nella concentrazione di sodio a partire dall'acquifero A0 fino all'acquifero A1sup dove la distribuzione di Na₂O è asimmetrica rispetto alla mediana. L'acquitarzo Aqt2, mostra una marcata diminuzione della presenza di Na₂O, sia pure con outlier pari a 1,04%. Dalla figura è possibile osservare un incremento importante nella distribuzione di concentrazione di Na₂O per l'acquifero A1 e una diminuzione in Aqt3.

La distribuzione di Na all'interno dei campioni di acqua analizzati mostra un andamento del tutto opposto a quello mostrato nei sedimenti. In particolare la concentrazione di Na diminuisce con la profondità dall'acquifero A0 all'acquifero A1 sup. Non si rilevano variazioni significative in Aqt2 mentre è evidente una diminuzione della concentrazione nell'acquifero A1 in opposizione con l'aumento registrato nello stesso corpo per i sedimenti.

Il sodio ha sali molto solubili ed è difficile che dia origine a precipitati. Le concentrazioni all'interno delle acque sono molto elevate nella parte alta dei sondaggi e questo potrebbe essere una conseguenza della presenza di materiale di discarica o prodotti di percolazione.

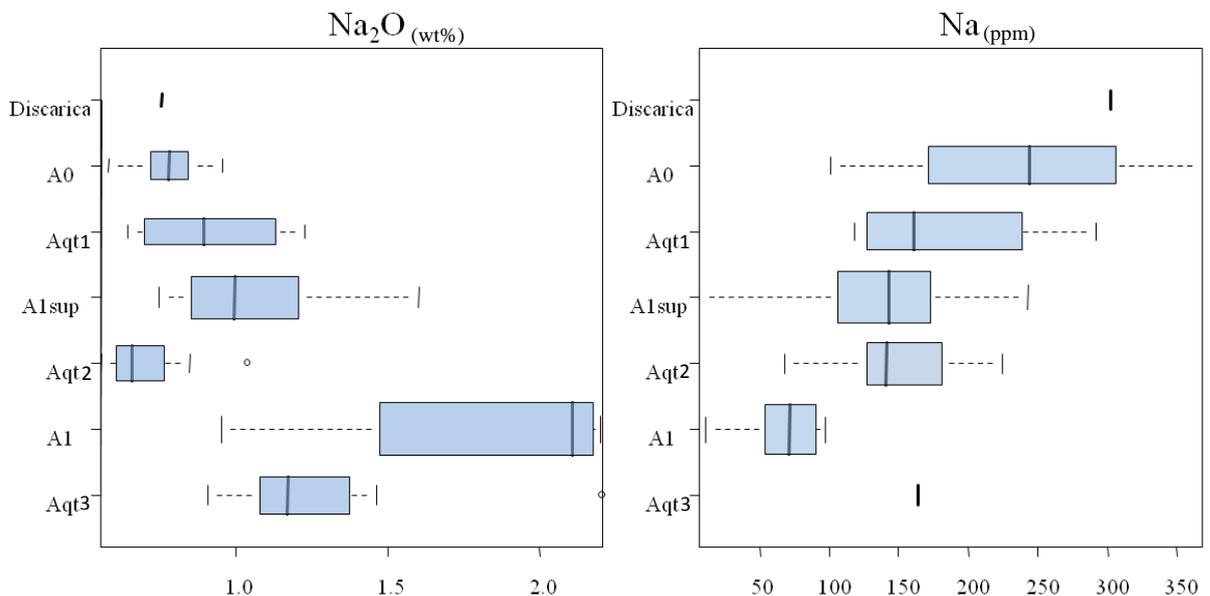


Figura 4.10 - Distribuzione del Sodio

Con una concentrazione 2,76% il magnesio rappresenta il settimo elemento per abbondanza all'interno della crosta terrestre (Fyfe, 1999) mentre lo ione Mg²⁺ risulta essere il secondo catione più abbondante in acqua di mare dopo Na. Si tratta di un metallo litofilo costituente molti gruppi minerali tra i quali silicati, carbonati, solfati e fosfati. Tra i

minerali più importanti in cui è presente il magnesio troviamo la magnesite $[MgCO_3]$, dolomite $[CaMg(CO_3)_2]$, granato $[Mg_2Al_2(SiO_4)_3]$ e chiserite $[MgSO_4 \cdot H_2O]$.

E' inoltre il maggior componente di comuni minerali di rocce ignee e metamorfiche come olivine, pirosseni, anfiboli, spinelli e cloriti. In processi magmatici, ad elevate temperature, il Mg si concentra in olivine e pirosseni ma in presenza di acqua e ossigeno precipita sottoforma di anfiboli o mica. MgO tende a diminuire in graniti alcalini dove si rinviene in concentrazioni molto basse, <0,5 % mentre le concentrazioni risultano superiori al 40% in rocce ultramafiche (Wedepohl, 1978). Si tratta di un elemento molto mobile in quanto presenta elevata solubilità.

La distribuzione della concentrazione di MgO all'interno dei sedimenti ha un andamento decrescente delle mediane fino all'acquifero A1 per poi risalire in aqt3. In particolare si segnala la forte disomogeneità dei campioni rappresentativi dell'acquifero A1sup e la presenza di outliers nell'acquifero A1 (Fig. 4.11).

Un andamento simile si riscontra nelle concentrazioni di Mg disciolto, che mostra una progressiva diminuzione delle mediane fino all'acquifero A1.

La presenza di alti valori di MgO potrebbe essere associata a rocce di natura mafica o ultramafica o a rocce dolomitiche, i valori individuati potrebbero essere una conseguenza di sporadici apporti provenienti da bacini di drenaggio di fiumi alpini come l'Adige.

