

SCUOLA DI SCIENZE

Corso di Laurea Magistrale in Geologia e Territorio

Dipartimento di Scienze Biologiche, Geologiche ed Ambientali

Tesi di Laurea Magistrale

Approccio metodologico per l'identificazione
delle sorgenti di solfato nell'area di Portoscuso
(Sardegna sud occidentale)

Candidato:

Maria Chiara Porru

Relatore:

Prof. Alessandro Gargini

Correlatore:

Prof. Stefania Da Pelo

Indice

1	Introduzione	1
2	Inquadramento dell'area in studio.....	3
2.1	Inquadramento geografico e climatico	3
2.2	Inquadramento geologico.....	6
2.2.1	Stratigrafia	12
2.3	Inquadramento geomorfologico	16
2.4	Inquadramento pedologico ed uso del suolo	17
2.5	Inquadramento idrogeologico.....	18
2.5.1	Idrogeologia degli ammassi rocciosi.....	20
2.6	Inquadramento geochimico delle acque sotterranee.....	24
3	Geochemia dello Zolfo e dei suoi Isotopi	25
3.1	Isotopi dello zolfo e frazionamento isotopico	28
3.2	Contaminazione da solfati nell'area di Portoscuso	32
4	Materiali e metodi.....	36
4.1	Campagna piezometrica e idrogeochimica.....	36
4.1.1	Strumentazione	38
4.2	Campionamento delle acque.....	40
4.2.1	Modalità di campionamento e strumentazione (2018).....	41
4.2.2	Campionamento acque 2015.....	45
4.2.3	Campionamento acque piovane e particolato atmosferico.....	46
4.3	Metodi analitici.....	47
4.3.1	Analisi dell'Alcalinità	47
4.3.2	Cromatografia liquida	48
4.3.3	Spettrometria ICP	49
4.3.4	Qualità analitica	53
4.3.5	Preparazione campioni per le analisi degli isotopi dello zolfo	53
4.3.6	Analisi isotopiche	55
5	Risultati	56
5.1	Assetto idrogeologico	56
5.2	Caratterizzazione idrogeochimica	58
5.3	Analisi isotopiche dell'acqua meteorica.....	59

5.4	Risultati analisi chimiche.....	61
5.4.1	Analisi chimiche campioni 2018	61
5.4.2	Qualità analitica	61
5.4.3	Chimismo delle acque 2018.....	62
5.4.4	Analisi chimiche delle acque piovane.....	64
5.4.5	Analisi chimiche campioni 2015	65
5.5	Interpretazione dei risultati.....	67
5.5.1	Classificazione acque 2018	67
5.5.2	Classificazione acque 2015	75
5.5.3	Speciazione delle acque	79
5.6	Interpretazioni delle analisi degli isotopi di zolfo e ossigeno	81
6	Conclusioni	89

1 Introduzione

Il comune di Portoscuso si trova nella provincia geografica del Sulcis Iglesiente, un'area ricca di risorse minerarie che sin dal IX a.C. è sempre stata fortemente sfruttata. A partire dall'epoca dei Romani si sviluppò un'intensa e sistematica attività estrattiva fino ad arrivare al 1800 in cui raggiunse l'apice e, anche per la prima metà del 1900, la provincia fu al centro del panorama metallurgico europeo, diventando uno dei più grandi serbatoi per lo sfruttamento del carbone. Nel secondo dopoguerra ebbe inizio la crisi che portò alla cessazione quasi totale dell'attività mineraria, lasciando in tutto il territorio molte cave e miniere completamente abbandonate e dismesse. Questi giacimenti costituiscono oggi una testimonianza significativa di archeologia industriale tanto da essere inseriti nella "Tentative List" dell'UNESCO.

Attualmente si configura come una delle zone maggiormente inquinate della Sardegna, non solo a causa delle molteplici miniere e cave dismesse, ma la situazione risulta aggravata ulteriormente dalla presenza di industrie e discariche ubicate nel territorio. Il Sulcis Iglesiente per questo motivo è stato oggetto di diversi studi sull'inquinamento (tra i quali: De Vivo et al., 1998; Marchetto, 2006; Massidda, 2007; Cherchi et al., 2009; Cidu et al., 2011; Piras & Mulas, 2011; Vecchio et al., 2011; Cherchi et al., 2012; Cidu et al., 2013; Varrica et al., 2014; Frau et al., 2015; Tamburo et al., 2017).

In particolare il comune di Portoscuso, come anche i vicini comuni di Gonnese, Carbonia, San Giovanni Suergiu e Sant'Antioco, presenta diversi problemi di inquinamento. Sono stati rilevati, infatti, valori anomali di metalli pesanti sui suoli e sulle acque talvolta superiori a quelli previsti dalle C.S.C. (Concentrazione Soglia di Contaminazione) del D.lgs. 152/06, dovuti in parte alle cessate attività minerarie e alle elevate concentrazioni naturali in metalli, ma soprattutto al complesso industriale di Portoscuso-Portovesme (Figura 1).

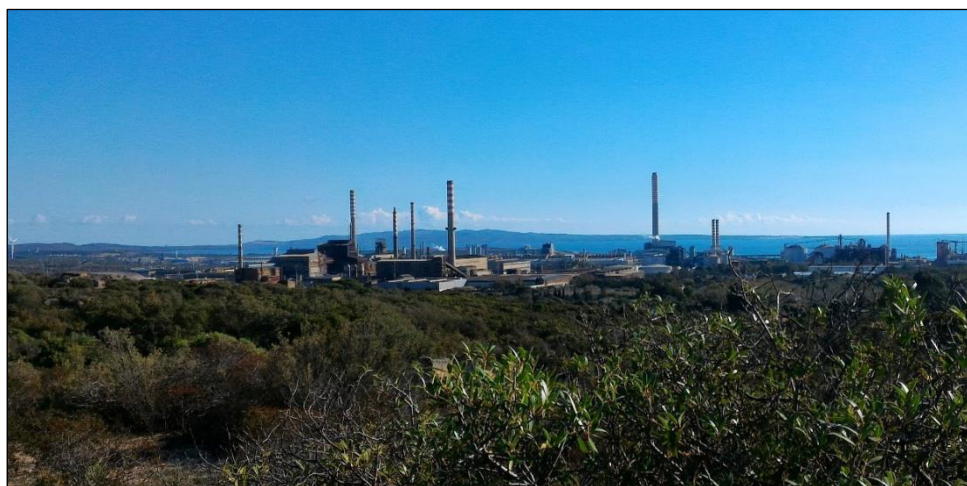


Figura 1. Polo industriale di Portovesme

Il Polo industriale di Portovesme è stato sede di diversi stabilimenti che nel corso del tempo hanno chiuso i battenti. L'attività industriale, attraverso le emissioni gassose e polverulente, gli scarichi idrici e le discariche di rifiuti, ha rappresentato la principale sorgente di rischio per la popolazione residente e per la contaminazione delle matrici ambientali. Già nel 1990 il territorio comunale di Portoscuso è stato dichiarato "Area ad

elevato rischio di crisi ambientale" da una delibera del Consiglio dei Ministri e, nel 1994, veniva stipulato l'accordo di programma tra Stato, Regione ed enti Locali per l'attuazione del Piano di disinquinamento approvato nel 1993. Dal 2003 l'area è inclusa nella perimetrazione del S.I.N. (Sito di interesse nazionale per le bonifiche) 'Sulcis-Iglesiente-Guspinese', aggiornata con DM 28 ottobre 2016.

Per verificare l'impatto sull'intero territorio comunale, il Comune di Portoscuso e l'ISPRA nel 2009 hanno redatto il "Piano della Caratterizzazione delle aree esterne al polo industriale di Portovesme" al fine di:

1. Costruire il modello concettuale per individuare le varie componenti del "rischio" ambientale (sorgenti, percorsi, bersagli), e gli eventuali interventi correttivi;
2. Definire l'analisi di rischio sito-specifica finalizzata a determinare, in funzione della specificità del territorio, le C.S.R. (Concentrazione Soglia di Rischio) e le misure opportune per limitare l'esposizione dei bersagli (bonifica, MISE, limitazioni d'uso ecc.) a fronte di eventuali superamenti delle stesse.

A partire dal Piano di Caratterizzazione, il Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche dell'Università di Cagliari, in collaborazione con il comune di Portoscuso, ha attivato un progetto, parzialmente finanziato da Enel energia e Enel Green Power, finalizzato alla determinazione delle sorgenti di solfato, manganese e triclorometano nelle acque sotterranee dell'acquifero vulcanico e detritico quaternario delle aree di Portoscuso esterne al Polo industriale (Progetto Portoscuso). Il progetto, attivo dal 2015, ha avviato un monitoraggio piezometrico e geochimico sulle acque del territorio comunale servendosi di indicatori isotopici per la discriminazione delle sorgenti di contaminazione. Una prima campagna di misure e la preparazione di 20 campioni da inviare nei laboratori di Barcellona per le analisi degli isotopi di $\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ fu svolta nell'ambito della tesi triennale (Porru, 2015), ma i tempi di esecuzione delle analisi non consentirono di ricevere i dati in tempo per la dissertazione. Un'ulteriore campagna di monitoraggio geochimico è stata svolta tra dicembre e gennaio 2018.

Il presente lavoro di tesi si inserisce in tale progetto, comprende i dati della campagna di monitoraggio eseguita nel 2018 e riprende i dati derivanti dalle indagini isotopiche e geochimiche ottenuti dal campionamento effettuato nel 2015. Lo scopo è quello di analizzare il chimismo delle acque e il loro relativo grado di contaminazione, in relazione alle caratteristiche idrogeologiche degli acquiferi. In particolare, il presente lavoro ha come obiettivo l'applicazione di un approccio metodologico per l'identificazione delle sorgenti di solfato. Il lavoro svolto nell'ambito della tesi comprende più fasi:

- Nella prima fase di campo è stato svolto il rilievo piezometrico e chimico-fisico di 122 piezometri all'interno dell'area comunale di Portoscuso.
- Tra questi, sono stati scelti 40 piezometri su cui fare eseguire indagini geochimiche, molti dei quali coincidenti con quelli analizzati nella campagna del 2015. Le analisi di questi campioni sono state svolte dal laboratorio Chelab Srl.
- Successivamente, per la necessità di ampliare l'area di indagine, è stato eseguito il campionamento di ulteriori 7, tra pozzi, piezometri e altri punti d'acqua, nell'area comunale di Gonnese, posta a Nord di Portoscuso.
- Tali campioni sono stati analizzati presso i laboratori del Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche (DSCG) dell'Università di Cagliari tramite l'utilizzo dello Spettrometro ottico, Spettrometro di massa, Cromatografo ionico, Alcalinità.

2 Inquadramento dell'area in studio

2.1 Inquadramento geografico e climatico

Il Comune di Portoscuso è ubicato nella Sardegna sud-occidentale (Figura 2), nella provincia geografica del Sulcis-Iglesiente, entro i limiti amministrativi dell'ex Provincia di Carbonia-Iglesias (CI), attuale provincia del Sud Sardegna.

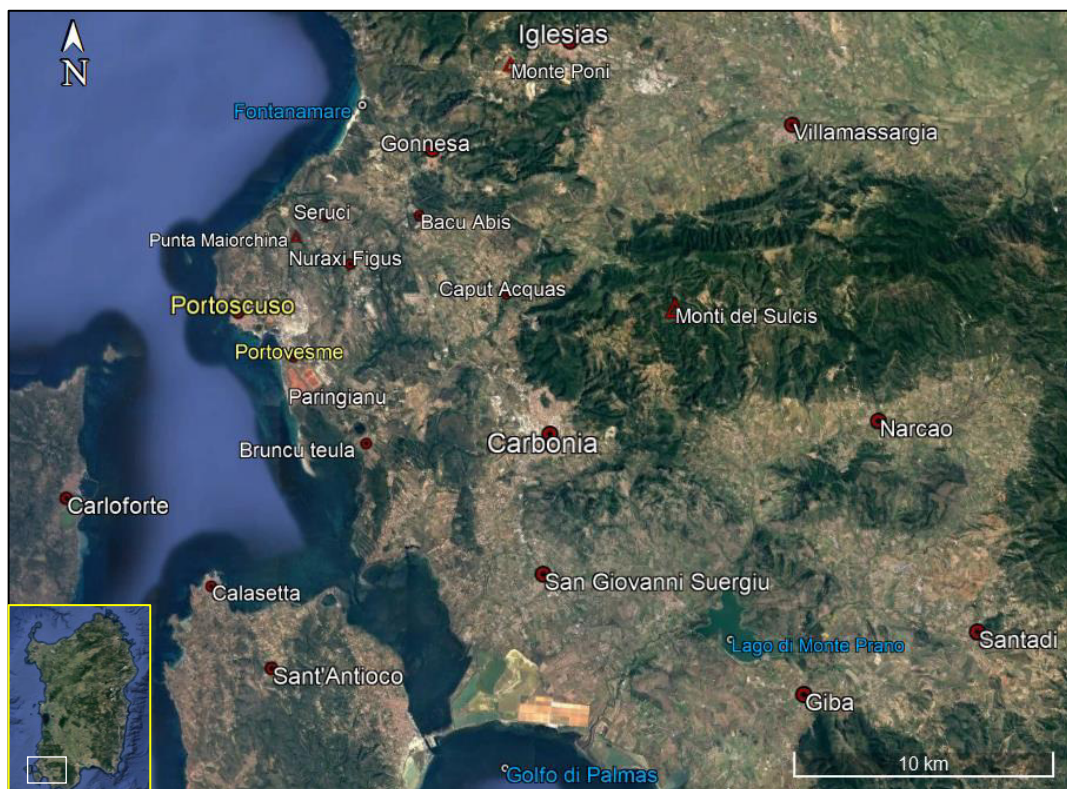


Figura 2. Inquadramento geografico del comune di Portoscuso. L'immagine è tratta da *Google Earth*. In basso a sinistra è riportata la regione Sardegna in cui il riquadro bianco corrisponde alla zona zoomata in figura.

La regione è rappresentata da due forme di paesaggio naturale contrapposte: coste e isole da una parte, zone montuose, interessate da storica attività mineraria, dall'altra.

Tale caratteristica del territorio ha dato luogo a due forme differenti di abitato: i centri costieri, con grado di urbanizzazione particolarmente elevato, ed un edificato sparso sviluppato nella zona interna come riflesso di un'economia prevalentemente pastorale e, poi sostituita da quella mineraria.

Il territorio di Portoscuso risulta interamente compreso negli ambiti di tutela previsti dal Piano Paesaggistico Regionale (P.P.R.) all'interno dell'ambito costiero n. 6 "Carbonia e Isole Sulcitanee" secondo le previsioni della relativa Normativa di Attuazione. L'intero territorio comunale fa parte del S.I.N. (Sito di Interesse Nazionale: aree contaminate molto estese, classificate come pericolose dallo Stato Italiano, che necessitano di interventi di bonifica del suolo, del sottosuolo e/o delle acque superficiali e sotterranee per evitare danni ambientali e sanitari) del Sulcis-Iglesiente-Guspinese (D.M. 12 marzo 2003).

Dal punto di vista cartografico il comune di Portoscuso è contenuto:

- Nella cartografia d'Italia dell'IGM in scala 1:50.000 nei Fogli 555 e 564;

- Nella carta d'Italia dell'IGM in scala 1:25.000 nei Fogli 555 Sez. III "Portoscuso" (settore nord) e 564 Sez. IV "Calassetta" (settore sud);
- Nella C.T.R. della Sardegna in scala 1:10.000 nei fogli 555 numero 13 e 14, 564 numero 1 e 2.

Portoscuso confina a nord e ad ovest con il mare. A sud è delimitato dal Comune di San Giovanni Suergiu, mentre a est confina con i Comuni di Carbonia e Gonnese (Figura 2). Comprende tre frazioni: Portovesme, Paringianu e Bruncu Teula, (Figura 1).

A S e SE del centro abitato la costa e l'entroterra hanno subito forti modifiche antropiche, legate alla realizzazione del porto e all'agglomerato industriale di Portovesme.

Il territorio comunale si estende per una superficie di 39,06 km² con un andamento altimetrico compreso fra 0 e 162 m s.l.m. (Punta Maiorchina), ed è suddivisibile in tre settori (Figura 3A):

- 1) Un settore pianeggiante, dove affiorano le formazioni detritiche del quaternario;
- 2) Un settore collinare, costituito da vulcaniti cenozoiche;
- 3) Un settore costiero, con diffusa presenza di sistemi dunari fossili e depositi di sabbie eoliche.

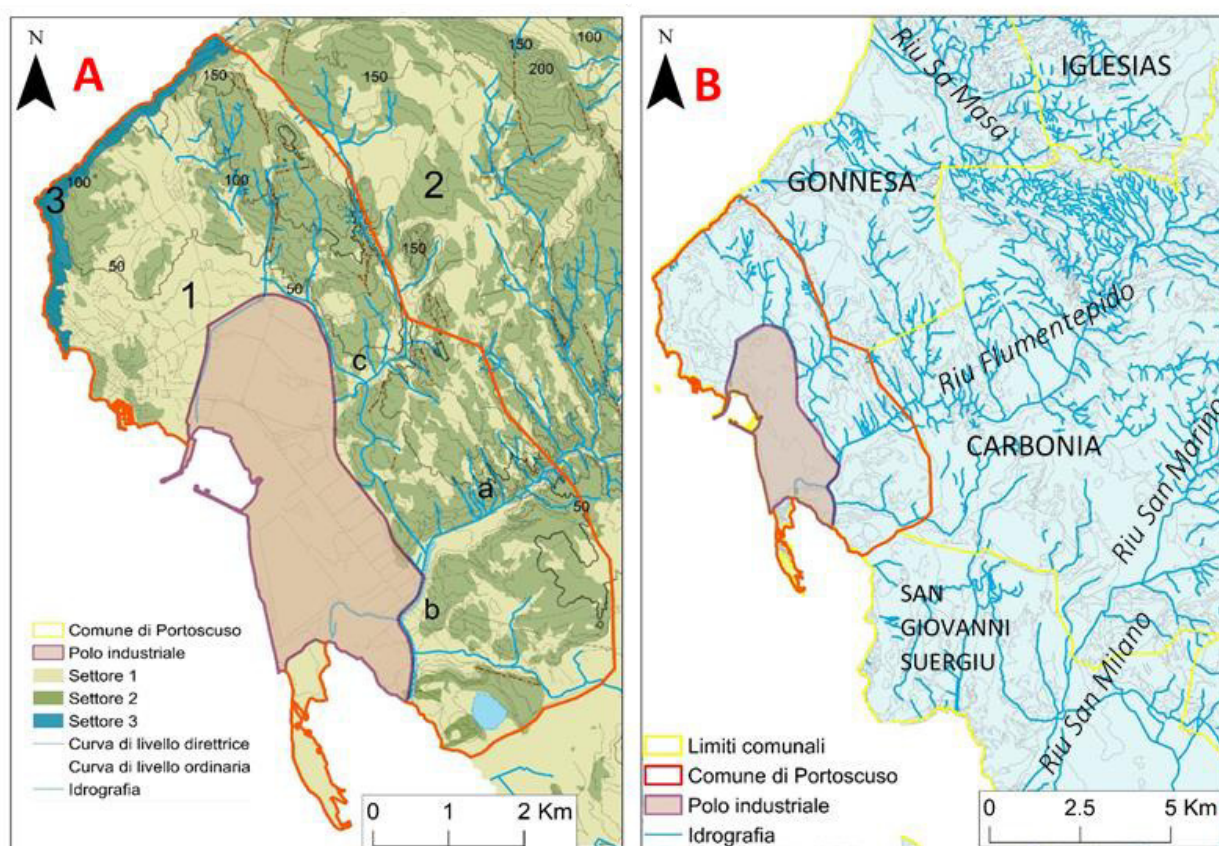


Figura 3. Andamento idrografico. Nel riquadro A sono indicati gli elementi idrici presenti all'interno del territorio comunale di Portoscuso (come base è stata utilizzata la C.T.R. 1:10'000, ricavata da www.sardegnaeoportale.it): Rio Flumentepido (a); Canale di Paringianu (b); Canale di Guardia (c). Nello stesso riquadro, sono indicati i tre settori in cui è possibile suddividere il territorio comunale di Portoscuso. Settore 1 in giallino: settore pianeggiante, dove affiorano le formazioni detritiche del quaternario; Settore 2 in verde: settore collinare, costituito da vulcaniti cenozoiche; Settore 3 in azzurro: settore costiero, con diffusa presenza di sistemi dunari fossili e depositi di sabbie eoliche.