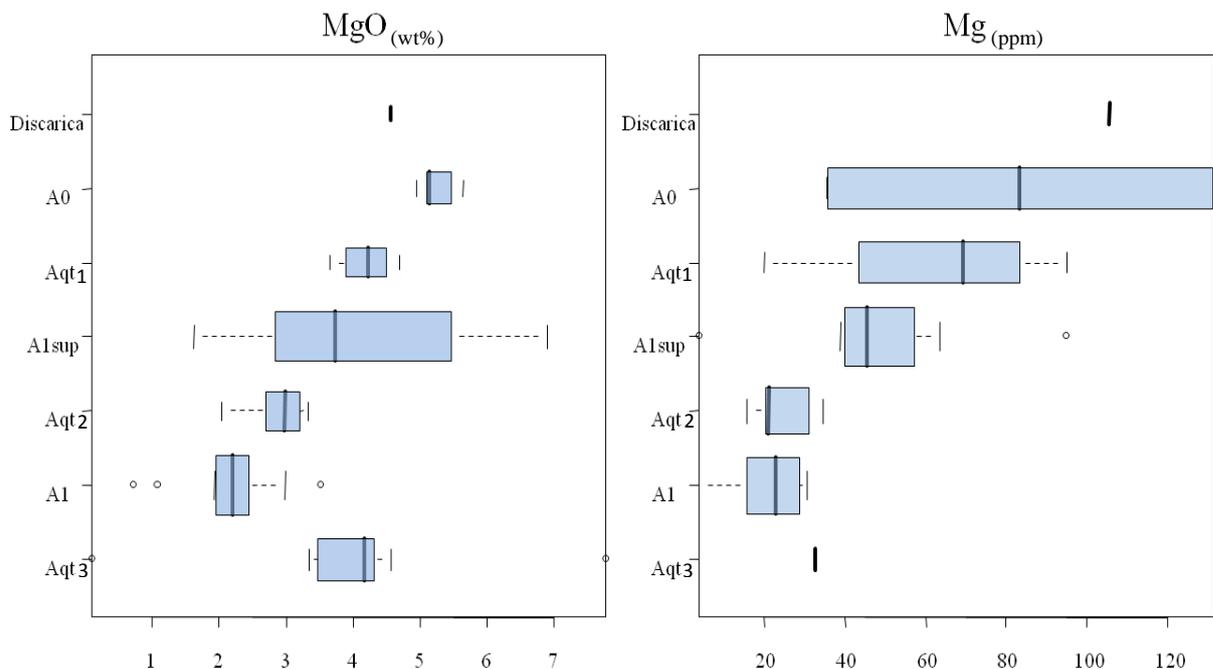


Figura 4.11 - Distribuzione statistica di Magnesio.

La Fig. 4.12 mostra l'andamento della distribuzione di Potassio nei sedimenti mentre per quanto riguarda i campioni di acqua è stata presa in esame la distribuzione dei logaritmi delle concentrazioni per l'alta variabilità osservata dai dati. Il potassio è un metallo alcalino ed è presente all'interno della crosta terrestre in concentrazione pari a 1,84% (Fyfe, 1999). Si tratta di un metallo litofilo costituente di molti minerali che formano le rocce, in particolare minerali silicatici quali feldspati, leucite, biotite e anfiboli. Il potassio è uno dei maggiori costituenti di rocce ignee, i basalti hanno contenuto di potassio <1% mentre in graniti varia tra 2% e 6%. Il contenuto di potassio in minerali argillosi dipende strettamente dal contenuto di argilla presente all'interno. Sebbene si tratti di un elemento piuttosto abbondante, esso ha mobilità limitata.

La maggiore fonte non naturale di potassio è rappresentata dai fertilizzanti. I sali di potassio sono essenziali per la vita umana in quanto hanno un' applicazione importante in chimica e medicina.

Le concentrazioni di K_2O nei sedimenti non mostrano distribuzioni preferenziali, risulta avere mediane leggermente più elevate in A0 e A1sup mentre diminuisce sensibilmente in A1 (Fig. 4.10). Più simili invece sono le concentrazioni degli acquitardi campionati, con valori leggermente più bassi in Aqt1.

Le acque mostrano concentrazioni molto elevate di K nell'acquifero A0, anche se con distribuzione non omogenea. Le concentrazioni diminuiscono in Aqt1 e poi si attestano su valori simili per mediana nei sottostanti corpi idrici anche se si segnala una forte variabilità per quello che riguarda i campioni dell'acquifero A1, con concentrazioni più alte nelle acque a contatto con Aqt3 sottostante.

Il potassio è facilmente assorbito da minerali argillosi pertanto non mostra elevate concentrazioni disciolte. Le concentrazioni maggiori nelle acque possono essere riconducibili alla presenza della discarica in superficie. In A1 superiore il potassio aumenta nei sedimenti e diminuisce in acqua mentre accade il contrario nell'acquifero A1.

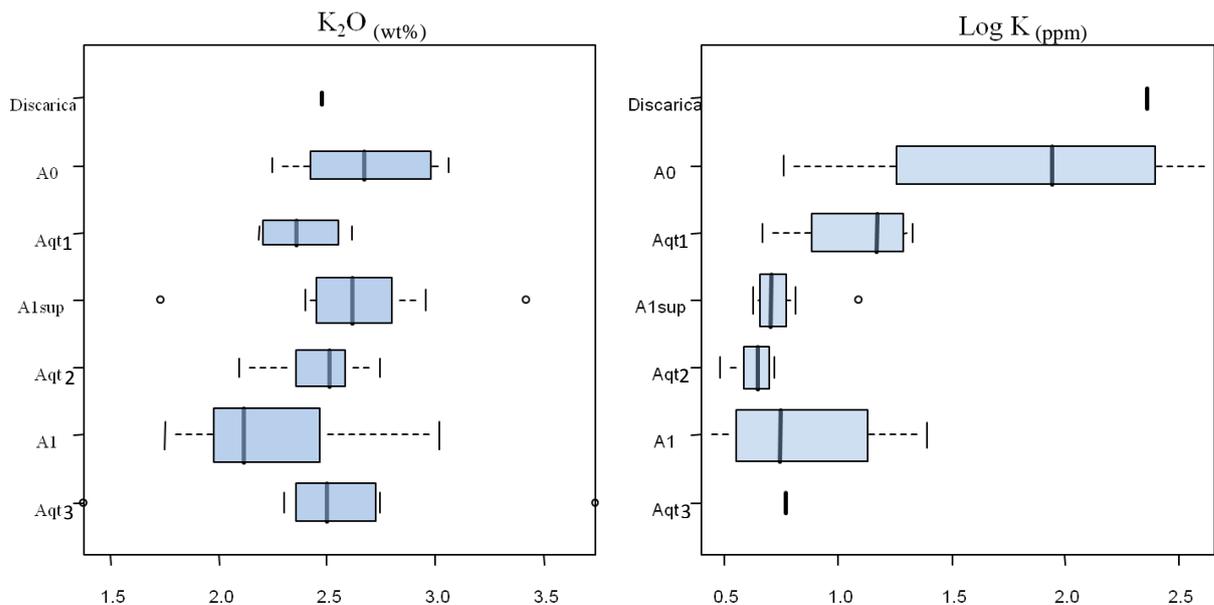


Figura 4.12 - Distribuzione del Potassio.

Il nichel è un elemento siderofilo affine ai litofili e ai calcofili e forma vari minerali tra cui pentlandite $[\text{Fe}, \text{Ni}]_9\text{S}_8$, nichelite $[\text{NiAs}]$, ullmannite $[\text{NiSbS}]$. Più comunemente durante frazionamento magmatico può sostituire Mg^{2+} e Fe^{2+} in olivine, ortopirosseni e spinelli a causa della similarità dei raggi ionici. Il quantitativo di Nichel varia a seconda della roccia: in rocce ultramafiche si riportano contenuti pari a 2000 mg kg^{-1} mentre in rocce basaltiche e granitiche si ritrovano valori di nichel rispettivamente pari a 130 mg kg^{-1} e $4.5\text{-}15 \text{ mg kg}^{-1}$ (Mielke, 1979).