Nel riquadro B è riportata l'idrografia dell'intera area in cui sono indicati: Rio Flumentepido (a), Rio Sa Masa (d), Rio San Milano (e).

Il reticolo idrografico si presenta costituito da corsi d'acqua stagionali a carattere torrentizio, con modeste portate a seconda della stagione.

Sono, infatti, pochi i corsi d'acqua che mostrano di possedere un'azione di scorrimento continua, anche in subalveo, per tutto l'arco dell'anno.

Il corso d'acqua principale è il Rio Flumentepido (Figura 3A) con una lunghezza di 22 km, il cui bacino idrografico si estende su un'area di 141,68 km²; presenta portate relativamente abbondanti.

Nell'area si trovano due canali artificiali, il Canale di Paringianu che costituisce il tratto finale del Rio Flumentepido e il Canale di Guardia (Figura 3A).

Altri bacini che ricadono in parte all'interno del comune sono, Riu Sa Masa a Nord di Portoscuso (77.12 Km², comune di Iglesias) e Rio San Milano a Sud (48.43 Km², comune di San Giovanni Suergiu), Figura 3B.

Il clima di Portoscuso è caldo e temperato. La piovosità è maggiore in inverno e diminuisce notevolmente in estate (Figura 4). In accordo con Köppen e Geiger può essere classificato come un clima mediterraneo di tipo Csa (in cui: C=clima temperato delle medie latitudini; s= estate secca; a= estate calda).

La temperatura media annua è 16.6 °C (Figura 4). Il mese di Agosto è il più caldo dell'anno con una temperatura media di 24.4 °C. La temperatura media più bassa si registra nel mese di Gennaio con una media di 10.3 °C.

La precipitazione media annua è di 606 mm. Il mese di Luglio è il mese più secco, con una media di precipitazioni pari a 3 mm, mentre il mese di Novembre è quello con maggiori precipitazioni, avendo una media di 97 mm.

	January	February	March	April	May	June	July	August	September	October	November	December
Avg. Temperature (°C)	10.3	10.5	11.9	13.7	17.3	21	23.7	24.4	22.1	18.5	14.3	11.4
Min. Temperature (°C)	6.9	7	8.1	9.7	12.8	16.4	18.9	19.7	17.7	14.4	10.6	8
Max. Temperature (°C)	13.8	14.1	15.7	17.8	21.8	25.6	28.6	29.1	26.6	22.6	18.1	14.8
Avg. Temperature (°F)	50.5	50.9	53.4	56.7	63.1	69.8	74.7	75.9	71.8	65.3	57.7	52.5
Min. Temperature (°F)	44.4	44.6	46.6	49.5	55.0	61.5	66.0	67.5	63.9	57.9	51.1	46.4
Max. Temperature (°F)	56.8	57.4	60.3	64.0	71.2	78.1	83.5	84.4	79.9	72.7	64.6	58.6
Precipitation / Rainfall (mm)	77	76	57	48	30	11	3	7	39	73	97	88

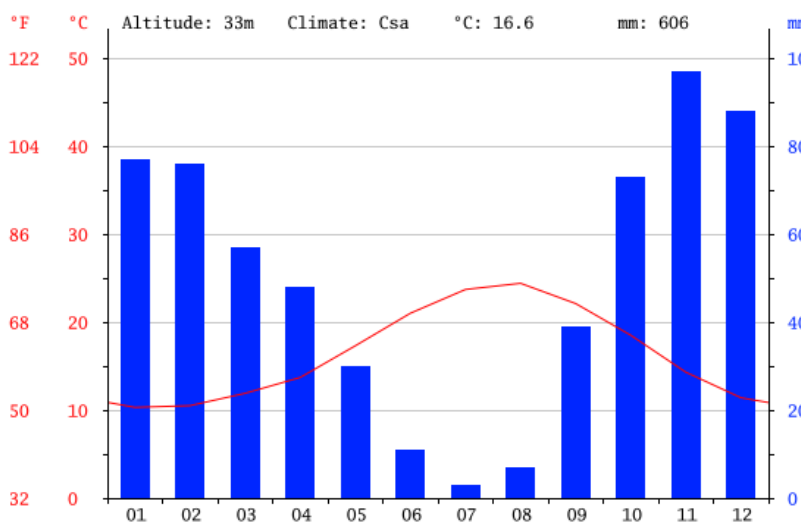


Figura 4. Dati climatici tratti dal sito www.climate-data.org.

Sopra, tabella climatica di Portoscuso. La variazione annuale di piovosità è di 94 mm, mentre la variazione di temperatura è di 14.1 °C.

A destra, grafico climatico in cui la linea rossa rappresenta l'andamento della temperatura media mensile nel corso dell'anno. Agosto risulta il mese più caldo con una temperatura media di 24,4 °C. Mentre, con una media di 10,3 °C, gennaio è il mese più freddo.

2.2 Inquadramento geologico

La geologia della Sardegna (Figura 5) è il prodotto di una successione di eventi geologici protrattasi nell'arco di circa mezzo miliardo di anni, a partire dall'inizio del Paleozoico. In questo intervallo di tempo si sono verificati processi sedimentari, tettonici, magmatici ed erosivi che, nel complesso, rendono morfologicamente e cronologicamente eterogenea l'isola. Nessun'altra regione dell'Europa racchiude, in uno spazio così ristretto, una così ampia e dettagliata testimonianza (Carmignani et al., 2005).

Allo stato attuale, la regione attraversa una fase di continentalità durante la quale si svolgono esclusivamente processi di natura erosiva e sedimentaria che la rendono una formazione stabile e poco attiva dal punto di vista geologico.

Nel corso del Paleozoico, da 540 a 250 milioni di anni fa, la regione è stata interessata da alcuni importanti eventi geologici che hanno portato alla formazione del cosiddetto basamento paleozoico sardo-corso, che costituisce un'imponente e complessa formazione geologica, caratterizzata fondamentalmente da rocce metamorfiche, genericamente indicate come scisti, e rocce intrusive della serie alcalina e della serie alcali-calcica, genericamente indicate come graniti.

Nel Mesozoico, tra i 130 e 160 milioni di anni, risultava relativamente stabile. Durante l'era Cenozoica la strutturazione della Sardegna è messa in relazione sia con l'evoluzione del dominio pirenaico – provenzale sia con l'evoluzione del dominio appenninico settentrionale (Carmignani et al., 2001). La rotazione che ha permesso alla Sardegna di raggiungere la sua attuale posizione è avvenuta tra l'Oligocene ed il Miocene (Argand, 1924).

La Sardegna, insieme alla Corsica, fa parte di un unico basamento di roccia che è stato spesso definito una microzolla o un microcontinente. Da quando emersero i primi lembi di roccia (circa 570 milioni di anni fa) fino all'Eocene (circa 40 milioni di anni fa) la Sardegna fu saldata con l'Europa continentale in corrispondenza delle coste mediterranee della Spagna e della Francia (Carmignani et al., 2005).

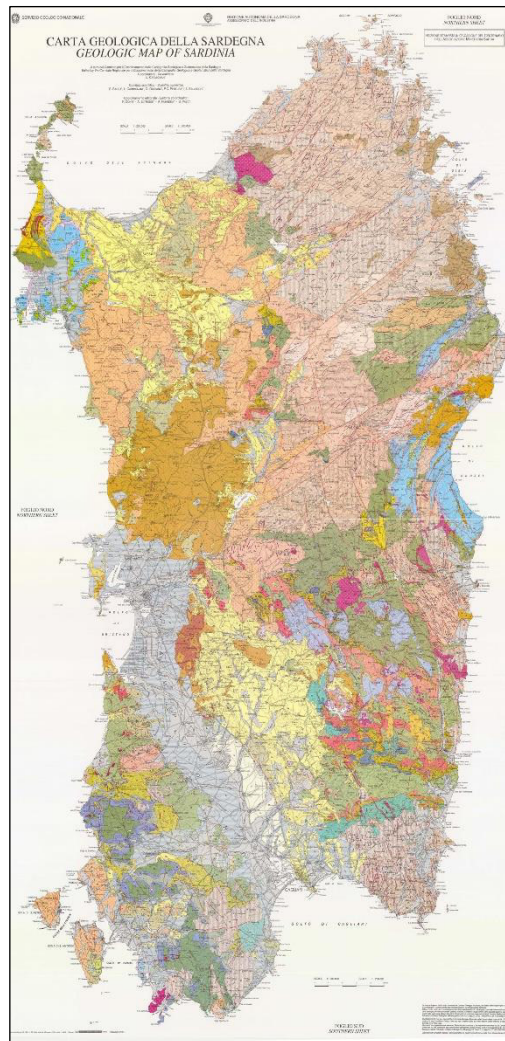


Figura 5. Geologia della Sardegna. Dalla Carta si nota la grande eterogeneità geologica dell'isola. Per la legenda si rimanda alla Carta Geologica della Sardegna (Carmignani et al., 2005) del Servizio Geologico d'Italia.

Il periodo del Quaternario in Sardegna è rappresentato in gran parte da depositi in facies continentali e da depositi marini che danno luogo ad affioramenti discontinui e di debole spessore (Carmignani et al., 2001).

In particolare, il comune di Portoscuso ricade all'interno del bacino carbonifero del Sulcis la cui origine risale al Paleogene (Murru & Salvadori, 1987). Occupa un'area della Sardegna sud occidentale che si estende su una superficie di circa 200 km² fra il Golfo di Palmas a sud e l'insenatura di Funtanamare a nord (Figura 2); verso est il limite del bacino è rappresentato dagli affioramenti paleozoici compresi fra Gonnese e Carbonia (Figura 7), mentre il limite ovest è costituito dalla linea di costa (Murru & Salvadori, 1987).

L'assetto geologico è caratterizzato da quattro complessi principali: il basamento metamorfico paleozoico, una potente successione sedimentaria eocenica, ricoperta da una serie vulcanica composita (oligocene-miocene), su cui poggiano in discordanza le formazioni superficiali del quaternario (Cherchi et al., 1982). La Carta Geologica di Portoscuso è riportata in Figura 6.

Il bacino paleogenico, tramite un evidente discordanza angolare, poggia in prevalenza sopra il basamento paleozoico (non affiorante nell'area in studio, Figura 8) attraverso un conglomerato di base a ciottoli notevolmente arrotondati. Partendo dal contatto che va da Gonnese a Caput Aquas (Figura 7), il basamento è per lo più rappresentato dalla successione ordoviciana-siluriana-devoniana, costituita da filladi, filladi carboniose, quarziti (scisti a graptoliti e liditi), metacalcari (Calcari ad Orthoceras), metarenarie e metasiltiti a brachiopodi, filladi e metaconglomerati. Presso Bacu Abis (Figura 7) la successione paleogenica poggia, invece, su un basamento paleozoico formato da depositi continentali costituiti prevalentemente da metargilliti grigio-verdi molto alterate attribuibili al Permiano inferiore. Tutta la successione è interessata da un metamorfismo regionale ercinico di basso grado (anchizona) e da deformazioni che solo localmente traspongono le originarie strutture sedimentarie (Murru & Salvadori, 1987).

La successione sedimentaria è costituita nella parte più bassa dalla "serie lignitifera" e superiormente dalla formazione del Cixerri, affioranti nella parte NE dell'area in studio (Figura 6, Figura 8).

La serie lignitifera ha avuto origine a partire dalla trasgressione marina del periodo eocenico che portò alla formazione di golfi e insenature con deposizione di sedimenti marini rappresentati da calcari a macroforaminiferi. Livelli di calcari a lumachelle, intercalate a depositi marnosi e argillosi, documentano le momentanee e ripetute ingressioni marine.

A partire dall'Ilerdiano superiore tali golfi e insenature andarono trasformandosi progressivamente in lagune e paludi a causa della progressiva e rapida fase regressiva legata al sollevamento della catena pirenaica. I detriti vegetali provenienti dalle vicine foreste costiere diedero luogo a potenti depositi organici che, accumulandosi nel bacino subsidente, formarono livelli a carbone. Attraverso apporti continentali prima colloidali e microdetritici (argilliti carboniose) e in seguito detritici (arenarie e microconglomerati) vennero colmate le lagune e le depressioni in formazione.

Il fenomeno della subsidenza, sempre presente, portò infine all'ingressione delle aree più depresse che, successivamente, isolate dal mare da cordoni sabbiosi, furono interessate dalla sedimentazione di depositi carbonatico-argillosi.

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

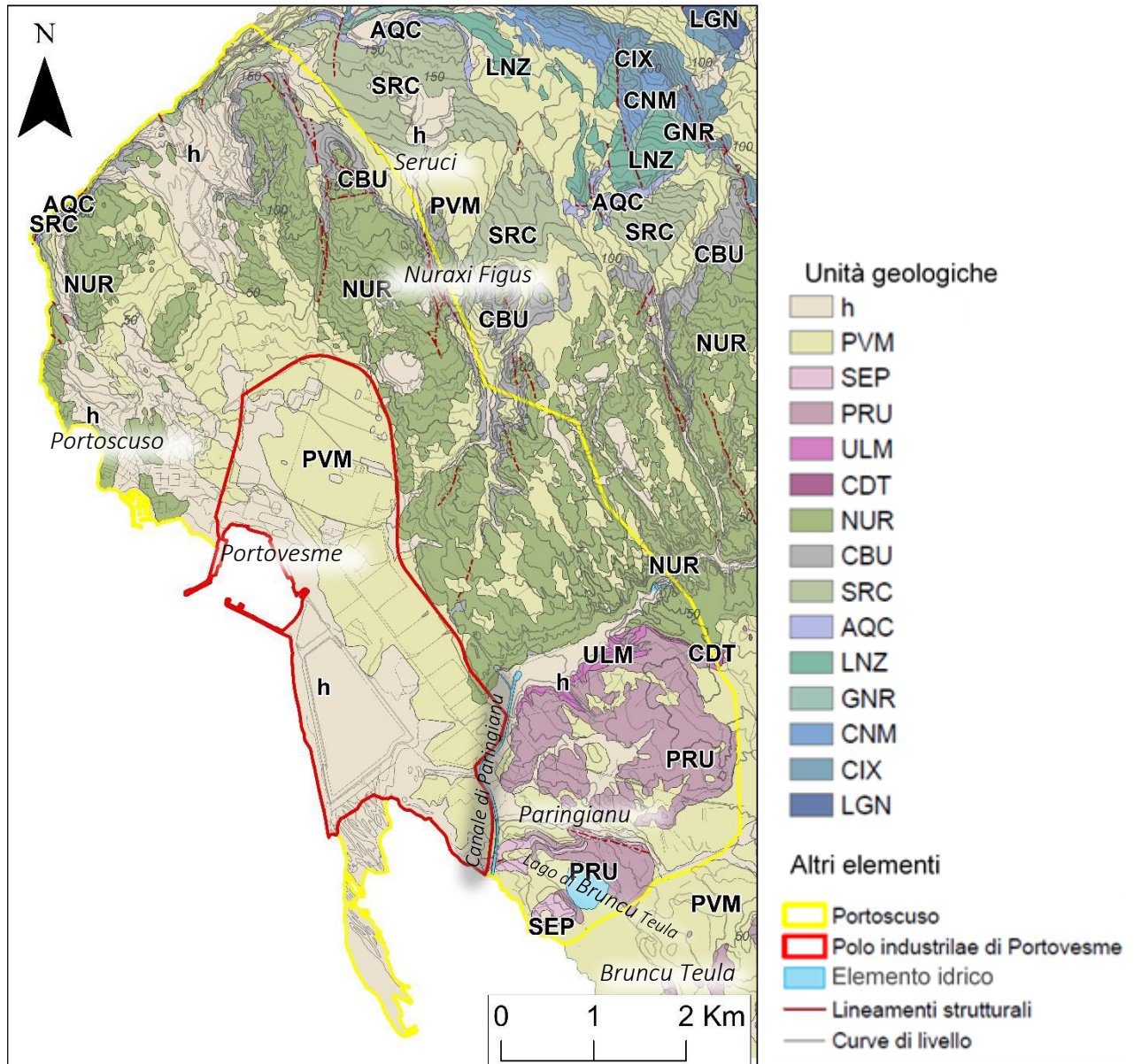


Figura 6. Carta geologica di Portoscuso (ISPRA, 2015).

Legenda-dalla più recente alla più antica- h= Depositi antropici, PVM= Subsistema di Portoscuso, SEP= Rioliti di Serra Paringianu, PRU= Rioliti di Paringianu ULM= Comenditi di Monte Ulmus, CDT= Unità comenditiche, NUR=Rioliti di Nuraxi, CBU= Rioliti di Monte Crobu, SRC= Rioliti di Seruci, AQC= Daciti di Acqua sa Canna, LNZ=Rioliti di Lenzu, GNR= Conglomerati di Monte Genere, CMN= Daciti di Corona Maria, CIX= Formazione del Cixerri, LGN=Lignitifero Auct.

L'episodio oligo-miocenico, che diede inizio alla serie vulcanica, rappresenta uno degli eventi geologici del periodo terziario più importanti per il mediterraneo occidentale. Infatti, nel corso dell'oligo-miocene, si ebbe una fase di distensione

tettonica con il distacco e la rotazione antioraria del blocco sardo-corso dal continente europeo e la dislocazione dello stesso in Horst e Graben. L'evento fu accompagnato da un'intensa attività vulcanica caratterizzata da eruzioni di tipo esplosivo con deposizione di lave acide e nubi ignimbriche.

La successione vulcanica è rappresentabile da due fasi, una iniziale e l'altra terminale.

Nell'area di Carbonia-Narcao affiora la successione iniziale caratterizzata da lave andesitico-basaltiche calcalcaline, andesiti e in minor quantità da basalti.

La sequenza terminale affiora nel territorio comunale di Portoscuso e fra Nuraxi Figus e Seruci (Figura 6). Possiede una potenza di circa 500 m e risulta caratterizzata da ignimbriti a chimismo variabile da dacitico a riolitico calcalcalino e comenditico nella parte più alta. La letteratura descrive nella zona una serie di unità vulcaniche generalmente costituite da corpi rocciosi tabulari di spessore variabile da pochi metri a ca. 150 metri.