Nelle rocce sedimentarie il Ni si trova associato ai detriti di ossidi e idrossidi di Fe e Mn e nelle argille. La maggior parte del Ni nei sedimenti è contenuta in silicati detritici resistenti agli agenti atmosferici. Il nichel è mobile a bassi pH, e diminuisce all'aumentare del pH. Tende comunque ad essere fortemente assorbito su minerali argillosi ed idrossidi e Mn (Short 1961). Nelle acque naturali il Nichel può esistere negli stati di ossidazione (+2,+3+4) ma predomina perlopiù lo ione libero Ni^{2+} .

La figura 4.13 mostra come le concentrazioni di Nichel, sia per i sedimenti che per le acque, siano più elevate a minori profondità. Per quanto riguarda i sedimenti infatti le concentrazioni diminuiscono man mano che si procede verso acquiferi più profondi. I sedimenti presenti nell'acquifero A0 presentano una distribuzione di concentrazione di Ni asimmetrica rispetto alla mediana ma piuttosto omogenea mentre nello stesso corpo idrico, nelle acque il nichel ha concentrazioni del tutto eterogenee. L'acquitaro Aqt1 mostra valori più bassi di nichel rispetto ad A0, sia per i campioni di sedimento, sia per i campioni

di acqua. Una variazione nelle due matrici si riscontra nell'A1 sup dove per i sedimenti si ha un abbassamento dei valori di concentrazione mentre si registra, un lieve incremento nelle acque campionate.

Man mano che aumenta la profondità i valori di concentrazione diminuiscono fino a raggiungere l'acquifero A1 dove la distribuzione del Ni all'interno dei sedimenti sembra essere piuttosto omogenea. Le concentrazioni di Ni sono molto basse nelle acque dell'A1 e dell'acquifero Aqt3 che invece mostra un incremento nelle concentrazioni nella matrice solida.

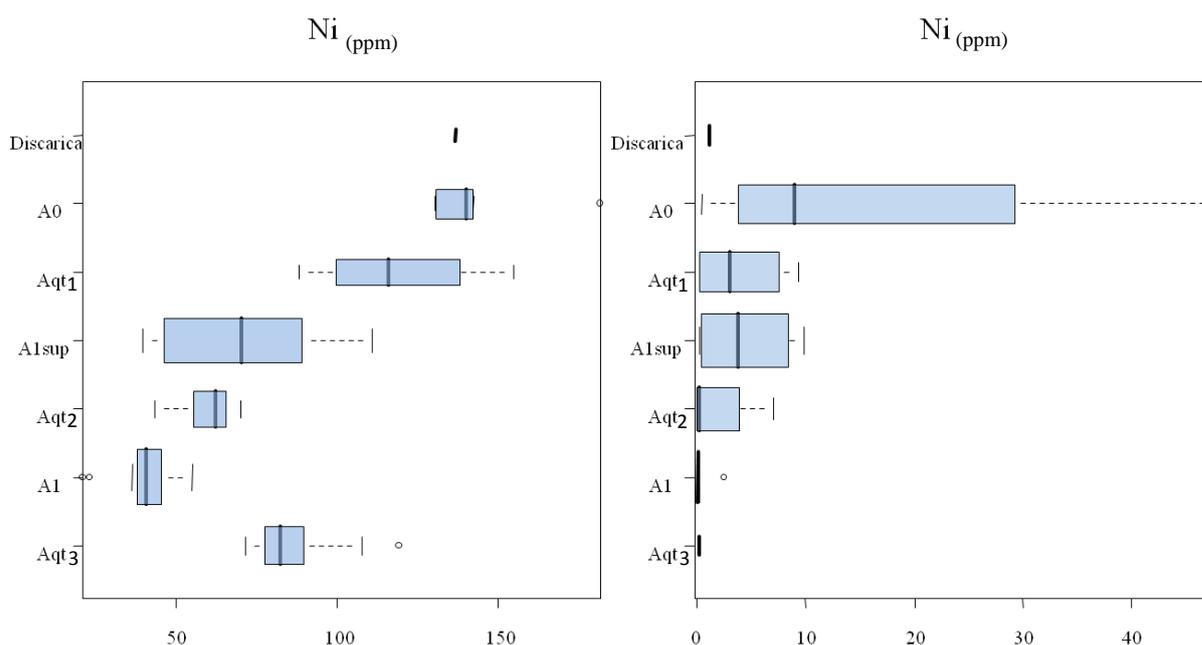


Figura 4.13 - Distribuzione del Nichel.

Lo zinco è un elemento calcofilo presente in molti minerali tra cui sfalerite [ZnS], smithsonite [ZnCO₃], zincite [ZnO]. Come elemento in traccia si trova associato a miche, anfiboli, pirosseni e magnetite. Si trova associato a Fe, Mg, Cu, Co e Ni nei minerali ferromagnesiaci e si sostituisce al Ca in rocce sedimentarie calcaree. Nei processi magmatici si arricchisce in rocce mafiche mentre all'interno di rocce ultramafiche è presente in concentrazioni di circa 50 mgkg⁻¹ (Mielke, 1979). La distribuzione di Zinco in rocce sedimentarie è associata alla presenza di silicati ferro magnesici e minerali argillosi. Presenta elevata affinità con materia organica (Tipping e Hurley, 1992), e può essere adsorbito dagli ossidi di ferro e dalle fasi silicatiche (Carrol et al., 1998).

La figura 4.14 mostra l'andamento della distribuzione dello Zn in sedimenti e acque che evidenzia mediana più alta nei sedimenti di A0, che diminuisce in profondità assestandosi

su valori molto simili in aqt1, A1sup e aqt2 che mostrano comunque significativa dispersione. A1 mostra i valori più bassi di Zn che risalgono in aqt3. Andamento confrontabile mostrano i dati sulle acque, per lo meno per A0, aqt1 e A1sup, poi le concentrazioni medie diminuiscono nei corpi sottostanti. L'acquifero A1 mostra valori generalmente bassi per l'elemento.

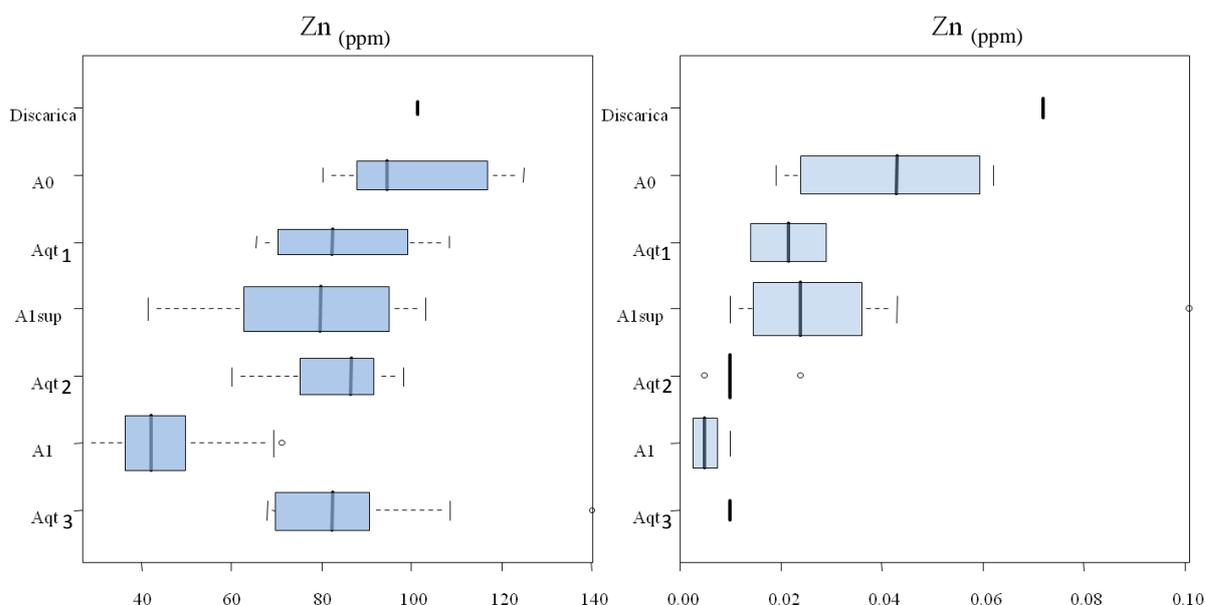


Figura 4.14 - Distribuzione dello Zinco.

Il Cloro è un elemento appartenente al gruppo degli alogeni, si tratta di un elemento litofilo presente in natura in diversi stati di ossidazione (-1, +1, 3, 5 and 7), di cui -1 è il più comune.

Più del 75% del cloro presente sulla terra si trova negli oceani sottoforma di ione Cl^- mentre il contenuto medio nella crosta terrestre è di circa 180 mg kg^{-1} (Kaufmann 1999b).

Il cloro può sostituire lo ione idrossido in alcuni minerali come anfiboli e biotite ma in generale le sue concentrazioni risultano piuttosto basse. Il Cloro è presente all'interno del cemento delle rocce sedimentarie come conseguenza della presenza di acque salate intrappolate. Rocce porose a contatto con acqua marina presentano una grande quantità di Cl in quanto intrappolano all'interno sali solubili, tra i quali il più comune è il salgemma [NaCl]. La circolazione di Cl è influenzata perlopiù da processi di tipo fisico che chimico. Esso infatti, non è adsorbito dalla superficie dei minerali, non prende parte a reazioni di ossido-riduzione e non dà origine alla formazione di sali a bassa solubilità.

La distribuzione della concentrazione del Cloro nei sedimenti ha un andamento decrescente delle mediane fino alle profondità dell'acquifero A1 (Fig. 4.15). La distribuzione risulta asimmetrica rispetto alla mediana negli acquiferi A0, A1sup e

nell'acquifero Aqt1. In A1 sup si evidenzia una diminuzione importante delle concentrazioni e la presenza di un outlier pari a 248 ppm. L'aqt2 presenta valori di Cl⁻ più bassi rispetto ai corpi idrici sovrastanti ma con distribuzione della concentrazione omogenea. Una distribuzione di concentrazione del tutto simile a Aqt2 si registra in A1 mentre si rileva un leggero aumento della mediana in Aqt3. Le acque mostrano concentrazioni di Cloro molto elevate nella parte alta del sondaggio. Coerentemente con quanto visto nei sedimenti, le concentrazioni maggiori si evidenziano fino alle profondità di A1sup. In particolare negli acquiferi A0 e A1 sup si rilevano distribuzioni simili e simmetriche al valore mediano, le concentrazioni maggiori di Cl si evidenziano nell'Aqt1. Una diminuzione importante nella concentrazione si evidenzia per l'Aqt2 e A1 con andamento opposto rispetto alla distribuzione nei sedimenti negli stessi corpi. Concentrazioni elevate nei corpi superficiali possono essere attribuite alla presenza della discarica. Questo andamento suggerisce che il Cl viene bloccato nell'acquifero A1sup.

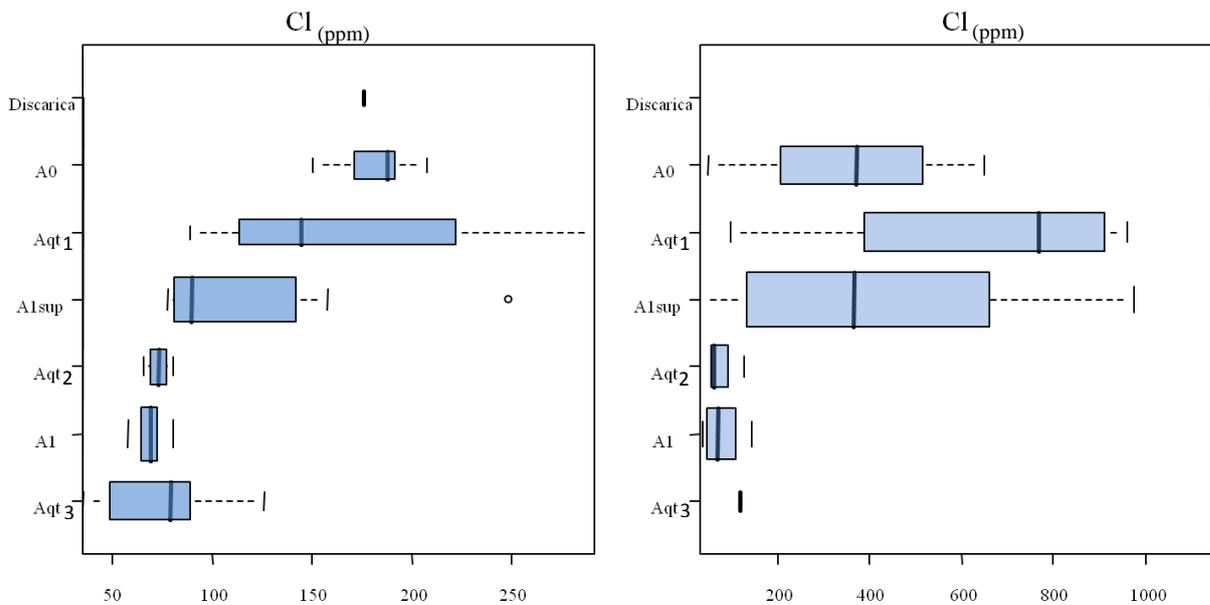


Figura 4.15 - Distribuzione del Cloro.