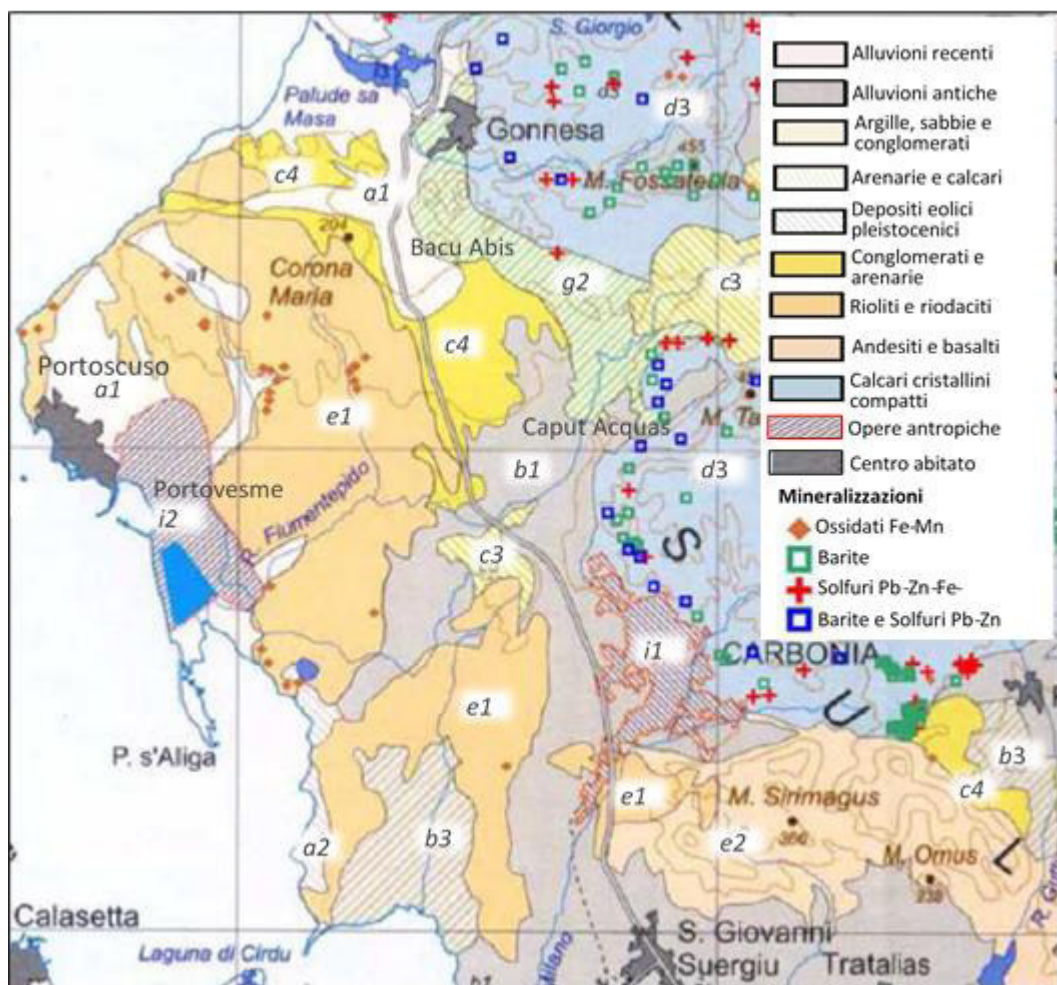


Figura 7. Legenda - Quaternario: a1 Alluvioni recenti, a2 Depositi eolici recenti, b1 Alluvioni antiche – argille sabbie e conglomerati, b3 Depositi eolici pleistocenici; Miocene: c3 Arenarie e calcari; Oligo-Miocene: c4 conglomerati ed arenarie (F. Cixerri), Vulcaniti: e1 Rioliti e riolaciti, e2 Andesiti e basalti; Ordoviciano: g2 Metasiltiti, metaarenarie e metaconglomerati; d3 Calcari cristallini compatti; Opere antropiche: i1 Agglomerati urbani, i2 Polo industriale (da ARPAS, 2005).

Nella successione vulcanica terminale sono presenti plaghe mineralizzate a manganese. Le mineralizzazioni sono presenti, oltre che nelle rioliti e nelle comenditi, in faglie e fratture che attraversano diverse formazioni. Nell'area circostante Portoscuso sono presenti, inoltre, mineralizzazioni di barite, solfuri di piombo, ferro e zinco e ossidi di ferro, Figura 7.

Il complesso vulcanico miocenico è suddiviso in diversi blocchi, talora basculati da diverse faglie dirette. Queste hanno causato un'intensa erosione, producendo la maggior parte dei depositi quaternari affioranti nell'area, arricchiti in noduli di manganese, Figura 7, (ISPRA, 2009).

La Formazione superficiale del Quaternario è caratterizzata da deposizioni alluvionali sabbiose-limose, spesso quarzose, episodicamente cementate in calcareniti, che si interdigitano con i sedimenti marini costituiti da sabbie stratificate con depositi argillosi e limosi a testimonianza di frequenti impaludamenti dell'area (ISPRA, 2009).

L'attuale assetto morfo-strutturale dell'area d'interesse, è strettamente connesso con gli effetti della tettonogenesi "alpina" che, già dal Mesozoico, si è manifestata attraverso diverse fasi di deformazione, sia distensive che compressive, caratterizzate da una continua variazione nel tempo della direzione di massimo raccorciamento con l'evolversi del movimento della placca africana verso nord. Tra queste si cita la fase oligo-miocenica responsabile dell'innescamento del vulcanismo calcoalcalino attraverso una serie di fratture disgiuntive di orientazione NW-SE, N-S e NE-SW di impostazione tardo paleozoica. La fase pliocenico-quaternaria rappresenta infine la fase tettonica che ha maggiormente favorito l'attuale assetto strutturale e morfologico poiché la distensione generalizzata connessa con l'apertura del Tirreno, ha determinato la riattivazione delle lineazioni tettoniche già citate e determinato la formazione del semigraben del golfo di Palmas (Figura 2), dell'horst di Sant'Antioco (Figura 2), nonché della attuale strutturazione del bacino lignitifero del Sulcis e della sua immersione verso ovest.

Le diverse faglie dirette cartografate (Figura 6), a carattere anche listrico e/o a "forbice", caratterizzate da rigetti molto vari, hanno suddiviso in diversi blocchi talora basculati, il complesso vulcanico miocenico e innescato una intensa erosione.

L'età ultima attribuita a movimenti tettonici significativi all'interno dell'area di interesse è riferita al Quaternario pre-Tirreniano: da allora e sino all'Attuale, ulteriori sprofondamenti dell'area sono da attribuire esclusivamente a fenomeni di subsidenza dovuti al carico litostatico, (ARPAS, 2007).

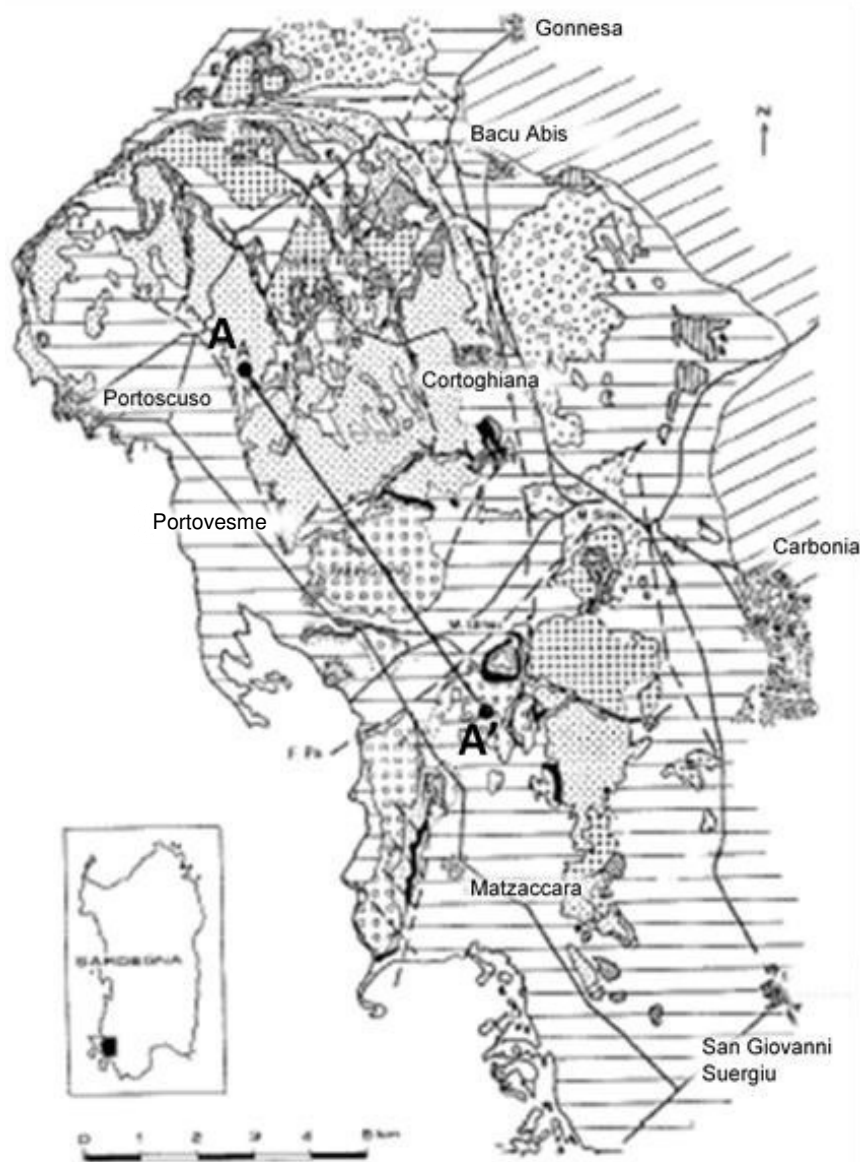
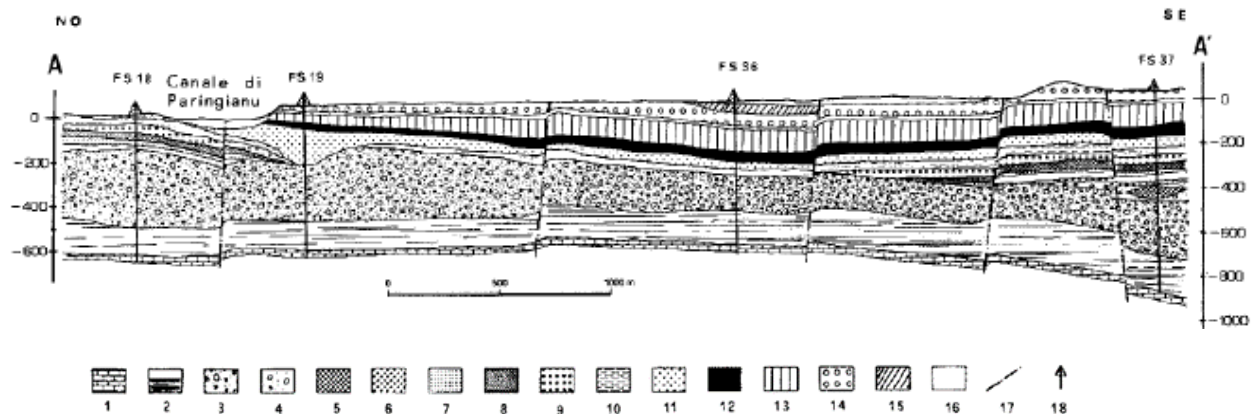
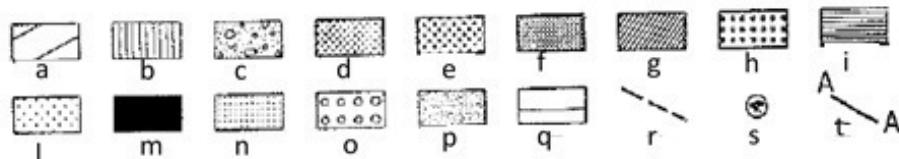


Figura 8. Sezione geologica NW-SE della copertura terziaria del bacino carbonifero sulcitano (Assorgia et al. 1990). 1) Calcari del Miliolitico; 2) Successione di depositi paralici con intercalati livelli di carbone del "Produttivo"; 3) Formazione del Cixerri; 4) Complesso sedimentario con intercalazione di livelli epiclastici; 5) Manifestazioni laviche basaltico-andesitiche; 6) Unità di Corona Maria; 7) Unità Lenzu; 8) Unità Acqua sa Canna; 9) Unità di Seruci; 10) Unità Monte Crobu; 11) Unità di Nuraxi; 12) Comenditi; 13) Unità di Monte Ulmus; 14) Unità Paringianu; 15) Unità Serra Paringianu 16) Depositi quaternari; 17) Principali lineamenti strutturali; 18) Ubicazione dei sondaggi effettuati dalla Carbosulcis.

A destra è riportata la carta geologica di Portoscuso realizzata da Assorgia in cui è presente la traccia della sezione sopra esposta. a) Basamento Paleozoico; b) Affioramenti Eocenici; c) Formazione del Cixerri; d) Andesiti, Andesiti basaltiche e Basalti Oligo-Miocenici; e) Unità di Corona Maria; f) Unità Lenzu; g) Unità Acqua sa Canna; h) Unità di Seruci; i) Unità Monte Crobu; l) Unità di Nuraxi; m) Comenditi; n) Unità di Monte Ulmus; o) Unità Paringianu; p) Unità Serra Paringianu q) Depositi quaternari; r) Faglie; s) Cantieri minerari; t) Traccia della sezione geologica in alto.



2.2.1 Stratigrafia

Lo studio dei sondaggi effettuati dalla Carbosulcis S.p.a. nel bacino sulcitano, unito a indagini di campagna, hanno permesso di acquisire importanti dati sul vulcanismo oligo-miocenico di questo settore (Assorgia et. al 1990). All'interno del bacino carbonifero, le formazioni paleozoiche giacciono a profondità notevoli (oltre i 500 m sotto il livello del mare) e solo raramente sono state raggiunte durante i sondaggi eseguiti per la prospezione del carbone (Carbosulcis, 1994).

Di seguito viene riportata la stratigrafia dei complessi principali sopra descritti, (Figura 9).

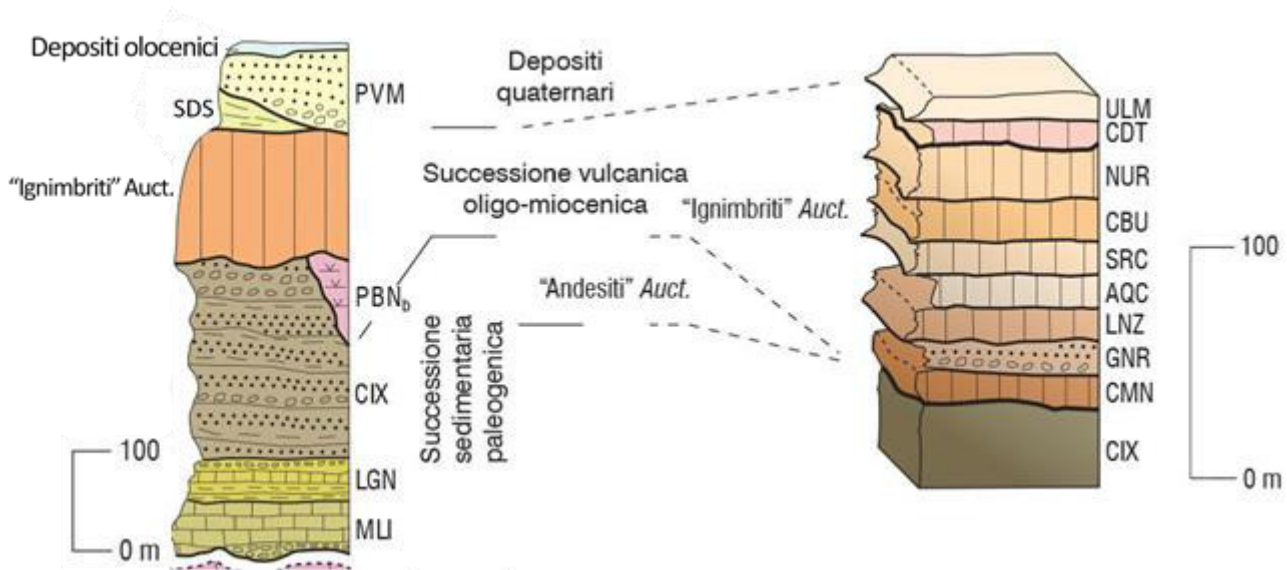


Figura 9. Stralcio della colonna stratigrafica ricavata da "ISPRA Sardegna, Foglio 555, Iglesias". Legenda-dalla più recente alla più antica- PVM= Subsistema di Portoscuso, SDP= Sistema di Serra de Su Pranu, ULM= Comenditi di Monte Ulmus, CDT= Unità comenditiche, NUR=Rioliti di Nuraxi, CBU= Rioliti di Monte Crobu, SRC= Rioliti di Seruci, AQC= Daciti di Acqua sa Canna, LNZ=Rioliti di Lenzu, GNR= Conglomerati di Monte Genere, CMN= Daciti di Corona Maria, PBN_b= Daciti e Andesiti di Monte Sa Pibionada, CIX= Formazione del Cixerri, LGN= Lignitifero Auct., MLI= Miliolitico Auct. (In colonna stratigrafica non sono riportate le Unità di Serra Paringianu e di Paringianu, poiché non affioranti nell'area rappresentata nel Foglio 555 Iglesias. Il Sistema di Serra de Su Pranu e il PBN presenti in colonna stratigrafica non sono descritti nel testo poiché non affioranti nell'area in studio).

La Successione paleocenico-oligocenica, in ordine temporale crescente, è caratterizzata in prima parte da 30-40m di calcari a macroforaminiferi e a milioidi-Miliolitico Auct.- (Figura 9), e dal Lignitifero Auct., complesso produttivo, rappresentato da calcari marnosi e marne lagunari ipoaline a salinità progressivamente decrescente, con numerosi strati carboniosi che si intercalano nei livelli lagunari e/o palustri, oggetto di coltivazione mineraria (Murrù & Salvadori, 1987). Segue la Formazione del Cixerri, Figura 7, costituita da arenarie, conglomerati, marne ed argille siltose, talora con noduli ferruginosi (Note illustrative, foglio 564 Carbonia, 2016). Per quanto riguarda l'ambiente di sedimentazione, si ammette generalmente che, nel complesso, siano rappresentate soprattutto facies fluvio-lacustri e subordinatamente anche lagunari, eoliche e pedogenetiche (Pecorini & Pomesano Cherchi, 1969).

Le Unità delle Vulcaniti oligomioceniche (Figura 6) sono state denominate utilizzando i nomi delle località nelle quali è visibile la migliore esposizione. Nelle note illustrative del Foglio Carbonia 564 vengono distinti, dal più antico al più recente, il Gruppo di Monte Sirai e il gruppo di Cala Lunga. In Tabella 1 è riportato il quadro riassuntivo con le

caratteristiche delle varie Unità vulcaniche oligomioceniche. Di seguito sono descritte le Unità vulcaniche (Figura 6) che affiorano nell' area di studio, in cui sono filtrati i pozzi in analisi, in ordine dalla più antica alla più recente.

L'UNITÀ DI SERUCI (SRC): affiora in un settore abbastanza limitato a NE-E di Portoscuso. Sono Ignimbriti molto saldate, porfiriche, con intensa laminazione per flusso e per vescicolazione concentrata lungo piani preferenziali. Contengono spesso piccoli frammenti magmatici scoriacei. Presenta uno spessore massimo di 15 m, (Assorgia et al., 1992).

UNITÀ MONTE CROBU (CBU): questa Unità comprende le rioliti di Monte Crobu e le rioliti di Concas is Angius descritte da Assorgia et al., 1990. Affiora a Nord di Portoscuso fino al Canale di Paringianu. È riconducibile ad un flusso piroclastico principale e comprende anche depositi piroclastici di caduta e di flusso non saldati di spessore metrico. Si presenta estremamente frammentata, sempre molto friabile, con intercalazioni limo argillose e/o sabbiose, poco coerente e di consistenza media, talvolta plastica. È costituita da ignimbriti pomiceo-cineritiche poco saldate a struttura porfiroclastica e talora con livelli ricchi di frammenti magmatici. Lo spessore varia da pochi metri sino ad oltre 50 m, (Ronga, 2010).

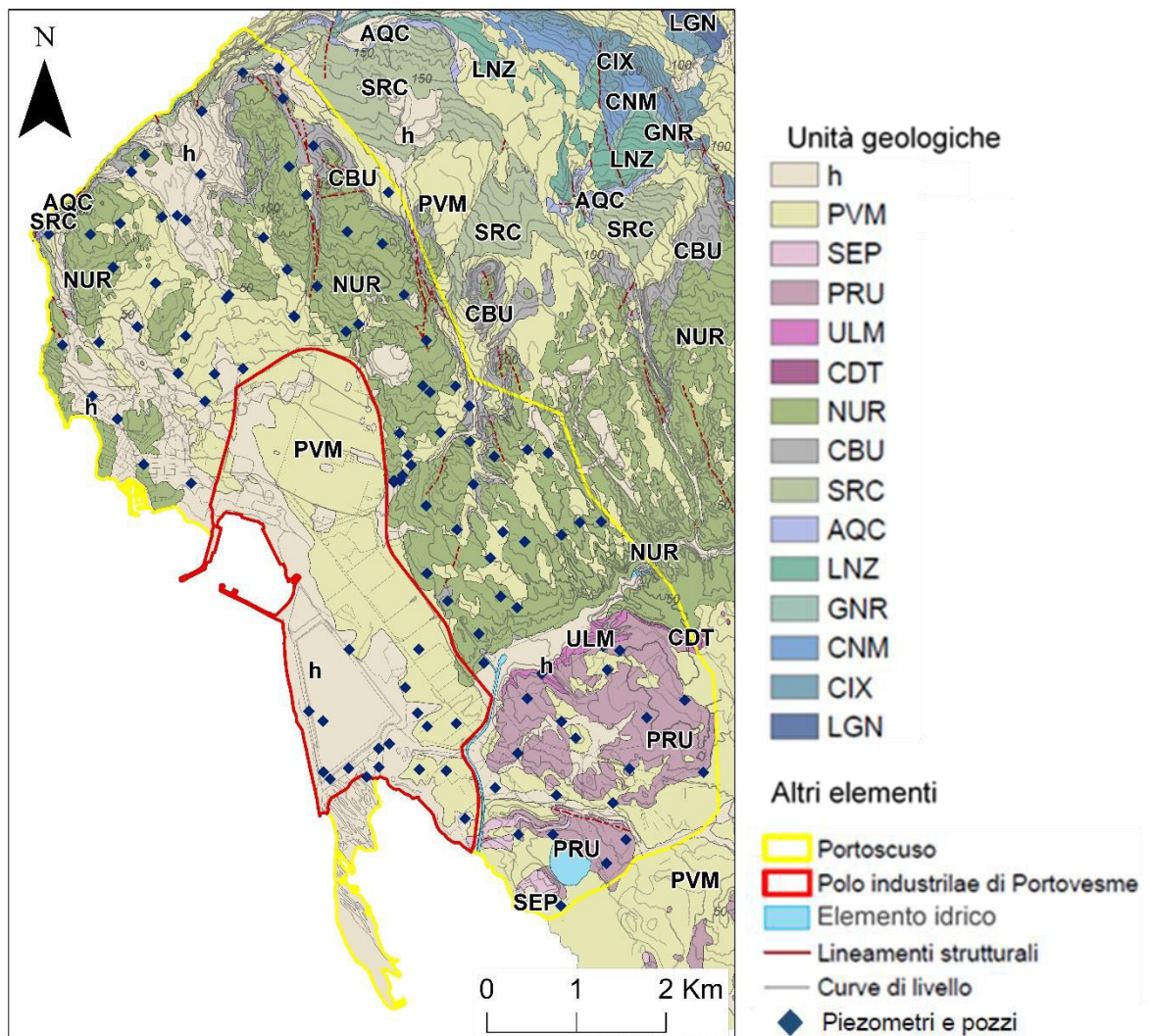


Figura 10. Carta geologica in cui è stata riportata la locazione di pozzi e piezometri presenti nel comune di Portoscuso.

UNITÁ NURAXI (NUR): è l'Unità più rappresentativa del territorio di Portoscuso. Consiste di uno strato basale di pomici da caduta dello spessore medio di circa 10 cm al di sopra del quale poggia una sequenza ignimbratica di alcune decine di metri di spessore. Le rocce di quest'unità sono caratterizzate da una struttura massiva estremamente saldata, talora si presenta da molto a poco fratturata, con fratture sia orizzontali che sub-orizzontali o inclinate. Queste rocce di norma non presentano mai frammentazione, solo raramente è stata osservata presenza di liste vescicolate allineate lungo le linee di flusso. L'unità Nuraxi, oltre a presentare spessori sempre notevoli, in media superiore ai 20 m fino ad arrivare ai 100 m, è fra tutte le formazioni vulcaniche del Sulcis quella arealmente più estesa in affioramento, e tale da condizionare morfologicamente il paesaggio, (Ronga, 2010).

UNITÁ COMMENDITICA (CDT): affiora lungo il canale di Paringianu, è composta da depositi di diversa natura, talora separati da paleosuoli. Si tratta di ignimbriti porfiriche in più unità di flusso talora saldate e talora cineriticopomiche, ricche di accretionary lapilli e frammenti litici magmatici. Nel canale di Paringianu presenta uno spessore di circa 10m, (Assorgia et al., 1992).

UNITÁ MONTE ULMUS (ULM): affiora nell'area del canale di Paringianu fino a Matzaccara, nella parte occidentale dell'isola di Sant'Antioco e tra Giba e il lago di M. Prano. È composta da un deposito piroclastico di flusso principale, con gradi di saldatura variabili, e di subordinati depositi di flusso non saldati. Risulta compatta nella parte basale e con struttura bollosa nella sommità, raggiunge spessori sempre notevoli (superiori ai 20 m) nei sondaggi esplorativi, (Assorgia et al., 1992).

UNITÁ PARINGIANU (PRU): affiora tra Paringianu e Matzaccara, fino alla parte occidentale dell'Isola di Sant'Antioco. Si tratta di vulcaniti massive di composizione riolitica, senza alcun accenno a tessiture orientate, e poco o non saldate. La parte alta presenta in genere evidenze di pedogenesi. Le ignimbriti di quest'unità raggiungono spessori medi dell'ordine dei 10 metri, (Assorgia et al., 1992).

UNITÁ DI SERRA DI PARINGIANU (SEP): è la più recente formazione vulcanica del Sulcis. Affiora a S di Portoscuso. È formata da rioliti con struttura porfirica e talora con facies ossidianacee basali. Lo spessore in genere, non supera la decina di m, (Assorgia et al. 1992).

Al di sopra del bacino paleogenico poggiano infine i Depositi quaternari (Figura 6) appartenenti al sintema di Portovesme e i depositi olocenici:

SINTEMA DI PORTOVESME: nell'area affiora il subsintema di Portoscuso che risale al Pleistocene Superiore ed è costituito da depositi di ambiente alluvionale, di ambiente eolico e di versante spesso intercalati tra loro.

DEPOSITI OLOCENICI: i depositi olocenici sono rappresentati dai sedimenti attuali e recenti messi in posto durante le modificazioni dell'ambiente fisico avvenute nell'Olocene. I depositi più rappresentativi sono quelli di pianura alluvionale e i depositi eolici.

Tabella 1. Quadro riassuntivo dei caratteri litologici e petrografici delle unità vulcaniche terminali del Sulcis appartenenti al Gruppo di Monte Sirai e Cala Lunga. Le unità sono descritte dalla più antica alla più recente (Assorgia et al., 1992 e Morra et al., 1994).

<i>Gruppo di Monte Sirai</i>			
Unità stratigrafica	Sigla	Tipo petrografico	Spessore (m)
Unità di Corona Maria	CNM	Daciti	15-40
Conglomerati di Monte Genere	GNR	-	0-10
Unità di Lenzu	LNZ	Rioliti	2-13
Complesso di Acqua Sa Canna	AQC	Daciti	6-37
Unità di Seruci	SRC	Rioliti	11-38
Unità di Monte Crobu	CBU	Rioliti	10-120
Unità di Nuraxi	NUR	Rioliti	2-160
Unità di Matzaccara	MAZ	Daciti	6-15
<i>Gruppo di Cala Lunga</i>			
Unità stratigrafica	Sigla	Tipo petrografico	Spessore (m)
Unità Comenditica	CDT	Comenditi	4-58
Unità di Monte Ulmus	ULM	Comenditi	45-130
Unità di Paringianu	PRU	Rioliti	14-35
Unità di Serra Di Paringianu	SEP	Rioliti	7-20

2.3 Inquadramento geomorfologico

La morfologia dell'area di studio può essere considerata generalmente tabulare, anche in conseguenza del fatto che le coperture alluvionali recenti e i depositi colluviali presentano forme debolmente acclivi, se non decisamente pianeggianti.

Il territorio comunale nel suo insieme può essere suddiviso in due settori: orientale e occidentale (Figura 11). Il primo costituisce l'alto morfologico, mentre il settore occidentale è caratterizzato da pareti verticali a picco sul mare dovute a una significativa attività tettonica e all'erosione regressiva dei depositi vulcanici.

Le forme riscontrate sono in netta correlazione con la varietà delle formazioni litologiche e con la scarsa estensione del bacino imbrifero che sottende la zona e che influisce sulla lunghezza dei corsi d'acqua. La presenza di lineamenti strutturali lungo i quali sono impostati i corsi d'acqua ha condizionato l'andamento del reticolo idrografico che si mostra sub parallelo. I versanti di raccordo con le aree pianeggianti si presentano normalmente convessi. In corrispondenza della costa rocciosa, i corsi d'acqua, sfocianti a



Figura 11. Morfologia del territorio di Portoscuso. La linea gialla segna il contatto tra settore occidentale e orientale. La linea rossa è la traccia del profilo altimetrico riportato in basso. Il profilo, di lunghezza 4 km, presenta un'elevazione che varia da 2 m s.l.m. a ovest fino ad arrivare a un massimo di 152 m s.l.m. a Est. L'immagine e il profilo altimetrico sono ricavati da *Google Earth*.

mare, hanno inciso, sulle litologie vulcaniche compatte, delle strette vallecole che, a causa della forte impronta erosiva sulle falesie data dall'azione dell'acqua marina e dal vento, si mostrano come valli sospese.

Tra gli agenti morfogenetici che hanno rivestito nel tempo un'importanza fondamentale nella creazione dell'aspetto col quale si presenta il territorio sono da rilevare, sicuramente, i processi litorali che hanno prodotto l'alternanza dei promontori e delle insenature, delle falesie, delle spiagge e delle dune litorali caratterizzanti il comparto costiero di Portoscuso. Altro agente morfogenetico di rilevante importanza è il vento che, in concomitanza con l'alterazione meteorica, ha contribuito all'erosione delle vulcaniti, determinando la formazione di tafoni e sculture alveolari (Mulas et al., 2016).

2.4 Inquadramento pedologico ed uso del suolo

La variabilità litologica e delle forme del rilievo si riflette in altrettante varietà di tipologie pedologiche, di copertura vegetale e di utilizzazione del suolo, Figura 12.

Nei luoghi in cui affiora la successione sedimentaria eocenica sono presenti, nei versanti acclivi e nelle zone più morfologicamente attive, Entisuoli, suoli molto giovani e poco evoluti, caratterizzati in genere da un orizzonte superficiale povero di sostanza organica, da una saturazione idrica prolungata, con una tessitura variabile da limosa-sabbiosa, a sabbiosa, a sabbiosa-franco. Sono tipici di aree con depositi alluvionali recenti, aree sabbiose, aree con rocce a bassissima alterabilità e aree in erosione. Mentre in corrispondenza dei tratti sub-pianeggianti affiorano Inceptisuoli e Alfisuoli. I primi sono suoli poco evoluti, formati per alterazione o per concentrazione di sostanze (senza però l'accumulo di materiali trasportati da altro luogo) con tessiture più fini di quelle sabbiose franche. Gli Alfisuoli sono suoli più evoluti rispetto ai precedenti, caratterizzati da un orizzonte di accumulo di argilla illuviale e da una saturazione in basi $\geq 35\%$ (parametro

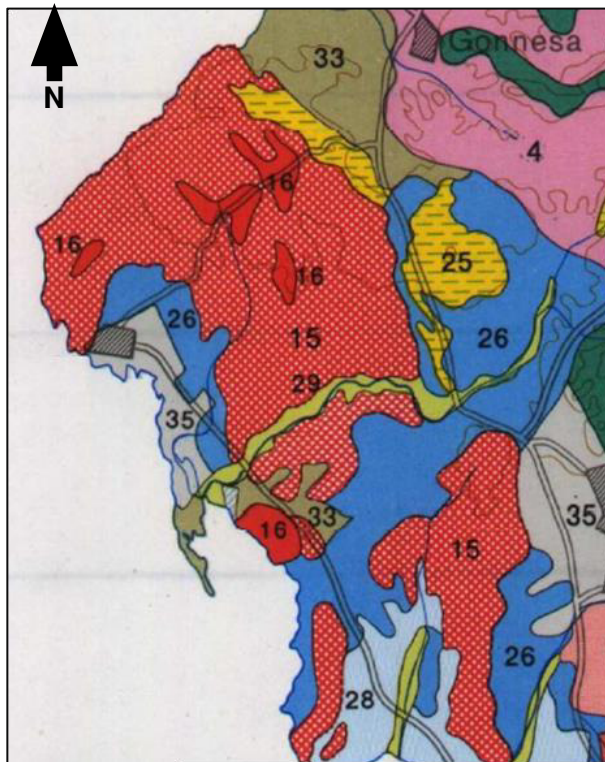


Figura 12.

Stralcio della Carta dei suoli della Sardegna 1:250'000. Tratta da <http://www.sardegnaportalesuolo.it/cartografia/carte-dei-suoli/carta-dei-suoli-della-sardegna-scala-1250000.html>.

Legenda: **4.** INCEPTISUOLI: Profili A-C, A-Bw-C; e subordinatamente ALFISUOLI: Profili A-Bt-C e roccia affiorante, da poco a mediamente profondi, da franco sabbiosi a franco argillosi, da permeabili a mediamente permeabili, subacidi, parzialmente desaturati. **15.** ENTISUOLI: Roccia affiorante e suoli a profilo A-C, A-R e subordinatamente INCEPTISUOLI A-Bw-C, poco profondi, da sabbiosi franchi e franco argillosi, da permeabili a mediamente permeabili, neutri, saturi. **16.** INCEPTISUOLI: Profili A-Bw-C, A-C e subordinatamente roccia affiorante, da profondi a poco profondi, da franco sabbiosi ad argilloso sabbiosi, da permeabili a mediamente permeabili, neutri, saturi. **25.** INCEPTISUOLI: Profili A-C, A-Bw-C e A-Bk-C, da poco profondi a profondi, da franco sabbiosi a franco sabbioso argilloso, da permeabili a mediamente permeabili, da neutri a subalcalini, saturi. **26.** ALFISUOLI: Profili A-Bt-C, A-Btg-Cg e subordinatamente ENTISUOLI A-C, profondi, da franco sabbiosi a franco sabbioso argilloso in superficie, da franco sabbioso argilloso ad argilloso in profondità, da permeabili a poco permeabili, da subacidi ad acidi, da saturi a desaturati. **33.** ALFISUOLI: Sabbie coliche dell'eocene. **35.** Paesaggi urbanizzati: aree urbanizzate e principali infrastrutture.

che indica la percentuale del complesso di scambio che è saturata da cationi di metalli alcalini e alcalino-terrosi).

Il paesaggio vulcanico Cenozoico è caratterizzato da vasti affioramenti rocciosi con scarso suolo e, soltanto negli areali a morfologia più dolce, si ritrovano spessori decimetrici di suoli e vegetazione non solo arbustiva. Nelle formazioni più compatte, su morfologie aspre con creste nette e versanti acclivi, i suoli sono molto erosi e associati a roccia affiorante (Entisuoli lithici); in corrispondenza dei tratti subpianeggianti, invece, i suoli manifestano un maggior grado di evoluzione e di sviluppo verticale (Entisuoli, Inceptisuoli ed Alfisuoli), limitatamente alle aree di accumulo detritico.

I suoli sui depositi quaternari sono distinguibili in base all'alterazione, al grado di cementazione ed alla stratigrafia del profilo. Nei depositi olocenici affiorano Entisuoli o Inceptisuoli (ISPRA, 2009). Alle superfici più antiche appartengono i suoli più evoluti (Alfisuoli), diversamente caratterizzati in funzione della componente tessiturale e della permeabilità, (ARPAS, 2007).

2.5 Inquadramento idrogeologico

L'assetto idrogeologico è direttamente connesso alle caratteristiche di permeabilità e trasmissività delle litologie e alla loro capacità di immagazzinamento. La posizione geografica e soprattutto la generale pendenza del bacino in oggetto verso Sud-Ovest, determinano per l'acqua superficiale e per quella profonda, direzioni di scorrimento conformi a tale pendenza; l'acqua piovana infiltrata tende ad allontanarsi dalla zona scorrendo al contatto fra i differenti termini Ignimbrici, fra questi ed il Cixerri ed all'interno del miliolitico. L'acqua di precipitazione meteorica incontra dapprima le rocce vulcaniche parzialmente permeabili, successivamente il Cixerri, arenaceo conglomeratico pressoché impermeabile, ed infine le alluvioni sabbiose di fondovalle permeabili, nelle quali infiltrandosi si determina la falda superficiale. In particolare, nella formazione del Cixerri sono presenti punti ad acclività accentuata e dunque con alta velocità di scorrimento che possono dar luogo a venute d'acqua per svuotamento di sacche in corrispondenza di lenti ghiaiose (senza interessare il contesto delle acque superficiali).

La tettonica ha un ruolo importante nei rapporti fra le diverse idrostrutture, generando spesso soglie di permeabilità che determinano la nascita di bacini-serbatoio semi-dipendenti, (ISPRA, 2009). Da un punto di vista idraulico, le strutture tettoniche più importanti che interessano le ignimbriti sono: il sistema di faglie orientato N-S di età plio-quaternaria e il sistema di faglie orientato N80-90 e N150 di età alpina, (le faglie sono riportate nella carta geologica in Figura 6).

L'assetto idrogeologico dell'area è definito da due principali Unità idrogeologiche: l'Unità superficiale dei depositi detritici quaternari nella zona a sud dell'abitato di Portoscuso e quella profonda delle vulcaniti del ciclo effusivo oligo-miocenico nella parte centrale e meridionale.

L'Unità detritica quaternaria costituisce un acquifero abbastanza limitato per la scarsa estensione degli affioramenti e per gli spessori modesti, tuttavia nell'area costiera, in corrispondenza dell'area industriale, i numerosi sondaggi eseguiti hanno evidenziato spessori abbastanza importanti (oltre ai circa 50 m vicino alla costa) e portate elevate (oltre 20 l/s - Ottelli, 2002), imputabili a permeabilità talora elevata.

In linea generale, le falde presentano un andamento lenticolare e discontinuo e sono più o meno produttive a seconda dell'apporto meteorico che risulta essere il principale responsabile dell'alimentazione del bacino sotterraneo (SIMAM, 2012).