Il Ferro è il quarto elemento più abbondante sulla terra e il secondo metallo presente sulla crosta terrestre dopo l'alluminio. Possiede proprietà litofile e calcofile ed è presente in molti minerali comuni tra i quali pirite, $[\text{FeS}_2]$, magnetite $[\text{Fe}_3\text{O}_4]$, ematite $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$, siderite $[\text{FeCO}_3]$, mica, anfiboli e olivine. Si concentra nello stadio di frazionamento dei processi magmatici; si trova nelle rocce ultramafiche 9,6%, basaltiche 8,6%, granitiche 2,2%, con abbondanza media nella crosta terrestre del 7% (Mielke 1979, Williamson, 1999). La presenza di Ferro nelle rocce sedimentarie è determinata da numerosi fattori tra i quali la provenienza, la granulometria e le condizioni di pH-Eh. Nei silicati ferro

magnesici come olivine, pirosseni, anfiboli e biotiti il ferro si presenta con stato di ossidazione Fe^{2+} , e con stato Fe^{3+} negli ossidi e idrossidi di Fe, che risultano dai processi di erosione meteorica.

La concentrazione di Ferro nei sedimenti (Fig. 4.16) non mostra una distribuzione preferenziale, valori più alti di concentrazione si evidenziano nell'acquifero A0 e nell'acquitaro Aqt1 mentre si evidenzia una forte diminuzione della concentrazione nell'acquifero A1. L'acquitaro Aqt3 mostra un aumento dei valori di concentrazione con una distribuzione piuttosto simmetrica. La concentrazione di Fe^{2+} nei campioni di acqua non mostra particolari differenze lungo tutta la profondità fatta eccezione per una diminuzione delle concentrazioni in Aqt2 e in A1.

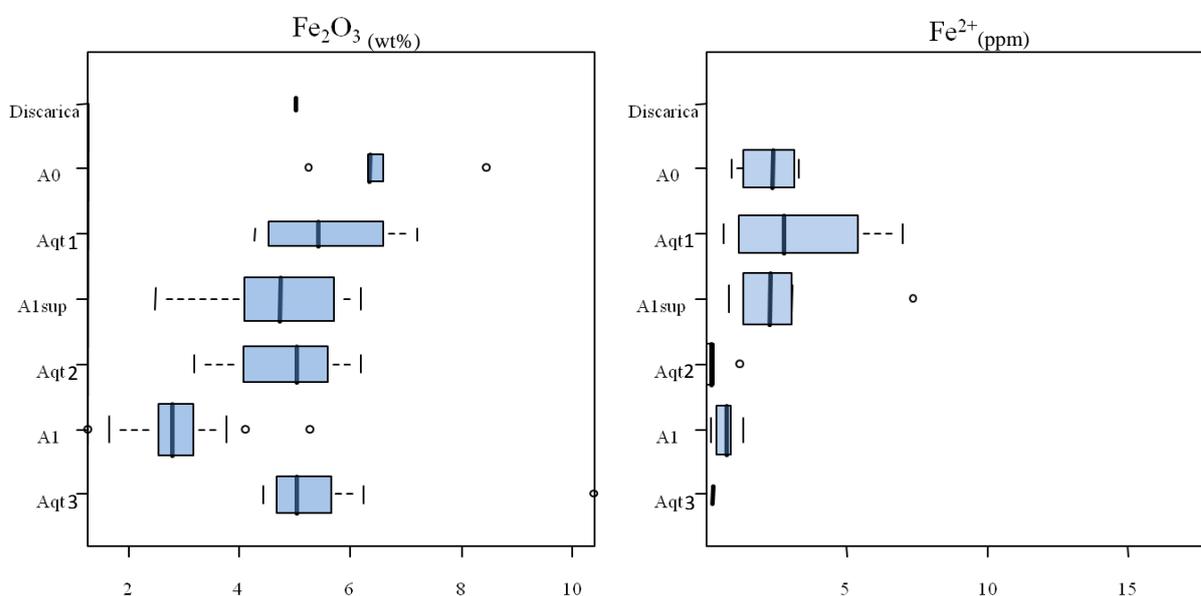


Figura 4.16 - Distribuzione del Ferro.

Il Manganese è presente nella crosta terrestre con un contenuto medio pari a 600 mg kg^{-1} e nella parte continentale con un valore di 1400 mg kg^{-1} . (McLennan e Taylor, 1999). Si tratta di un elemento litofilo interessato nella formazione di diversi minerali tra cui manganite $[MnO(OH)]$, rodocrosite $[MnCO_3]$ e pirolusite $[MnO_2]$. Si trova in ossidi di rocce sedimentarie e in granati, olivine, pirosseni e anfiboli. Il Manganese presenta diversi stati di ossidazione sebbene, durante i processi magmatici, il più stabile sia Mn^{2+} . Quest'ultimo è in grado di sostituirsi a Fe^{2+} e Mg^{2+} in alcuni minerali avendo lo stesso raggio ionico (Ure e Berrow, 1982). Il Manganese è presente in concentrazioni abbondanti in rocce mafiche e ultramafiche mentre il contenuto nelle rocce sedimentarie

dipende dalla geochimica delle rocce e dalle condizioni di ossido-riduzione dell'ambiente di deposizione.

La distribuzione di MnO nell'acquifero A0 è simmetrica rispetto al valore mediano delle concentrazioni che tendono a diminuire in Aqt1 e nell'acquifero A1sup, in quest'ultimo la distribuzione è eterogenea e asimmetrica. Le concentrazioni aumentano in Aqt2 e Aqt3 a differenza di A1 che presenta concentrazioni minime di MnO.

Il Mn disciolto mostra valori elevati di concentrazione nelle acque prelevate a minori profondità, in particolare si riscontra la mediana più elevata nell'acquifero A0. Man mano che aumenta la profondità le concentrazioni di Mn diminuiscono coerentemente con quanto avviene per il manganese nei sedimenti. Si registra una concentrazione minima di Mn nei campioni prelevati in Aqt2 e in A1 dove la distribuzione è asimmetrica e eterogenea alla mediana (Fig. 4.17).

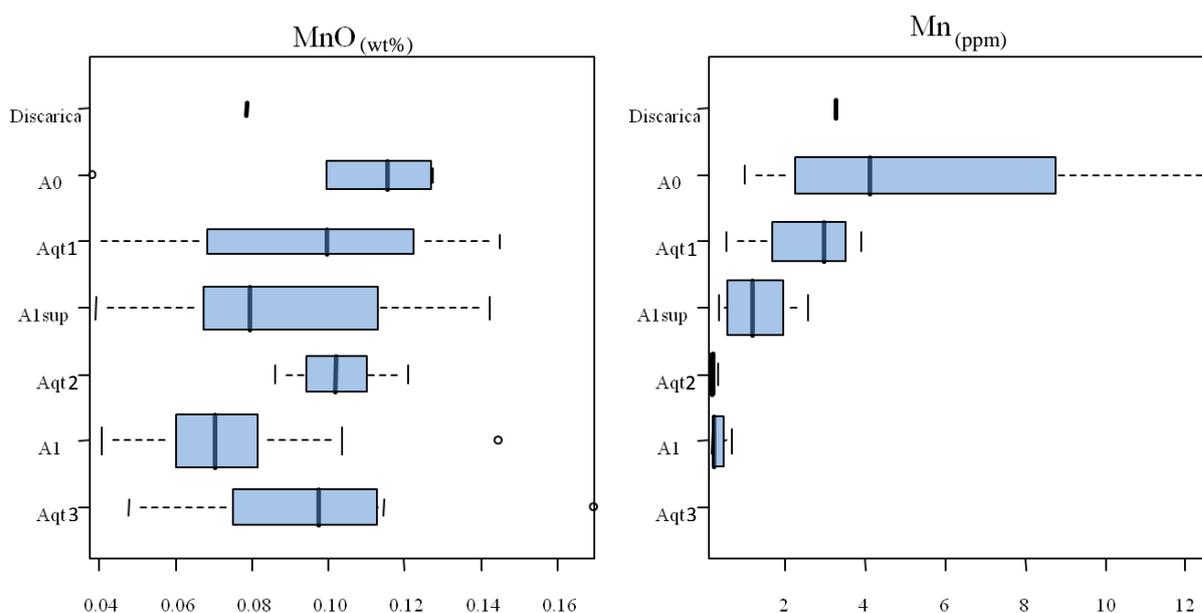


Figura 4.17 - Distribuzione del Manganese.

L'Arsenico è un elemento fortemente calcofilo presente in minerali solfati e solfati arseniosi o come elemento accessorio in solfuri come galena, pirite e sfalerite. E' presente nella crosta terrestre in un abbondanza media di $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ e di $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$ per la parte più superficiale (Mc Lennan e Taylor 1999). Nelle rocce ignee ultramafiche è presente in basse concentrazioni (1 mg kg^{-1}), 2 mg kg^{-1} nei basalti e di $1,5-1,9 \text{ mg Kg}^{-1}$ nei graniti. (Mielke 1979). Nelle rocce sedimentarie l'arsenico si concentra nelle argille, negli idrossidi di Fe e negli ossidi di Mn, eventualmente con solfuri. (Ure Berrow 1982). Le concentrazioni maggiori di As (circa 20 mg kg^{-1}) sono presenti tipicamente in sedimenti di

natura fosfatica associati a carbone. Nei sedimenti si presenta sottoforma di ossidi As_2O_3 e As_2O_5 mentre in acque si ossida rapidamente e viene adsorbito da ossidi e idrossidi di Fe e Mn, argilla e materia organica facendo sì che la sua mobilità sia piuttosto ridotta.

La distribuzione di Arsenico nei sedimenti (Fig. 4.18) presenta il valore mediano più elevato nell'acquifero superficiale A0. Nell'acquifero Aqt1 si registra il maggior tasso di variabilità di As e le concentrazioni eterogenee presentano i valori più alti. Le concentrazioni diminuiscono con la profondità e non sono apprezzabili particolari variazioni di concentrazione in A1sup e Aqt2. Si rileva una leggera diminuzione nel valore mediano di As nell'acquifero A1 mentre sedimenti più profondi presentano un valore mediano maggiore e una distribuzione asimmetrica delle concentrazioni.

L'andamento delle concentrazioni di As nei campioni di acqua non mostra particolari distribuzioni preferenziali. Si evidenzia il valore mediano maggiore nell'acquifero A1 sup e concentrazioni molto basse nell'acquifero A1, dove si rileva la presenza di un valore anomalo pari a 3,9 ppb.

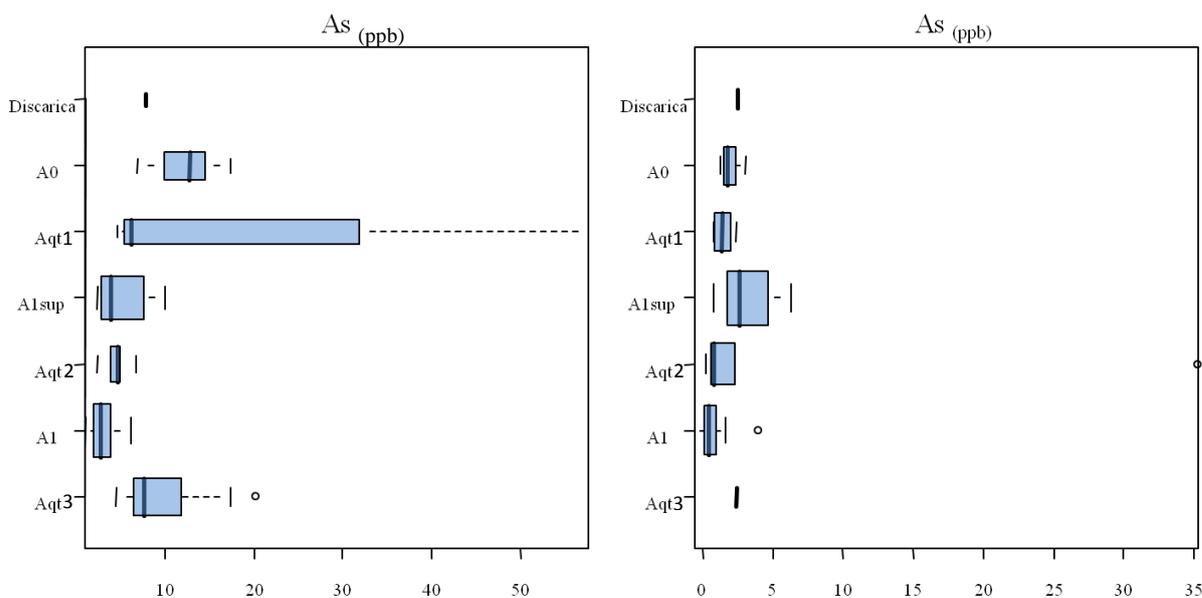


Figura 4.18 - Distribuzione dell'Arsenico.

Le analisi della distribuzione degli elementi nei corpi idrologici ha evidenziato la forte relazione esistente tra le caratteristiche qualitative delle acque e la natura dei sedimenti.

I sedimenti analizzati compongono gli acquiferi A0, A1 superiore e A1 separati tra loro dalla presenza di importanti acquitardi. (Tabella 4.2)

Dal punto di vista compositivo i sedimenti analizzati appartenenti all'acquifero superficiale A0 presentano una granulometria fine, con importanti intercalazioni argillose.

I sedimenti che compongono A1 sup mostrano tessitura limosa o limosa sabbiosa mentre l'acquifero A1 è costituito da sedimenti di sabbie medie e grossolane.

Le concentrazioni degli elementi disciolti sono molto più elevate nell'acquifero superficiale A0 e nell'acquifero Aqt1 rispetto ai corpi idrici più in profondità.

Le concentrazioni minori di Ca, K, Na, Mg, Mn, Ni, Zn e As disciolti si registrano nell'acquifero sabbioso che mostra anche le concentrazioni più basse nella matrice solida, fatta eccezione per il Na₂O particolarmente concentrato nei sedimenti sabbiosi.