Nell'acquifero sono stati individuati diversi tipi di deposito (marino, transazionale ed eolico) con caratteristiche di permeabilità differenti (ISPRA, 2009). I depositi che lo costituiscono sono principalmente sabbiosi (sabbie medie e fini da debolmente limose a limose, con permeabilità medio - alta per porosità) e caratterizzati da intercalati livelli a componente limoso-argillosa, in cui il valore di permeabilità decresce fino a diventare bassa, medio - bassa per porosità, quindi con caratteristiche di acquitardo. Si tratta perciò, di un acquifero multi-falda ospitante una falda freatica che in alcuni tratti può presentare una leggera risalienza per semiconfinamento, dovuto alla presenza delle intercalazioni a granulometria fine. Localmente l'acquifero può risultare suddiviso in due distinti acquiferi separati da un livello argilloso impermeabile (Barbieri & Ghiglieri, 1998).

L'acquifero poggia su vulcaniti ignimbriche, presumibilmente dell'Unità di Nuraxi, caratterizzate dalla costante presenza, al contatto con il quaternario, di depositi sabbioso-argillosi, e/o di ignimbrite alterata, con diversi livelli di argillificazione che si spingono fino alla bentonitizzazione. Pertanto, in taluni casi, l'Unità di Nuraxi agisce, nei confronti del quaternario soprastante, come litologia impermeabile di letto, anche se, in assenza del livello alterato e argillificato, gli acquiferi detritico e vulcanico possono trovarsi in continuità idraulica. Le caratteristiche descritte mostrano che l'acquifero è vulnerabile nei confronti di eventuali dispersioni di fluidi inquinanti provenienti dagli impianti industriali che vi si appoggiano. L'unità presenta nel suo complesso una permeabilità media per porosità (Tabella 2).

Tabella 2. Tabella riassuntiva delle Unità Idrogeologiche principali presenti nell'area in studio.

Unità detritica	Granulometria	Grado di permeabilità	Tipo di permeabilità
	Sabbiosa	Medio-Alta	Porosità
	Argillosa	Bassa, Medio-Bassa	Porosità
Unità vulcanica	Litologia	Grado di permeabilità	Tipo di permeabilità
		Bassa o nulla	Porosità
	Ignimbratica	Media	Fessurazione
		Bassa o nulla	Porosità
Piroclastica	Media	Fessurazione	

Tabella 3. Grado di permeabilità dei complessi idrogeologici.

Grado di Permeabilità relativa	Coefficienti di permeabilità (cm/s)
Alto	$K > 10^{-2}$
Medio-alto	$10^{-2} > K > 10^{-4}$
Medio-basso	$10^{-4} > K > 10^{-9}$
Basso	$10^{-9} > K$

L'Unità delle vulcaniti, maggiormente rappresentata nell'area in esame, è costituita dalla successione ignimbrica terminale a diversa permeabilità a seconda della variabilità verticale e dall'estensione laterale dei depositi. Nelle ignimbrite litoidi saldate si riscontra una permeabilità media, bassa o nulla, condizionata dall'intensità della fessurazione da

raffreddamento termico o della fratturazione tettonica legati al comportamento rigido delle rocce. Mentre nei livelli piroclastici la permeabilità può essere bassa per porosità o decisamente nulla se argillificati. A questo proposito, si osserva in modo ricorrente in affioramento la presenza, al di sotto delle unità ignimbriche saldate, di aree spesse intorno al metro nelle quali i flussi pomiceo-cineritici che fanno da base alle unità saldate si presentano intensamente argillificati. La frequente presenza di livelli di caolinificati e bentonitici suggerirebbe che l'argillificazione osservata sia dovuta ad un ricorrente fenomeno di alterazione dei livelli più superficiali delle coltri piroclastiche già depositate, all'atto della messa in posto di una nuova unità ignimbrica saldata. I livelli non saldati si comportano sempre da impermeabile relativo nei confronti dei livelli saldati, generando spesso piccole sorgenti per limite di permeabilità (Saras Ricerche, 2006).

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

Per le caratteristiche geometriche e composizionali l'acquifero può essere interpretato come un sistema multifalda, composto da singoli acquiferi separati da livelli argillosi e/o da bancate ignimbriche che, se fratturate, possono consentire una comunicazione idraulica e quindi la diffusione di contaminanti (ISPRA, 2009).

Il complesso è dunque caratterizzato da una permeabilità variabile: da media-alta per fessurazione, a bassa per porosità, a nulla nei livelli argillificati (Tabella 2).

2.5.1 Idrogeologia degli ammassi rocciosi

Per conoscere come avviene la circolazione idrica sotterranea della zona studiata, e quindi anche il trasporto del contaminante, è fondamentale analizzare le caratteristiche e la distribuzione del reticolo fessurato dell'acquifero vulcanico. Infatti, le fratture e le reti di frattura sono condotti chiave per la migrazione di acqua e contaminanti nei sistemi delle acque sotterranee, (Berkowitz, 2002), e risultano essere i principali percorsi, per rocce altrimenti poco o molto poco permeabili, per soluti inquinanti che potrebbero sfuggire ai depositi sotterranei di stoccaggio (Boutt et al. 2010). La circolazione idrica in acquiferi fratturati dipende dalla connettività tra le fratture, che si presenta come un fattore variabile e difficile da quantificare, correlato alle distribuzioni di densità di frattura, all'orientamento, alla persistenza, al grado di interconnessione, all'apertura ed alla rugosità (Mortimer et al., 2011). Inoltre, la situazione può essere complicata da processi secondari che vanno a modificare le fratture e le discontinuità presenti, quali la cementazione secondaria, e altri meccanismi che conducono a deformazioni in risposta allo stress in situ. Per cui la conducibilità idraulica, che è funzione di tutti questi parametri, risente di una forte eterogeneità ed anisotropia (Huyakorn et al., 1983; Long e Witherspoon 1985; Barton et al. 1995; Neuman 2005; Boutt et al. 2010; Mortimer et al. 2011).

Nel 2016, è stato eseguito uno studio sulla fratturazione superficiale dell'acquifero fessurato vulcanico di Portoscuso, nella zona di Capo Altano, per definire la distribuzione di frequenza delle famiglie di discontinuità e il loro grado di interconnessione, e quindi determinare la permeabilità. Il lavoro si basa su un approccio multi-scala utilizzando

tecniche di fotogrammetria digitale e misure in situ delle caratteristiche delle famiglie di giunti individuate, (Cau, 2016). In conclusione sono state create tre carte. In Figura 13 è riportata la carta con tutte le fratturazioni che sono state rilevate.

Poiché il flusso dell'acqua all'interno degli acquiferi fessurati è determinato non solo dalla permeabilità delle fratture dei sistemi di fratturazione, ma soprattutto dalla loro interconnessione (Lin et al., 2014) sono state elaborate anche le carte di intersezione delle fratture (Figura 14) e della densità di interconnessione (Figura 15). Grazie ad esse è stato possibile rilevare che le aree a maggiore densità di interconnessione fra le fratture sono le ubicate nella fascia centrale e nella zona Sud dell'area di studio.

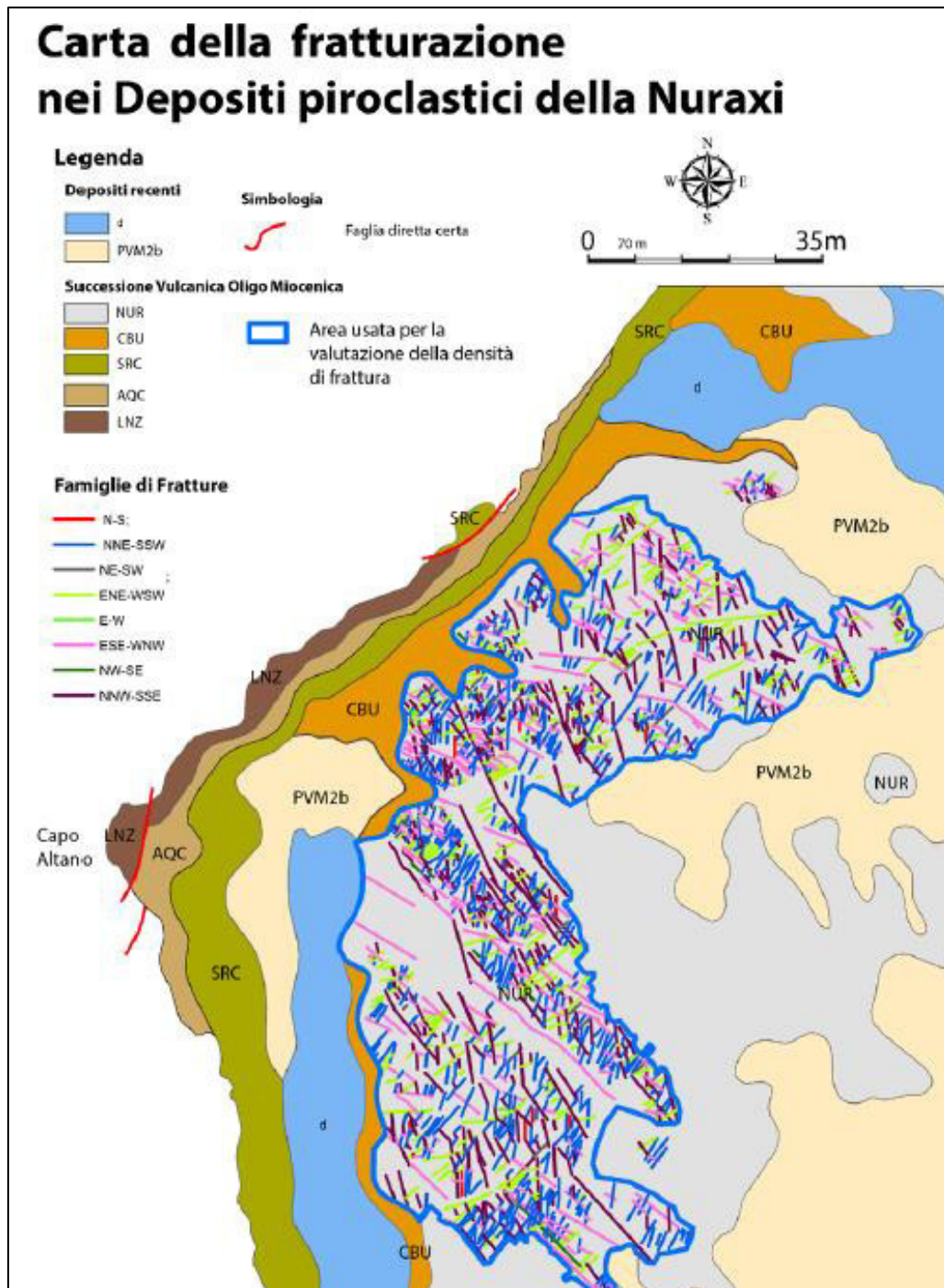


Figura 13. Carta della fratturazione nei depositi piroclastici della Nuraxi.

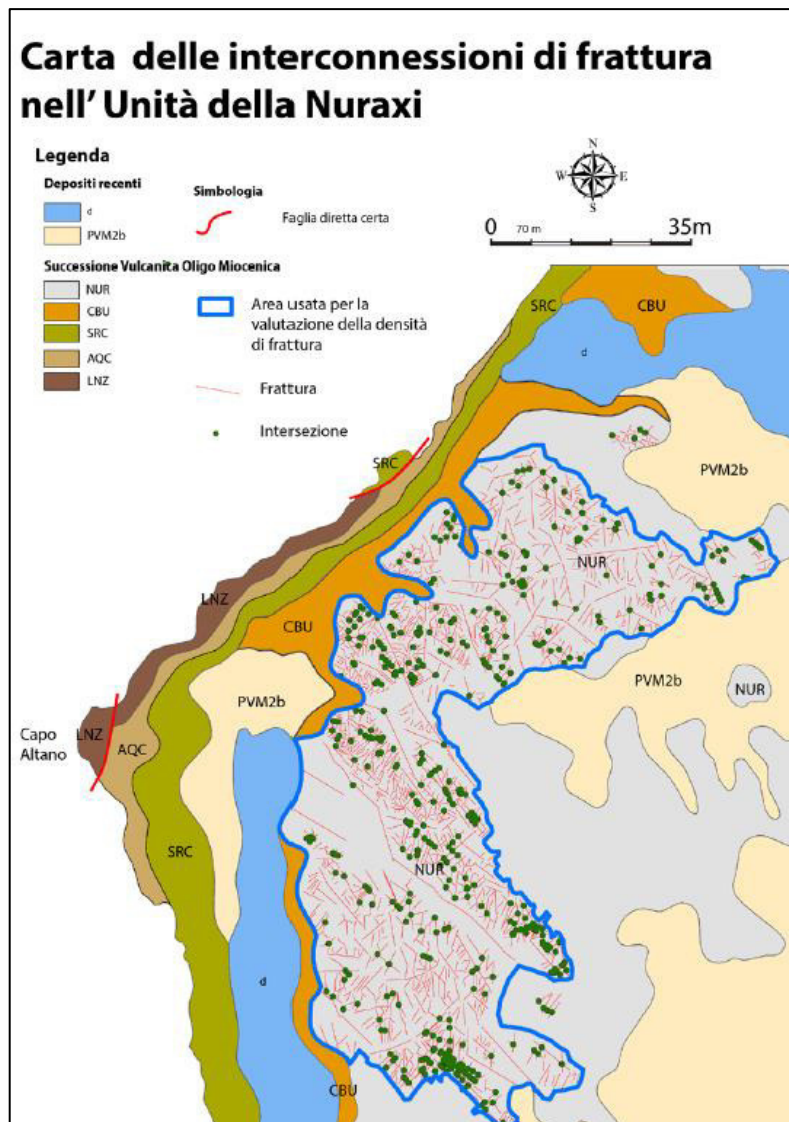


Figura 14. Carta delle interconnessioni di frattura nell'Unità Nuraxi.

Per la determinazione della permeabilità è stata utilizzata la formula adottata e sperimentata da Scesi e Saibene, 1986.

- d = apertura media delle fratture della stessa famiglia in metri
- f = frequenza media della famiglia considerata in metri
- g = accelerazione di gravità = 9,81 m/s²
- v = viscosità cinematica dell'acqua a 20° = 834,167 x 10⁻⁶ m²/s

$$K (m/s) = \frac{d \cdot f \cdot g}{12 \cdot v}$$

I dati di permeabilità così calcolati per le varie famiglie di fratture, variano da un minimo di circa 0.3*10⁻⁶ m/s a un massimo di 13,29 m/s. Il valore della permeabilità aumenta all'aumentare dei valori di spaziatura media e soprattutto di apertura media. Tali valori non possono essere naturalmente estesi a tutto l'acquifero in quanto i dati rilevati risultano in numero insufficiente a una trattazione statistica. Tuttavia sarebbe necessario acquisire ulteriori dati in campagna, anche attraverso prove di permeabilità in situ, per validare le interpretazioni dei dati presentati in questo lavoro.

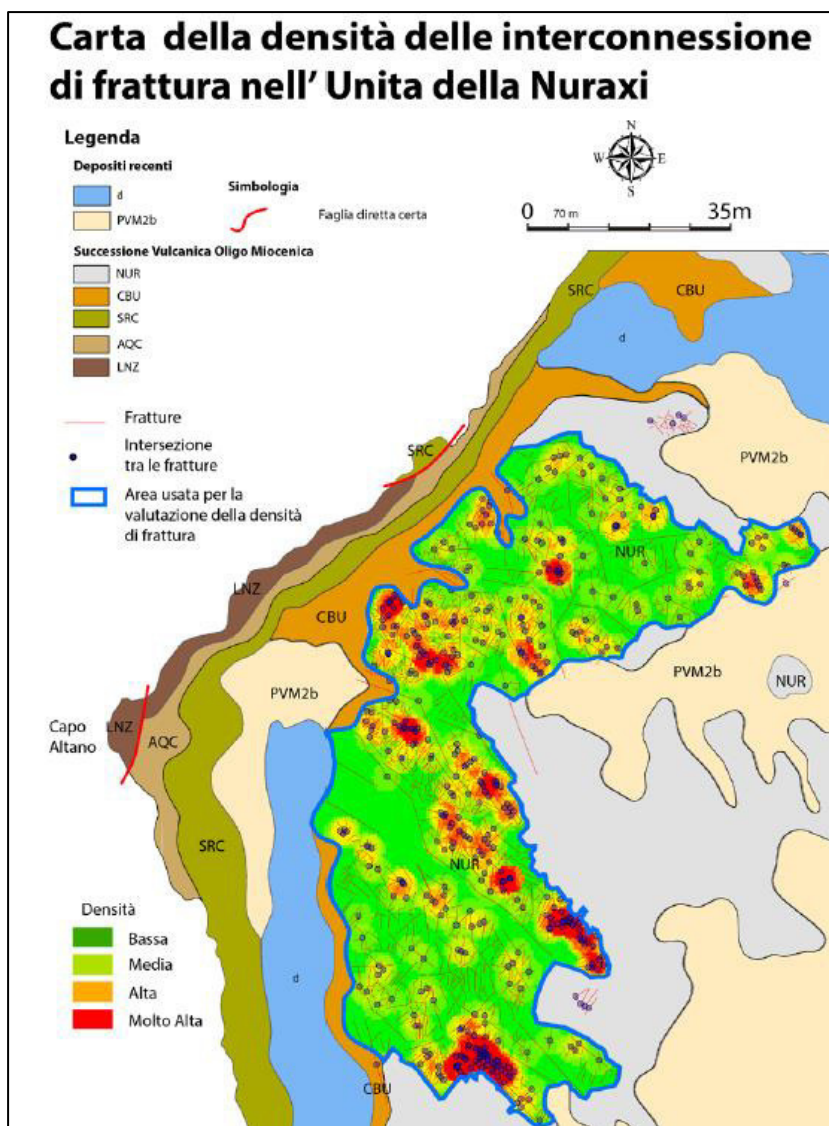


Figura 15. Carta della densità delle interconnessioni di frattura nell'Unità Nuraxi.

Nel progetto ISPRA 2009 la conducibilità idraulica era stata calcolata tramite prove Lefranc, Lugeon e slug test. Le prove hanno evidenziato differenti valori di conducibilità idraulica tra i singoli sondaggi, ma anche tra quelli riconducibili a metodi diversi utilizzati nello stesso sondaggio.

Nel primo caso tali differenze sono riconducibili alle disomogeneità di fratturazione e porosità dell'acquifero; nel secondo al fatto che si tratta di prove puntuali in senso verticale e che le prove Lefranc sono state eseguite in corrispondenza dell'acquifero sedimentario (porosità) mentre le Lugeon su porzioni litoidi (fratturazione/fessurazione).

Sulla base di tali considerazioni si può evidenziare quanto segue:

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

prova. Il loro range varia da un minimo di $3,61E-5$ cm/s ad un massimo di $1,03E-3$ cm/s;

- I valori di conducibilità K, determinati con le prove Lugeon, si riferiscono quasi esclusivamente alle unità litoidi, limitatamente al tratto di prova. Il loro range varia da un minimo di $4,97E-4$ ad un massimo di $4,62E-2$ cm /s.

Per maggiori dettagli si rimanda a ISPRA, 2009.

2.6 Inquadramento geochimico delle acque sotterranee

Nella zona in esame sono state individuate diverse tipologie d'acqua sotterranea: l'unità vulcanica presenta una facies idrochimica clorurata/solfato alcalina, mentre per l'acquifero del quaternario vengono individuate due distinte tipologie: la prima ha un carattere geochimico riconducibile alle acque circolanti nelle vulcaniti (clorurata/solfato alcalina) mentre la seconda (carattere prevalentemente cloruro-solfatico fra alcalino e alcalino terroso) mostra caratteristiche distintive delle acque circolanti nel basamento paleozoico, in funzione delle litologie prevalenti a spese delle quali i depositi quaternari si sono formati (Carbosulcis, 1994).