Le concentrazioni di calcio disciolto sono molto elevate nell'acquifero superficiale e tendono a diminuire man mano che aumenta la profondità mentre si rileva un andamento opposto di CaO nei sedimenti. Simile andamento è evidente anche per Na. Il Magnesio disciolto ha un andamento del tutto simile al magnesio presente nei sedimenti con tendenza a diminuire in profondità.

Il Cloro disciolto è presente in concentrazioni elevate e simili in A0 e A1 sup e leggermente superiori nell'acquifero Aqt1. Le concentrazioni più basse si rilevano nell'acquifero A1 sia nella matrice solida che nelle acque. Non si rilevano concentrazioni importanti di Fe²⁺ e Mn e Zn nelle acque campionate. Il Nichel disciolto presenta concentrazioni elevate in A0 e un andamento simile al Nichel presente nei sedimenti, con una forte tendenza a diminuire in A1.

L'importante concentrazioni di ioni disciolti nella porzione più elevata dei sondaggi potrebbe essere attribuita alla presenza della discarica superficiale che producendo percolato arricchisce i sedimenti superficiali nella composizione.

Le acque che presentano maggiore concentrazione di ioni sono quelle prelevate in acquiferi e acquitardi di natura argillosa, in questi corpi, a bassa permeabilità, le acque hanno moti molto lenti e un maggior tempo a contatto con le rocce permette un arricchimento nella concentrazione delle forme ioniche.

CONCLUSIONI

Il presente lavoro ha avuto come oggetto di studio la composizione chimica dei sedimenti e delle acque prelevate nell'area urbanizzata di via Caretti, situata nel quadrante Est della città di Ferrara e interessata da un forte caso di contaminazione delle acque sotterranee. Le sorgenti di contaminazione sono da attribuire alla presenza di due discariche in cave di argilla, non controllate, risalenti agli anni '60- '70 all'interno delle quali venivano smaltiti rifiuti solidi urbani e industriali.

I sedimenti costituiscono il sito preferenziale di accumulo per molte sostanze inquinanti infatti, una volta presenti nei corpi idrici, gli inquinanti tendono ad adsorbirsi sul particolato in sospensione e ad accumularsi nei sedimenti di fondo. Pertanto la caratterizzazione dei sedimenti è importante ai fini della valutazione del grado di contaminazione. La composizione chimica dei sedimenti è stata posta in relazione all'idrochimica al fine di valutare le interazioni tra la matrice solida e liquida e le influenze tra queste.

I dati geochimici dei sedimenti sono stati ottenuti mediante l'analisi di fluorescenza a raggi X di 57 campioni prelevati, a diverse profondità, nei sondaggi CMT1 e CMT2 del sito, indicati nel presente lavoro rispettivamente come FES1 e FES2.

I dati della composizione chimica delle acque, ottenuti mediante tecniche di cromatografia ionica e di assorbimento atomico, (Posella, 2014) sono stati selezionati sulla base della quota di prelievo e successivamente incrementati per le concentrazioni di Mn, Ni e Zn.

La composizione dei sedimenti mostra variazioni lungo la verticale dei sondaggi. Si evidenziano, lungo i profili di concentrazione, variazioni associate a una componente tessiturale: SiO_2 e Na_2O presentano un profilo simile con concentrazioni elevate in sedimenti sabbiosi contrariamente a quanto si evidenzia per Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , Cr, Ni, e V che presentano un andamento simile lungo la profondità, con concentrazioni elevate in sedimenti a granulometria fine.

La composizione geochimica, ha permesso di valutare, inoltre, l'origine dei sedimenti presenti nel sito di studio. Attraverso studi di letteratura (Amorosi e Sammartino, 2007; Amorosi et al, 2002) è stato possibile discriminare due sorgenti di provenienza dei sedimenti. La prima, caratterizzata da elevati valori di Cr e Ni, è riconducibile a un materiale di origine padana mentre la seconda, con concentrazione di Cr e Ni inferiori, indica una provenienza da rocce Appenniniche. Il rapporto $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$, utilizzato come discriminante di provenienza, indica che il sito Caretti è stato oggetto, per lungo tempo, di

apporti sedimentari provenienti dall'erosione di rocce appenniniche, sostituiti in un secondo momento da apporti sedimentari a composizione geochemica caratteristica di un bacino di drenaggio padano, indicatore di una sorgente alpina.

La valutazione della composizione idrochimica ha evidenziato che alcuni elementi maggiori tra cui Ca, Na, K e di alcuni elementi minori tra cui Mn, Ni e Zn mostrano concentrazioni maggiori nelle acque prelevate nel sondaggio più superficiale e che tali concentrazioni tendono a diminuire man mano che aumenta la profondità.

La distribuzione statistica degli elementi nei sedimenti e nelle acque ha permesso di effettuare una valutazione delle caratteristiche geochemiche dei principali corpi idrogeologici. Nelle acque le concentrazioni degli elementi indagati tendono a diminuire man mano che aumenta la profondità. In particolare si rilevano le concentrazioni maggiori nell'acquifero superficiale A0 e nell'Aqt1 e nell'A1 sup. A partire da Aqt2, infatti, le concentrazioni diminuiscono drasticamente.

Un andamento simile si rileva per le concentrazioni degli elementi nei sedimenti fatta eccezione per CaO e Na₂O che aumentano con l'aumentare della profondità.

Le concentrazioni di Mn, Ni, Zn e As nel sito Caretti sono state confrontate con le concentrazioni medie degli stessi nelle acque dei pozzi provenienti dall'archivio della rete di Montitoraggio Regionale ARPA. Per quanto riguarda l'acquifero A1 si evidenziano concentrazioni medie simili di Mn tra le acque del sito Caretti e le acque della provincia di Ferrara a differenza di quanto si evidenzia per Ni, Zn e As presenti in concentrazioni molto inferiori rispetto alle acque provinciali.

Il contenuto medio di Mn, Ni, As complessivo del sito Caretti risulta simile a quello complessivo della rete ARPA per la provincia di Ferrara, fatta eccezione per lo Zinco che presenta concentrazioni elevate a livello provinciale.

BIBLIOGRAFIA

ACEVEDO-FIGUEROA D., JIMÉNEZ B.D., RODRÌGUEZ C.J., (2006) Trace metals in sediments of two estuarine lagoons from Puerto Rico. *Environmental Pollution* 141: 336-342.

AMOROSI A., CENTINE C.M., DINELLI E., LUCCHINI F., TATEO F., (2002) Geochemical and mineralogical variations as indicators of provenance changes in late Quaternary deposits of SE PO plain. *Sedimentary geology*, 151: 273-292

AMOROSI A. & COLALONGO M.L. (2005). The linkage between alluvial and coeval nearshore marine succession: evidence from the Late Quaternary record of the Po River Plain, Italy. In: M. Blum and S. Marriott (Eds.) *Fluvial Sedimentology*, IAS Special Publication.

AMOROSI, A., DINELLI, E., ROSSI, V., VAIANI, S.C., SACCHETTO, M., (2008) Late Quaternary palaeoenvironmental evolution of the Adriatic coastal plain and the onset of Po River Delta. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 268, 80–90

AMOROSI A, PAVESI M. (2010) Aquifer stratigraphy from the middle-late Pleistocene succession of the Po Basin. *Memorie Descrittive Della Carta Geologica d'Italia*, 2010, Vol. 90, pp. 7-20.

AMOROSI, A., SAMMARTINO, I., (2007) Influence of sediment provenance on background, values of potentially toxic metals from near-surface sediments of Po coastal plain (Italy). *International Journal of Earth Sciences* 96, 389–396.

AMOROSI, A.; PIGNONE, R., (2009) *La pianura Geologia suoli e ambienti in Emilia*-Editore Edizioni Pendragon,

AMOROSI, A., (2012) Chromium and nickel as indicators of source-to-sink sediment transfer in a Holocene alluvial and coastal system (Po Plain, Italy). *Sedimentary Geology* 280, 260–269

BIANCHINI, G., LAVIANO, R., LOVO, S., VACCARO, C., (2002). Chemical–mineralogical characterisation of clay sediments around Ferrara (Italy): a tool for environmental analysis. *Applied Clay Science* 21, 165–176.

BONDESAN, M., (2001). L'evoluzione idrografica e ambientale della pianura ferrarese negli ultimi 3000 anni. In Corbo G. (Ed.), *Territorio e preistoria*. Ferrara, pp. 228-264.

BOSELLINI ALFONSO (2005) *Storia geologica d'Italia*. Gli ultimi 200 milioni di anni. Zanichelli

BOTES P.J. (2004) Investigation of mobility of trace elements in river sediments using ICP-OES. Master Degree Thesis, University of Pretoria, pp. 211.

DE VIVO B., LIMA A, SIEGEL F.R. (2004) Geochimica ambientale metalli potenzialmente tossico. Liguori editore

DINELLI, E., LUCCHINI F., MORDENTI A., PAGANELLI L. (1999) Geochemistry of Oligocene–Miocene sandstones of the northern Apennines (Italy) and evolution of chemical features in relation to provenance changes. *Sedimentary Geology* 127 (3), 193-207

FYFE, W.S., 1999. Geochemistry. In: C.P. Marshall & R.W. Fairbridge (Eds.), *Encyclopedia of Geochemistry*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Germany, 277-279.

GARGINI A., PASINI M., PICONE P., STEFANI M., DALL'OLIO L. (2010a) Acquiferi contaminati da cloruro di vinile sotto un asilo nido: strategie di investigazione e rischio sanitario. *EngHydroEnv Geology* 2010, 13, 15-31 - doi: 10.1474/ EHEGeology.2010-13.0-2.0278

GARGINI A., PASINI M., PICONE P., RIJNAARTS H., VAN GAANS P. (2010b) Chlorinated hydrocarbons plumes in a residential area. site investigation to assess indoor vapor intrusion and human health risks. *Vapor Emission to Outdoor Air and Enclosed Spaces*. Nova Science Publishers, Inc. 2010.

KARICKHOFF S. W., BROWN D. S., SCOTT T. A. (1979) Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments, *Water Research* 13, 242- 248

MARCHESINI L., AMOROSI A., CIBIN U., ZUFFA G. G., SPADAFORA E., PRETI D., (2000) Sand composition and sedimentary evolution of a late Quaternary depositional sequence, Northwestern Adriatic coast, Italy. *Journal of Sedimentary Research*, v.70, n°4, pp 829-838

MCKINNEY J., AND ROGERS R., (1992) Metal bioavailability. *Environmental Science and Technology*, 26: 1298-1299.

MCLENNAN, S.M. & MURRAY, R.W., (1999) Geochemistry of sediments. In: C.P. Marshall & R.W. Fairbridge (Eds.), *Encyclopedia of Geochemistry*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Germany, 282-292.

MCLENNAN, S.M. & TAYLOR, S.R., (1999) Earth's continental crust. In: C.P. Marshall & R.W. Fairbridge (Eds.), *Encyclopedia of Geochemistry*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Germany, 145-150

MIELKE, J.E., (1979) Composition of the Earth's crust and distribution of the elements. In: F. R. Siegel (Ed.), Review of research on modern problems in geochemistry. International Association for Geochemistry and Cosmochemistry. Earth Science Series No. 16. UNESCO Report SC/GEO/544/3, Paris, 13-37.

MOLINARI F.C., BOLDRINI G, SEVERI P., DUGONI G., CAPUTO D.R., MARTINELLI G., COLOMBANI N., GARGINI A., MASTROCICCO N., MESSINA A. (2007) Risorse idriche sotterranee della Provincia di Ferrara, DB MAP.

NIJENHUIS I., SCHMIDT M., PELLEGATTI E., PARAMATTI E., RICHNOW H., GARGINI A. (2013) A stable isotope approach for source apportionment of chlorinated ethene plumes at a complex multi-contamination events urban site. *Journal of Contaminant Hydrology* 153 92–105

PAVESI M., (2008) Architettura stratigrafica dei depositi medioetardoquaternari del bacino padano, finalizzata alla caratterizzazione geometrica degli acquiferi. Tesi di dottorato.

REGIONE EMILIA-ROMAGNA & ENI-AGIP (1998) Riserve idriche sotterranee della Regione Emilia-Romagna (A cura di Di Dio). S.EL.CA. (Firenze) pp.120.

REIMANN, C. & DE CARITAT P., (1998) Chemical elements in the environment - Factsheets for the geochemist and environmental scientist. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 398 pp.

RICCI LUCCHI F., COLALONGO M.L., CREMONINI G., GASPERI G., IACCARINO S., PAPANI G., RAFFI S. & RIO D. (1982) Evoluzione Sedimentaria E Paleogeografica Del Margine Appenninico In: Cremonini G. & Ricci Lucchi F., Guida Alla Geologia Del Margine Appenninico-Padano, 17-46

STEFANI M, VINCENZI S., (2005) The interplay of eustasy, climate and human activity in the late Quaternary depositional evolution and sedimentary architecture of the Po Delta System. *Marine Geology* [serial online]. November 15;222-223:19-48.

STUEBER, A.M. & GOLES, G.G., (1967) Abundances of Na, Mn, Cr, Sc, and Co in ultramafic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31, 75-93

URE, A.M. & BERROW, M.L. (1982) The chemical constituents of soils. In: H.J.M. Bowen (Editor), *Environmental Chemistry*. R. Soc. Chem., Burlington House, London, pp. 94-202.

USEPA (U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY WASHINGTON, DC), (1998) Guidelines for Ecological Risk Assessment .

WEDEPOHL, K.H., (1978) Handbook of geochemistry. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg.

Siti Internet consultati:

ARPA Emilia Romagna/ Sezione Aqua. <http://www.arpa.emr.it/index.asp?idlivello=112>

Regione Emilia Romagna, Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli, <http://ambiente.regione.emilia-romagna.it/geologia/temi/geologia/la-pianura-padana-1>