Ulteriori studi sulla qualità delle acque sotterranee, condotti sull'area in esame, sono stati indirizzati alla valutazione dell'impatto dell'area industriale di Portovesme e, in particolare, hanno riguardato principalmente l'acquifero detritico alluvionale, il più vulnerabile. Tale acquifero, impostato nella formazione sabbiosa, è suddiviso localmente in due distinti acquiferi separati da un livello argilloso poco permeabile (Barbieri & Ghiglieri, 1998). Lo stato di contaminazione del livello più superficiale, freatico, all'interno dell'area industriale di Portovesme, è risultato molto importante, a causa di sversamenti di liquidi di processo fortemente alcalini utilizzati negli impianti industriali. Sono stati riscontrati valori di pH delle acque sotterranee superiori a 12.5, a fronte di un valore teorico di 7-7.5 in assenza di contaminazione. Benché separato localmente da un livello poco permeabile, anche il sottostante acquifero è risultato aver subito gli effetti dell'inquinamento dell'acquifero più superficiale a causa della probabile comunicazione dei due acquiferi per la presenza di numerosi pali di consolidazione in ghiaia che, attraversando l'intera formazione sabbiosa, hanno messo in comunicazione i due acquiferi (Barbieri & Ghiglieri, 1998). I risultati del monitoraggio sulla qualità delle acque nell'area industriale di Portovesme e nel territorio ad elevato rischio ambientale del Sulcis-Iglesiente riportati nel piano di disinquinamento per il risanamento del territorio del Sulcis-Iglesiente (EMSA-PROGEMISA, 2000) e dal rapporto del C.N.I.S.I. -Consorzio per il Nucleo Industriale del Sulcis-Iglesiente- (2006), hanno messo inoltre in evidenza che nell'area industriale (Eurallumina, Portovesme S.r.l. ed Enel) sono in atto fenomeni di ingressione marina, dovuti all'eccessivo sfruttamento di pozzi siti all'interno degli stabilimenti industriali. In particolare le acque sono risultate fortemente arricchite in Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} con elevati valori di conducibilità, ad indizio della ingressione marina. Elevati valori in pH, Na, Zn, Pb e Cd sono invece indicativi della presenza di una contaminazione dovuta alle attività industriali del Polo Industriale di Portovesme. È presente anche una contaminazione da alluminio e ferro particolarmente significativa in alcuni settori, nonché l'alcalinizzazione diffusa delle acque. Elevati tenori in Mn e Fe sono stati riscontrati nell'acquifero delle vulcaniti e riferiti a dinamiche naturali redox legati alla circolazione delle acque nei livelli mineralizzati dell'acquifero vulcanico, escludendo l'ipotesi di contaminazione antropica. Vi sono stati inoltre riscontri relativi a

inquinamento da composti organici, anche cancerogeni, e il superamento dei limiti per quanto riguarda gli IPA.

Da una più recente analisi sul chimismo delle acque (Porru, 2015) campionate nell'area centro-sud del territorio di Portoscuso, all'intorno del Polo industriale di Portovesme, risultano essere acque non conformi con i limiti legislativi per Na, Cl, SO₄, Mn. In alcuni casi è stata riscontrata una concentrazione di Be, Ni superiori alla norma. Sono descritte come molto saline con alti livelli di conducibilità, dato riconducibile a una possibile ingressione marina precedentemente descritta. I fenomeni di ingressione marina e di contaminazione industriale, sono distribuiti sia nell'acquifero detritico quaternario che nell'acquifero vulcanico oligo-miocenico (Figura 16).

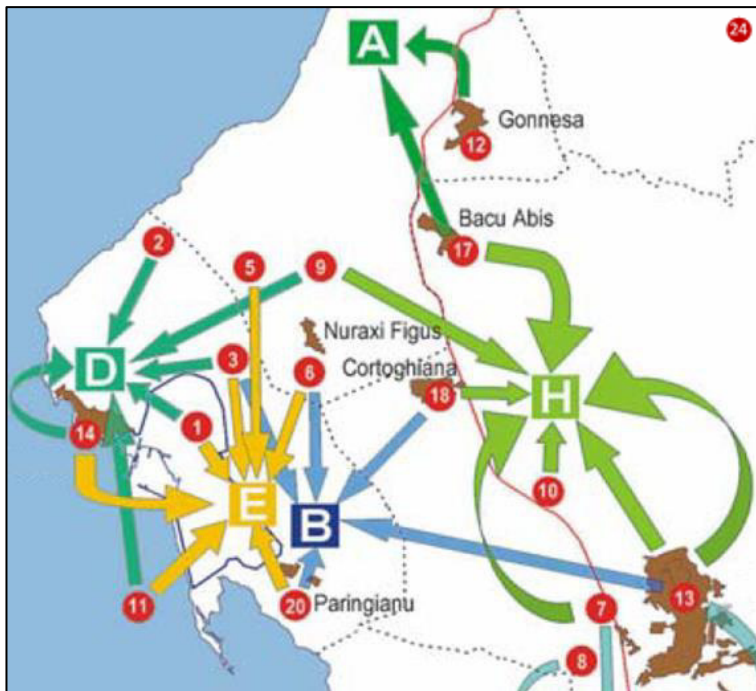


Figura 16. Area ad alto rischio Ambientale. Ubicazione centri di pericolo principali e corpi idrici sensibili (da ARPAS 2007).

Principali Centri di Pericolo: 1. Area industriale, 2. Discarica Enirisorse Acqua sa Canna, 3. Discarica Enirisorse Sa Piramide, 5. Discarica Carbosulcis Seruci, 6. Discarica Carbosulcis Nuraxi Figus, 7. Discarica di carbone di Carbonia, 8. Discarica RSU di Carbonia, 9. Miniera Carbosulcis, 10. Miniere abbandonate di carbone, 11. Ingressione marina, 12. Centro abitato di Gonnese, 13. Centro abitato di Carbonia, 14. Centro abitato di Portoscuso, 17. Centro abitato di Bacu Abis, 18. Centro abitato di Cortoghiana, 20. Centro abitato di Paringianu, 25. Discarica Genna Luas.

Corpi Idrici sensibili: A. Palude Sa Masa, B. Rio Flumentepido-Canale di Paringianu, D. Acquifero delle Vulcaniti di Portoscuso, E. Acquifero delle Sabbie di Portovesme, H. Acquifero dei Carbonati Eocenici di Carbonia-Gonnese.

3 Geochimica dello Zolfo e dei suoi Isotopi

Al fine di analizzare e capire l'origine della contaminazione da solfati presente nelle acque di Portoscuso, risulta essenziale conoscere la geochimica dello zolfo e dei suoi isotopi.

Lo zolfo è un elemento ampiamente presente nei diversi ambienti terrestri e un costituente essenziale della materia vivente. Questo elemento presenta 4 stati di ossidazione e ha numero atomico 16. Data la sua posizione nel sistema periodico degli elementi, tende a comportarsi come elemento elettronegativo, formando con gli elementi fortemente elettropositivi composti a carattere ionico. La molecola dello zolfo elementare, che in natura si trova allo stato solido, è costituita da 8 atomi legati ad anello con formula molecolare S₈, (Borghese, 1993).

Il ciclo dello zolfo (Figura 17) è piuttosto complesso a causa dei diversi stati di ossidazione e perciò possiede una grande varietà di composti inorganici ed organici. Le uniche fonti naturali non biologiche di questi composti sono i vulcani e le fumarole che emettono anidride solforosa SO₂ e acido solfidrico H₂S. L'anidride solforosa può essere

trasformata in anidride solforica SO_3 che, nell'atmosfera e in presenza di acqua, si presenta sotto forma di ioni solfato SO_4^{2-} (Hultberg et al., 1994).

Lo zolfo della pedosfera deriva principalmente dall'alterazione e degradazione di materiali della crosta terrestre contenenti solfati e solfiti come il gesso, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la pirite FeS_2 , o altri minerali. Ad esempio, un minerale di ferro come la pirite (FeS_2) può solubilizzarsi mediante una reazione di ossidoriduzione mettendo in circolazione SO_4^{2-} .

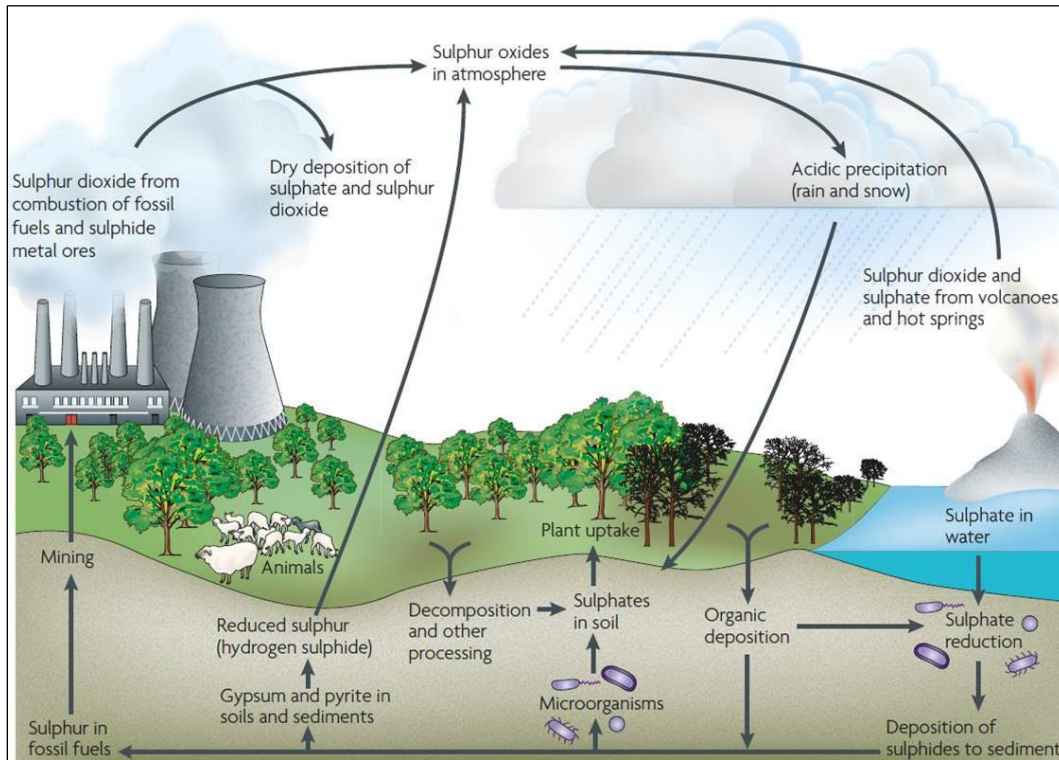


Figura 17. Ciclo dello zolfo

Nella biosfera è rinvenibile come zolfo organico. Alcuni microrganismi sono capaci di convertire numerose forme dello zolfo della pedosfera in altre facilmente utilizzabili dalle piante terrestri (http://venus.unive.it/miche/cicli_ecosis/0036.htm).

Il trasporto al mare dello zolfo, sotto forma di ione solfato, avviene tramite dilavamento del terreno e delle rocce e infiltrazione nelle falde. Nelle acque degli oceani esso viene utilizzato dalle alghe marine per la produzione di una betaina contenente zolfo, il dimetilsolfonio propionato (DMSP). In seguito alla morte delle alghe questa sostanza viene liberata, scomponendosi a formare lo ione acrilato e il dimetilsolfuro (DMS), che tende a passare allo stato gassoso. Il DMS gassoso viene ossidato dai gas atmosferici originando un aerosol di sale solfato che funziona come nucleo di condensazione, venendo circondato dalle goccioline d'acqua che daranno così origine alle nubi. Sotto questa forma lo zolfo viene poi depositato nel terreno con le precipitazioni, a beneficio delle piante terrestri, delle quali favorisce la crescita. La sua presenza aumenta inoltre la velocità di erosione delle rocce, con un conseguente maggior flusso di nutrienti a beneficio degli organismi marini, (http://www.difesambiente.it/geosfera/ciclo_zolfo.aspx).

Considerando il diagramma Eh-pH (Figura 18) si evince che, nel campo delle acque naturali, la specie SO_4^{2-} è dominante, ad eccezione delle acque fortemente acide dove prevale la specie HSO_4^- . H_2S e HS^- sono le specie prevalenti in condizioni riducenti, a tutti

i valori di pH. Una significativa riduzione dello ione SO_4^{2-} ad H_2S richiede condizioni riducenti caratterizzate da valori di E_H inferiori a 0.1 V (100 mV), (Dongarrà & Varrica, 2004).

Il passaggio all'atmosfera dello zolfo può anche essere causato da attività industriali o da incendi, Figura 17. In campo industriale lo zolfo si usa per la produzione del solfuro di carbonio (CS_2 , solvente industriale), per la preparazione dei fiammiferi e delle sigarette, nella produzione di detersivi, detergenti, colori, materie plastiche, lassativi, esplosivi (soprattutto per la polvere da sparo), fibre tessili artificiali quali rayon e viscosa, per la raffinazione di alcuni idrocarburi e nell'industria metallurgica. Inoltre, questo elemento – in buona parte ricavato come scoria di raffinazione degli idrocarburi – si trova in alcuni disinfettanti, e trova largo impiego nell'agricoltura, dove è impiegato sia per ricavare fertilizzanti, sia per le sue proprietà insetticide e fungicide, ad esempio per combattere fitopatologie come l'oidio, (<http://www.museosulphur.it/cose/>).

Le grandi quantità di carbone bruciate dall'industria e dalle centrali elettriche immettono ogni giorno nell'atmosfera molto biossido di zolfo (SO_2 , forma prevalente presente nelle emissioni provenienti da fonti sia antropiche che naturali) che reagisce con l'ossigeno e il vapore acqueo nell'aria per formare acido solforico che, in presenza di inquinanti, può originare un aerosol, contenente in prevalenza solfato di ammonio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Questo acido forte ricade a terra con le precipitazioni dando luogo alle piogge acide che acidificano i terreni e le risorse idriche causando gravi danni all'ambiente naturale di molte regioni industrializzate (<http://www.scienze-naturali.com/il-ciclo-dello-zolfo/1266>).

L'acidità delle piogge ha molti effetti indesiderati (Dongarrà & Varrica, 2004):

- a) Modifica la composizione chimica e l'equilibrio biologico dei laghi e fiumi. In molti laghi è stato osservato un calo della produttività e dei tassi di riproduzione nelle specie ittiche. In alcuni casi si è giunti ad un notevole declino fino alla scomparsa totale della popolazione ittica;
- b) Aumenta la mobilità dei metalli pesanti presenti nel suolo, quali Al, Cd, Hg, Zn, Fe, con il conseguente inquinamento delle falde idriche. Questi elementi possono inserirsi nella catena alimentare acquatica ed accumularsi nei tessuti degli organismi;
- c) Danni alla vegetazione boschiva provocati sia attraverso il fogliame sia attraverso le radici, con conseguente impoverimento della biodiversità e del patrimonio boschivo;
- d) Accelera il degrado dei materiali lapidei;

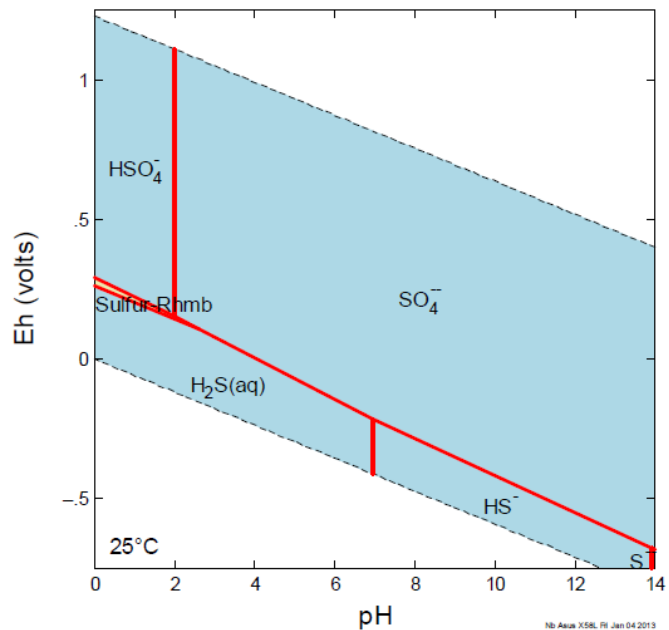


Figura 18. Diagramma EH-pH delle specie solforate in soluzione.

- e) Esercita un'azione negativa e indiretta sulla salute dell'uomo e di altri esseri viventi i quali, per ingestione di cibi ed acque contaminate da metalli pesanti, accumulano elementi tossici nel loro organismo.

3.1 Isotopi dello zolfo e frazionamento isotopico

Per capire quale sia la fonte originaria di zolfo è utile lo studio dei suoi isotopi. Lo zolfo è costituito da quattro isotopi stabili: ^{32}S (95.02%), ^{33}S (0.75%), ^{34}S (4.21%) e ^{36}S (0.017%), (Macnamara & Thode, 1950). La distribuzione dei due isotopi più abbondanti, ^{32}S e ^{34}S , in una sostanza, è espressa, nella notazione convenzionale standard ($\delta^{34}\text{S}\text{‰}$), come differenza relativa tra il rapporto $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ e lo stesso rapporto nella troilite (un solfuro di ferro) nella meteorite ferrosa (siderite) di Cañon Diablo (Arizona) CDT (o VCT –Vienna Canyon Diablo Troilite), con $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}=0.0450045$:

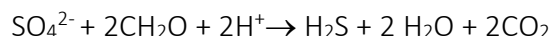
$$\delta^{34}\text{S} = \left[\frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{camp}} - (^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{CDT}}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{CDT}}} \right] \times 1000$$

Tutte le misure di composizione isotopica dello zolfo vengono riportate a questo standard anche se, nel tempo, nuovi standard o sottostandard sono stati proposti, specialmente in vista dei notevoli frazionamenti isotopici dello zolfo nei composti naturali che allontanano la composizione isotopica terrestre da quella del meteorite (Longinelli & Deganello, 1999). Lo si ritrova nei minerali evaporitici quali gesso e anidrite, nei solfuri delle rocce sedimentarie (-10÷ -30‰), e nello ione SO_4^{2-} nell'acqua degli oceani ($\delta^{34}\text{S}=+20.1\text{‰}$) che rappresenta la maggiore riserva di solfato nella superficie terrestre. È inoltre presente nelle rocce ignee formatesi dal materiale fuso proveniente dal mantello terrestre, in cui ha una composizione isotopica simile a quella delle meteoriti, cioè a quella dello zolfo primordiale, con valore di $\delta^{34}\text{S}$ circa 0‰, (Longinelli & Deganello, 1999).

Secondo quanto riportato da Dongarrà e Varrica (2004), la grande variabilità nella distribuzione degli isotopi dello zolfo nelle differenti matrici ambientali è dovuta ai numerosi processi di frazionamento isotopico, sia cinetici che di equilibrio, e ad alcune caratteristiche del suo comportamento chimico:

- Lo zolfo è presente in natura in vari stadi di ossidazione, da S^{2-} a S^0 , S^{4+} e S^{6+} : ogni variazione nello stato di ossidazione comporta un frazionamento isotopico;
- Il processo di riduzione dei solfati richiede un'energia di attivazione elevata, difficilmente raggiungibile in natura se non a temperature superiori ai 250°C, mentre lo stesso processo avviene facilmente in presenza di batteri solfo-riducenti.

Il principale meccanismo di frazionamento degli isotopi dello zolfo avviene durante la riduzione catabolica dei solfati a solfuri per opera dei batteri del genere *Desulphovibrio desulphuricans* o *Desulfotomaculum*:

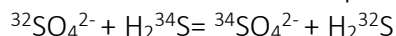


Questi batteri vivono in ambienti anaerobici e utilizzano lo ione solfato come sorgente di ossigeno per il metabolismo. Poiché è richiesta meno energia per spezzare il legame $^{32}\text{S}-\text{O}$, la specie $^{32}\text{SO}_4^{2-}$ reagisce più velocemente della specie $^{34}\text{SO}_4^{2-}$ formando dell' H_2S arricchito in ^{32}S rispetto al solfato originario.

Il frazionamento avviene in due fasi:

- a) L'ingresso dello ione solfato all'interno della struttura cellulare produce un leggero shift isotopico;
- b) La rottura del legame S-O determina una significativa variazione del rapporto isotopico $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ (circa 22‰) e controlla la velocità del processo.

I frazionamenti ottenibili sono piuttosto ampi, anche nell'ordine del 40‰, in considerazione di un ulteriore scambio cinetico tra le due specie secondo la reazione:



il cui valore del fattore di frazionamento α (ovvero il rapporto fra i rapporti isotopici di due composti o di sue fasi diverse di un composto chimico che prendono parte ad un processo chimico-fisico) è di 1.075 a 25°C.

Nella riduzione, l'entità del frazionamento varia se il sistema acqua-sedimento è chiuso o aperto rispetto al rifornimento continuo di ioni SO_4^{2-} . Nel caso di un sistema aperto la composizione isotopica dello ione solfato rimarrà pressoché costante mentre il solfuro prodotto sarà fortemente arricchito in ^{32}S . Nel caso di un sistema chiuso il solfuro formatosi sarà complessivamente meno arricchito in ^{32}S .

I solfuri prodotti da altri processi biologici mostrano anch'essi una caratteristica composizione isotopica. Mentre non si verifica un significativo frazionamento isotopico durante l'incorporazione dello ione solfato nel tessuto delle piante marine o terrestri, un leggero frazionamento di circa $-1 \div -4\%$ avviene quando si forma del solfuro volatile per decomposizione di sostanza organica contenente zolfo (il solfuro prodotto è arricchito in ^{32}S dell' $-1 \div -4\%$ rispetto al substrato organico). Quindi il dimetilsolfuro (DMS), il disolfuro di carbonio ed altri solfuri prodotti dalla decomposizione della sostanza organica di piante marine possiedono valori $\delta^{34}\text{S}$ di $+15 \div +19\%$.

L'ossidazione chimica dei solfuri non comporta grossi frazionamenti isotopici, quindi i prodotti di ossidazione conservano quasi immutato il rapporto isotopico $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ originario consentendo l'individuazione della possibile origine. Nell'ossidazione biologica lo ^{32}S reagisce più velocemente e ciò comporta una negativizzazione del $\delta^{34}\text{S}$ (SO_4) di circa $2 \div 5.5\%$ rispetto al solfuro originario.

Non sempre, tuttavia è possibile distinguere lo zolfo proveniente dai combustibili fossili da quello prodotto per via biogenica, a causa dell'ampio intervallo di variabilità del $\delta^{34}\text{S}$ nei petroli ($-8 \div +32\%$) e nel carbone ($-30 \div +24\%$). Nei petroli la variabilità è dovuta alle variazioni di composizione isotopica del solfato disciolto negli oceani durante i vari periodi geologici. Nel carbone la variabilità dipende dall'ambiente di formazione (marino o non marino).

Va notato che all'interno dello stesso campo petrolifero il rapporto si mantiene grosso modo costante, mentre varia tra diversi campi.

La composizione isotopica del solfato atmosferico è determinata dall'apporto dello spray marino, dai contributi antropici provenienti dalla combustione dei prodotti petroliferi o carbone e dall'ossidazione dei solfuri emessi dai processi naturali. Nel cercare di individuarne le fonti si rendono utili sia gli isotopi dello zolfo sia gli isotopi dell'ossigeno dello stesso ione solfato.

La composizione dell'ossigeno nel solfato deriva dai contributi dell'ossigeno atmosferico ($\delta^{18}\text{O} = +23.5\%$), dell'ossigeno delle molecole d'acqua a contatto delle quali avviene l'ossidazione ($\delta^{18}\text{O}$ generalmente negativo) e dal contributo dello spray marino

($\delta^{18}\text{O} = +9.5\text{‰}$). In Figura 19 è riportato un grafico in cui è visibile il rapporto tra i contenuti di $\delta^{34}\text{S}$ e $\delta^{18}\text{O}$ per diversi composti naturali.

In accordo con le tre fonti, il $\delta^{18}\text{O}$ del solfato atmosferico varia da valori negativi fino a circa $+10\text{‰}$.

Nelle acque naturali, invece, lo zolfo è presente quasi totalmente sotto forma di ione SO_4^{2-} . Nei casi in cui l'ambiente è riducente lo zolfo è presente anche nelle forme H_2S , HS^- ed S^{2-} . Le fonti più comuni sono

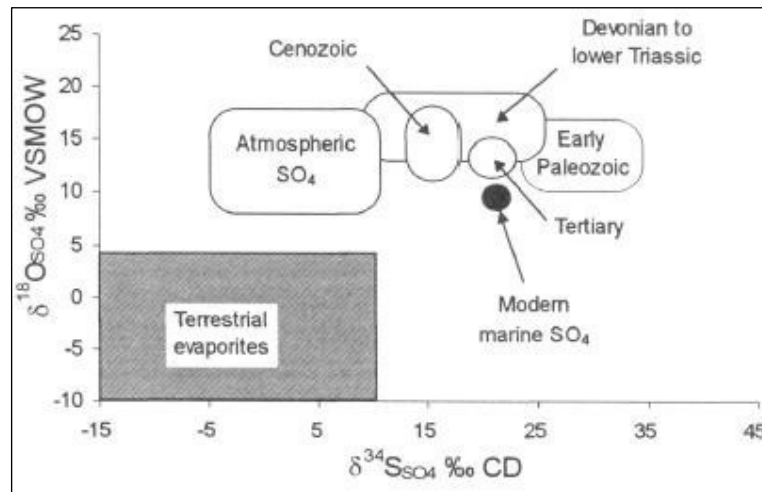


Figura 19. Rapporto tra i contenuti di $\delta^{34}\text{S}$ e $\delta^{18}\text{O}$ per diversi composti naturali (Clark & Fritz 1997).

l'alterazione delle rocce, il contributo atmosferico come deposizione secca ed umida, l'attività biologica, il contributo marino come spray o mescolamenti, l'attività vulcanica.

Il contributo proveniente dall'interazione acqua-roccia consiste nell'alterazione di solfati evaporitici, di tracce di barite e nell'ossidazione della pirite o di altri solfuri. L'alterazione dei solfuri in solfati produce acido solforico per cui il pH sarà basico.

Nella dissoluzione dei solfati non interviene un apprezzabile frazionamento isotopico, a meno che non si instaurino processi riduttivi. Lo scambio di ossigeno tra SO_4^{2-} e H_2O a temperatura ambiente e nelle condizioni normali di pH delle acque naturali è particolarmente lento.

Sebbene la composizione isotopica di tutte queste fonti, ad eccezione dell'acqua di mare, vari in ampi intervalli, gli isotopi dello zolfo, ancora meglio se congiunti con gli isotopi dell'ossigeno nello ione solfato e con le concentrazioni degli altri costituenti disciolti, possono essere usati per lo studio di alcuni aspetti della geochimica delle acque. Spesso semplici concetti di mescolamento tra acque consentono di interpretare i dati isotopici.

Un argomento di enorme interesse che è stato possibile affrontare e risolvere grazie alle tecniche isotopiche è quello dell'inquinamento (Aggarwal et al., 1998). Il SO_2 , infatti, rappresenta un pericolo sia ambientale che per la salute umana (Zapponi & Marconi, 2003) poiché può facilmente essere ossidato in atmosfera a solfato, rappresentando uno dei maggiori componenti delle deposizioni acide (Mast et al., 2001). Generalmente la presenza di grandi concentrazioni di solfato nelle acque è indice di contaminazione, ad eccezione di quelle situazioni in cui esiste la presenza di depositi evaporitici o scisti ricchi in pirite.

In Figura 20 è rappresentata la composizione isotopica di composti naturali e antropici in termini di $\delta^{34}\text{S}$.

L'origine antropogenica del solfato, come è stato detto, può invece derivare da piogge acide, attività industriali, dalla combustione di oli minerali (e derivati) e di carboni fossili, scarichi, o da contaminanti chimici derivanti dall'agricoltura (Moncaster et al. 2000). In particolare l'origine da contaminazione industriale delle piogge acide è stata provata sperimentalmente per la prima volta in Europa grazie alla determinazione della composizione isotopica dell'acido solforico disciolto

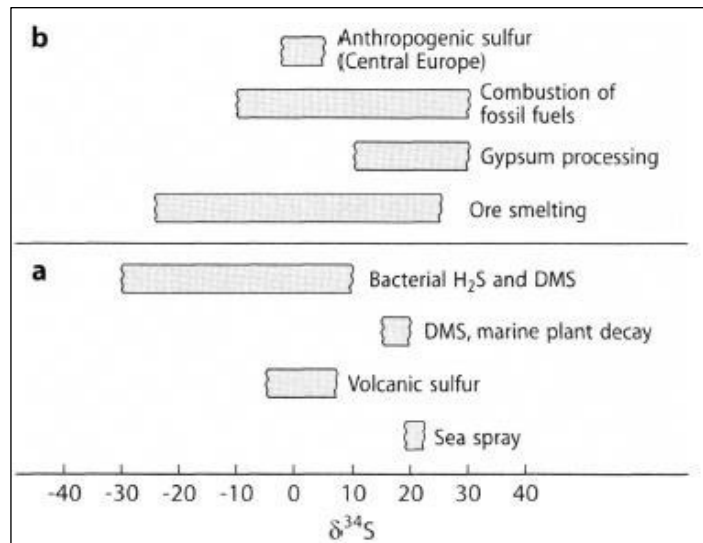


Figura 20. Composizione isotopica di composti naturali (a) e antropici (b) di zolfo (Hoefs, 2004).

nell'acqua piovana (Cortecci & Longinelli, 1970). Infatti, la composizione isotopica del solfato marino, che può essere trasportato come spray o aerosol, è costante nel tempo e nello spazio per cui una tale origine del solfato nelle piogge dovrebbe implicare $\delta^{34}\text{S}$ (SO_4^{2-}) dell'ordine di $+20 \div +21\%$. Il solfato disciolto nelle piogge mostra invece $\delta^{34}\text{S}$ compresi tra circa zero e $+6$ o $+7\%$ (valori molto prossimi a quelli dello zolfo presente sia negli oli minerali sia nei carboni fossili; Krouse e Grinenko, 1991) e $\delta^{18}\text{O}$ (SO_4^{2-}) variabili al variare delle stagioni.

Questo comportamento si potrebbe spiegare con la produzione di elevate quantità di SO_2 di origine industriale, la sua combinazione col vapor d'acqua atmosferico con produzione di H_2SO_3 che a sua volta scambia rapidamente l'ossigeno sia con il vapor d'acqua atmosferico che con quello della pioggia stessa e la sua successiva ossidazione ad H_2SO_4 che, normalmente, conserva in maniera ragionevole i suoi valori isotopici (Longinelli & Deganello, 1999).

In letteratura ci sono diversi studi che utilizzano gli isotopi dello zolfo nelle acque sotterranee per diversi scopi, come: identificare sorgenti e percorsi (Lewicka-Szczebak et al., 2008), studiare processi di interazione acqua roccia (Krothe & Libra, 1983), valutare l'intrusione marina (Kim et al., 2003; Yamanaka and Kumagai 2006); oppure anche come traccianti in agricoltura (Krouse & Tabatabai, 1986) oppure per discriminare le diverse sorgenti di input dei solfati (dissoluzione di minerali evaporitici, ossidazione di solfuri e deposizioni atmosferiche, etc), (Berner et al., 2000; Krouse & Mayer, 2000; Bottrell et al., 2008) oppure come traccianti di inquinamento (Tazioli et al., 2002).

In particolar modo dallo studio di Otero and Soler (2002) risulta che, rispetto all'ampia variabilità a livello globale, all'interno di specifici "reservoirs" a scala regionale la composizione isotopica è piuttosto uniforme e caratteristica. In queste specifiche situazioni è dunque possibile utilizzare le variazioni di tali valori per tracciare le sorgenti dello zolfo nelle acque superficiali e sotterranee (Norman et al., 2006) e per distinguere fra sorgenti naturali e antropogeniche.

Per capire quali siano le fonti originarie delle elevate concentrazione di solfato riscontrate negli acquiferi di Portoscuso sono state effettuate le analisi degli isotopi stabili

dello zolfo e dell'ossigeno. La composizione isotopica dello zolfo è governata essenzialmente dalla sua origine e da reazioni redox principalmente mediate biologicamente (Lewicka-Szczebak et al 2008).

Come è stato detto, in letteratura (Clark & Fritz, 1997; USGS, 2002) ed in diversi casi studiati sono elencati i valori di riferimento per diverse specie isotopiche, e associati (sotto forma di intervallo, con un valore minimo ed uno massimo) a diverse origini o fonti. Entro certi limiti è quindi possibile risalire con buona approssimazione alla fonte di contaminazione che ha prodotto determinate concentrazioni di inquinanti, e quindi confrontare diversi punti di campionamento.

3.2 Contaminazione da solfati nell'area di Portoscuso

Le elevate concentrazioni di solfato pervenute negli acquiferi di Portoscuso, possono essere sia di origine naturale che di origine artificiale. Possono infatti essere dovute sia alle diverse litologie ignimbriche presenti ma anche alle industrie ubicate nella zona.

All'intorno dell'area in studio sono presenti diverse fonti naturali di solfuri e solfati, ne sono un esempio: in primo luogo le vulcaniti oligomioceniche, che ricoprono la maggior parte del territorio di Portoscuso, generate da una attività vulcanica caratterizzata da eruzioni di tipo esplosivo con deposizione di lave acide e nubi ignimbriche, hanno dato origine a tufi, andesiti e ignimbriti, i quali possiedono elevati valori in SO_4 (Biddau, 2012). Nei pressi di Carbonia sono presenti corpi filoniani e ipoabissali sempre terziari, con mineralizzazioni da ricondurre ad alterazione idrotermale, costituite da pirite (FeS_2), pirrotina (FeS), galena (PbS), blenda ($(Zn,Fe)S$), calcopirite ($CuFeS_2$) e arsenopirite ($FeAsS$), (Grillo et al., 1986); diverse mineralizzazioni di barite ($BaSO_4$) e galena (PbS) associate a fasce cataclastiche erciniche, sono localizzate in metasedimenti cambro-ordoviciani (Tamburrini & Uras, 1967); mineralizzazioni stratabound in sedimenti cambriani, le cui caratteristiche genetiche sono riconducibili agli ambienti di sedimentazione all'interno della piattaforma carbonatica cambriana,

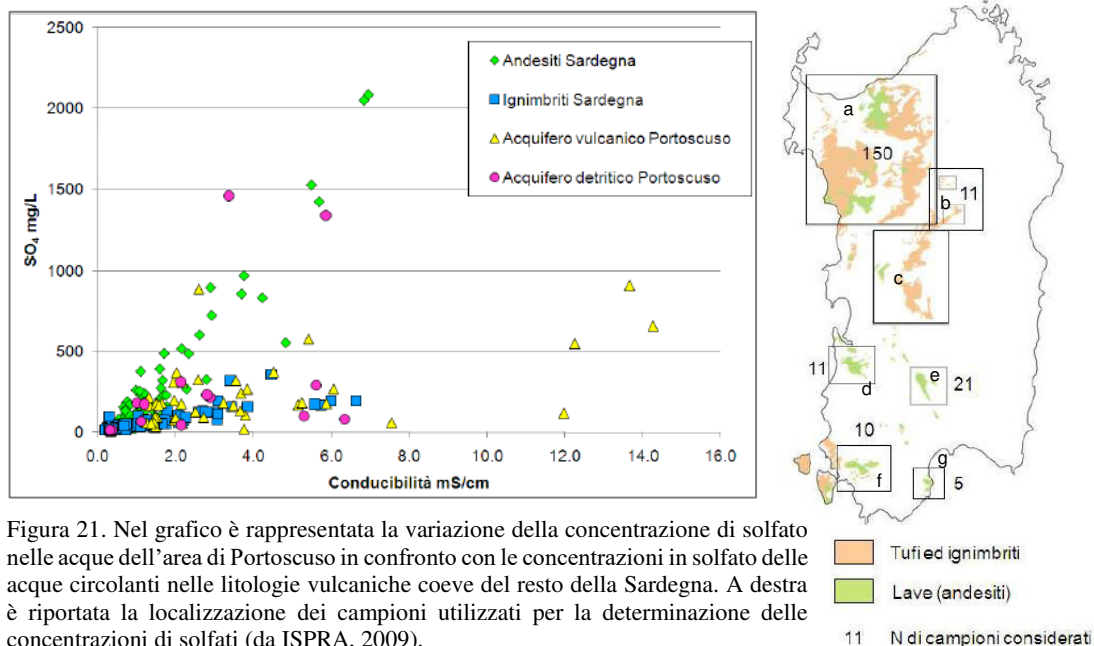


Figura 21. Nel grafico è rappresentata la variazione della concentrazione di solfato nelle acque dell'area di Portoscuso in confronto con le concentrazioni in solfato delle acque circolanti nelle litologie vulcaniche coeve del resto della Sardegna. A destra è riportata la localizzazione dei campioni utilizzati per la determinazione delle concentrazioni di solfati (da ISPRA, 2009).
 Legenda: a) Logudoro, b) Goceano, c) Marghine, d) Monte Arcuentu e) Furtei, f) Piscinas, g) Sarroch.

come ambienti evaporitici di piana tidale che, grazie a condizioni ossidanti e clima caldo, permettevano la precipitazione del solfato di bario (Gandin et al., 1973). Gli stessi giacimenti di carbone presenti nel Sulcis sono caratterizzati da un tenore elevato di zolfo (ISPRA, 2012).

Nella relazione finale del Piano di Caratterizzazione delle Aree esterne di Portovesme effettuato dall'ISPRA nel 2009, è riportato un grafico che paragona le elevate concentrazioni solfatiche degli acquiferi detritico e vulcanico dell'area di Portoscuso con le concentrazioni di solfato delle acque circolanti nelle litologie vulcaniche coeve del resto della Sardegna (Logudoro, Sarroch, Furtei, etc; la cui localizzazione è riportata in Figura 21), in relazione anche alla conducibilità.

Dalla Figura 21 si nota che l'andamento generale delle concentrazioni di solfato negli acquiferi di Portoscuso ricalca abbastanza bene quello riscontrato per le litologie ignimbriche del resto della Sardegna. Tuttavia è evidente un leggero arricchimento in solfato soprattutto per valori di conducibilità compresi fra 1 e 3 mS/cm. In questo range l'andamento sembra seguire quello delle acque circolanti nelle litologie andesitiche all'interno delle quali sono presenti mineralizzazioni a solfuri.

Per quanto riguarda le fonti artificiali, il principale Centro Di Pericolo (CDP) è rappresentato dal Polo industriale di Portovesme, costituito da insediamenti produttivi di prima lavorazione del settore metallurgico e centrali di produzione di energia elettrica.

Secondo quanto riportato da ARPAS, 2007, gli insediamenti più importanti (Figura 22) sono: Eurallumina; Alcoa; Otefall Sail (ex ILA); Portovesme (ex Enirisorse); Centrale termoelettrica ENEL Sulcis; Centrale termoelettrica ENEL Portoscuso.

Lo stabilimento *Eurallumina* produce allumina a partire dalla bauxite mediante il processo *Bayer*, che provoca emissioni di biossido di zolfo.

Lo stabilimento *Alcoa* (ex *Alumix*), produce alluminio per riduzione elettrolitica dell'allumina, in cui tra i principali rilasci nell'ambiente vi sono anche emissioni di ossidi di zolfo.

Lo stabilimento *Otefall Sail*, ex *ILA* ed ex *Comosal*, produce laminati di alluminio di diversa tipologia, in cui i rifiuti prodotti sono acque acide ed alcaline (che vengono inviate al depuratore) e morchie di vernice che vengono trattate con acido solforico e bisolfito.

Lo stabilimento Portovesme (ex *Samim* ed ex *Enirisorse*) produce piombo, zinco, cadmio acido solforico e mercurio, utilizzando come materie prime solfuri, anche misti, di piombo e zinco e negli ultimi anni fumi di acciaieria. I principali rifiuti solidi, classificati pericolosi e non pericolosi, sono costituiti da scorie silicatiche da trattamento termico (scorie Waeltz), scorie KSS (impianto Kivcet), fanghi di conversione, fanghi di paragoethite e fanghi Termokimik. Questi rifiuti, ad eccezione dei fanghi termokimik, vengono smaltiti nella discarica per rifiuti non pericolosi situata in località "*Genna Luas*" nei comuni di Carbonia e Iglesias, in attività dal maggio 2001, e la discarica di "*Sa Piramide*", Figura 16, dal '72 al '91. Quest'ultima è attualmente in fase di bonifica.

Le emissioni convogliate in atmosfera sono costituite principalmente da polveri contenenti SO₂, CO, Pb, Zn e Cd. Emissioni di particolato sono dovute alla movimentazione delle materie prime (concentrati di blenda e galena e altri materiali ferrosi). In particolar modo, le scorie Waeltz sono classificate come rifiuto tossico nocivo laddove il tenore di piombo superi il limite previsto di 0.5%.

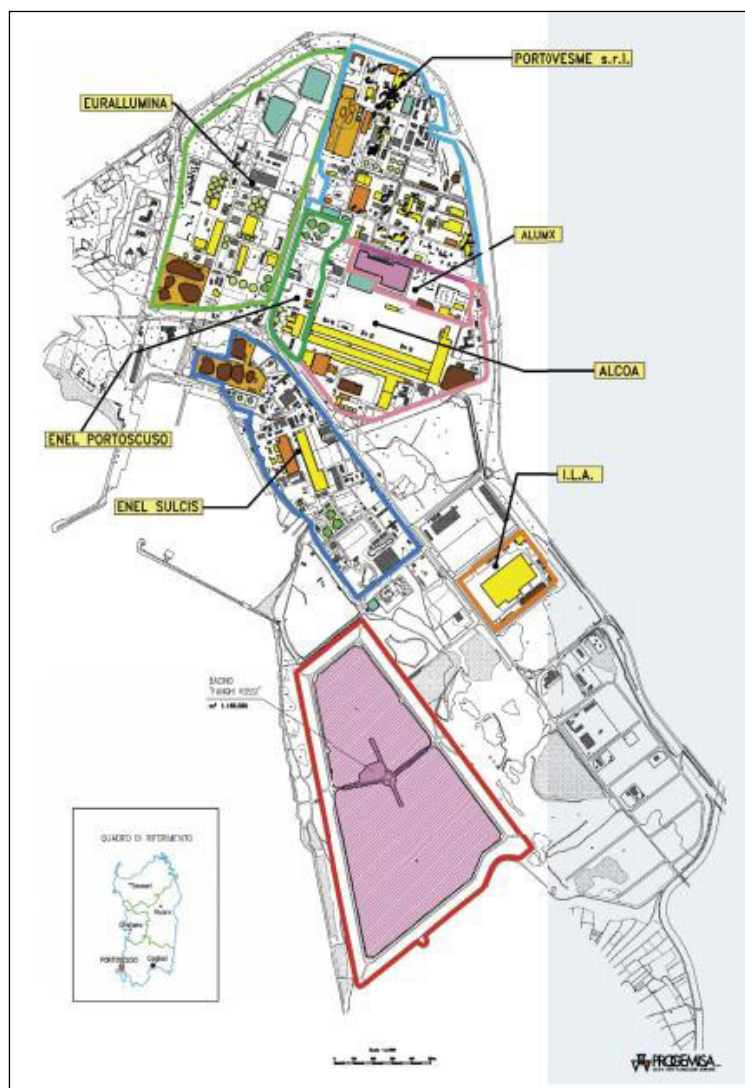


Figura 22. Ubicazione degli insediamenti più importanti presenti all'interno del Polo industriale di Portovesme. L'immagine è tratta da EMSA-PROGEMISA, 2000.

Tale classificazione è dovuta al fatto che questo tipo di scoria contiene ceneri di carbone aggiunto, fondenti, coke incombusto, nonché elementi pesanti che si possono trovare anche nelle Black Slag d'acciaieria elettrica come nichel, cromo e bario, molto pericolosi dal punto di vista ambientale poiché presentano problemi di bioaccumulazione, ovvero la tendenza ad ammassarsi all'interno degli organismi non capaci di metabolizzare o espellere tali sostanze con sufficiente velocità.

Nel territorio comunale tali materiali sono stati utilizzati per la costruzione delle "Strade Waeltz", che si sviluppano per una lunghezza complessiva di circa 23 km su tutto il territorio comunale (Figura 23); sono delle strade carrarecce che, alla fine degli anni settanta ed inizio degli anni ottanta, in accordo tra AMMI SARDA SpA e Comune di Portoscuso, sono state rese praticabili utilizzando una pavimentazione stradale costituita da scorie di fonderia provenienti dallo stabilimento metallurgico per la produzione di piombo e zinco primario, sito nel polo industriale di Portovesme (scorie Waeltz). Questo tipo di scorie sono costituite da una matrice amorfa grigiastra dall'elevato potere cementante e sono caratterizzate dalla presenza di ossidi di ferro, silice e ossidi di calcio

come componenti primari, e da ossidi di potassio, magnesio e alluminio come componenti secondari (ISPRA, 2011).

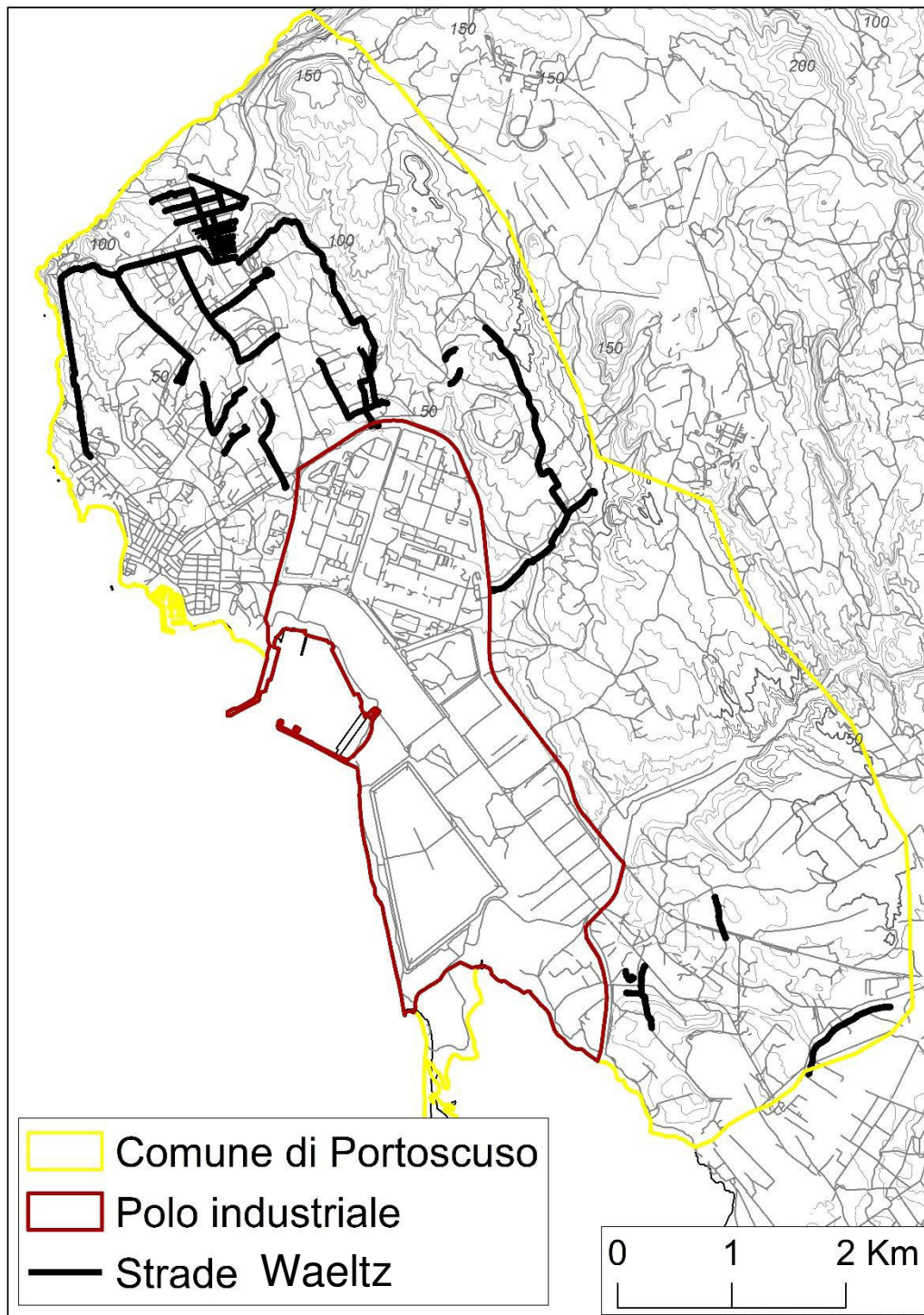


Figura 23. Strade Waeltz.

Oltre alle attività sopra descritte, nella zona sono presenti altre possibili sorgenti artificiali di zolfo (descritte da ARPAS 2007), quali sei diverse discariche (Figura 16) di rifiuti provenienti anche dalle stesse industrie, e diversi centri di miniere e cave (Figura 24), anche dismesse e abbandonate, (in cui avveniva l'estrazione di barite, galena e blenda) che possono alterare il deflusso e il chimismo delle acque sotterranee dovuto

soprattutto a scarichi di acque di erudizione, scarichi di torbide di laveria, lisciviazione e dilavamento di scorie di residui di lavorazione e per infiltrazione ed efflusso da bacini di decantazione (Cidu, 2011).

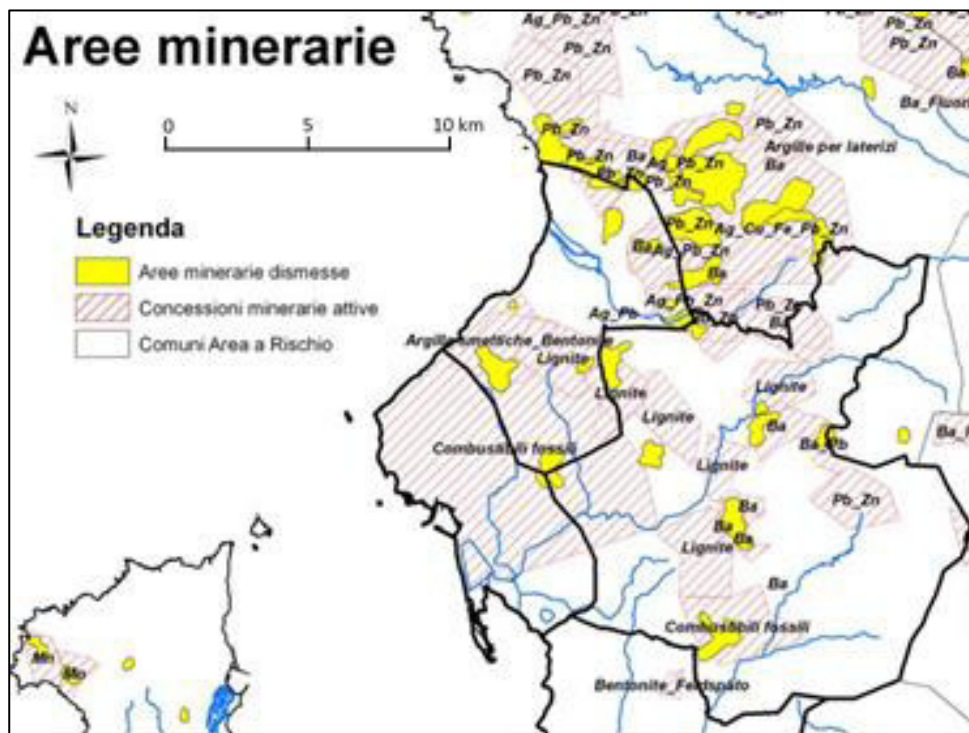


Figura 24. Ubicazione aree minerarie attive e dismesse nel territorio del Sulcis-Iglesiente, da ARPAS 2007.

4 Materiali e metodi

Nella seguente sezione verranno esposte tutte le attività di indagine, le analisi svolte e la descrizione della relativa strumentazione utilizzata. In particolare, è possibile riassumere in due parti il lavoro svolto:

1. Fase di campo: comprende sia indagini piezometriche, finalizzate alla creazione di una Carta Piezometrica, sia indagini geochimiche con relativo campionamento delle acque, finalizzato alla caratterizzazione geochimica delle acque sotterranee.
2. Fase di laboratorio: comprende analisi ICP-OES (Optical Emission Spectroscopy), ICP-MS (Mass Spectrometer), Cromatografiche, analisi dell'alcalinità, preparazione dei campioni di acque meteoriche e del particolato atmosferico per le analisi degli isotopi di ossigeno e deuterio (analizzate dal gruppo di ricerca MAG-UB del laboratorio di Barcellona).

4.1 Campagna piezometrica e idrogeochimica

La campagna di rilevamento piezometrico, comprensiva di 122 punti di indagine (Figura 25), è stata volta principalmente all'acquisizione di informazioni relative alla circolazione idrica sotterranea. Di questi 122 punti, 50 sono risultati non reperibili per diversi motivi (proprietà private, irraggiungibili, non rintracciati). I punti da cui è stato possibile ricavare dati sono complessivamente 72 (Allegato 1).

Su questi punti è stata effettuata *in situ* la misura dei parametri chimico-fisici dell'acqua (conducibilità elettrica specifica, pH e temperatura) utili per selezionare nel modo migliore i punti da cui prelevare i campioni per le analisi geochimiche.

I piezometri rilevati fanno parte della rete di monitoraggio realizzata nell'ambito delle attività del "Piano di caratterizzazione delle aree esterne al polo industriale di Portovesme" (ISPRA, 2009), installati all'interno di fori eseguiti a mezzo di sonda sino alla profondità necessaria; consistono in tubazione in PVC di piccolo diametro (4"), microfessurata in corrispondenza dell'acquifero da monitorare e cieca nel resto del foro.

I piezometri presenti sul campo possono essere raggruppati in due gruppi principali:

- PzP: volti ad intercettare le vulcaniti, con profondità variabili da un minimo di 20,00 metri ad un massimo di 133,00 metri.
- Ps: volti ad intercettare la falda superficiale presente, o alla base delle sabbie quaternarie o nelle vulcaniti, con profondità variabili da un minimo di 15,00 metri ad un massimo di 25,00 metri.

Oltre ai piezometri PzP e Ps sono stati rilevati anche i piezometri SW: piezometri realizzati durante il "Piano di caratterizzazione delle strade Waeltz", filtrati sia nelle sabbie che nelle vulcaniti, con una profondità variabile dagli 8,00 ai 15,00 metri.

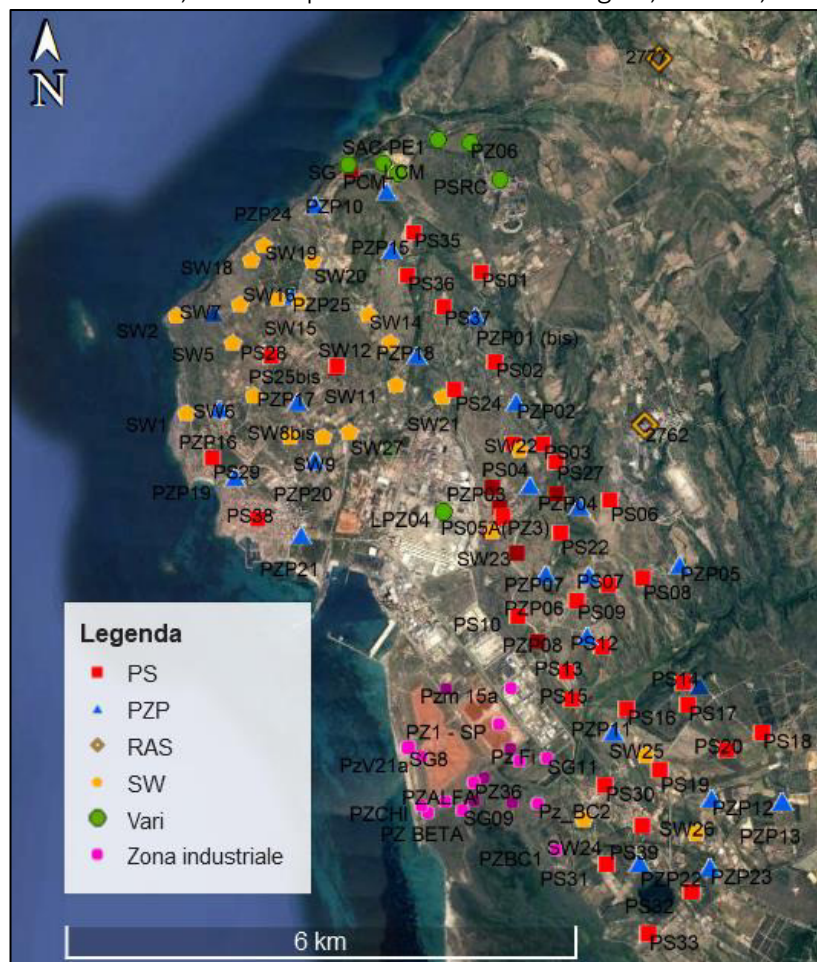


Figura 25. Punti di indagine analizzati nella campagna di rilevamento piezometrico. I PS e PZP, sono pozzi creati per la caratterizzazione delle aree esterne al Polo industriale di Portovesme, gli SW sono i pozzi costruiti sulle strade Waelz (rilevati per la maggior parte sia nel 2015 che nel 2017/2018). I pozzi in verde, indicati in leggenda come vari, sono piezometri e altri punti d'acqua censiti nel 2018 durante la campagna di rilevamento piezometrico, i RAS sono pozzi censiti per la rete di monitoraggio delle acque sotterranee della regione Sardegna.

4.1.1 Strumentazione

Gli strumenti usati durante la campagna piezometrica adoperati in campo (Figura 26) per ricavare i dati di interesse sono:

- Freatimetro elettrico: rileva il livello statico o dinamico di falda dal piano campagna all'interno di piezometri o pozzi in genere (Figura 26).
- Bailer: è uno strumento semplice ed efficace. Consiste in un tubo aperto all'estremità superiore con una valvola a sfera all'estremità inferiore. In fase di discesa nell'elemento liquido, la valvola viene sospinta verso l'alto e mantenuta aperta dalla pressione del liquido. In fase di risalita è il peso del campione prelevato a mantenere chiusa la valvola, con la complicità della pressione esercitata dagli strati liquidi superiori attraverso l'apertura al vertice, (Figura 26).

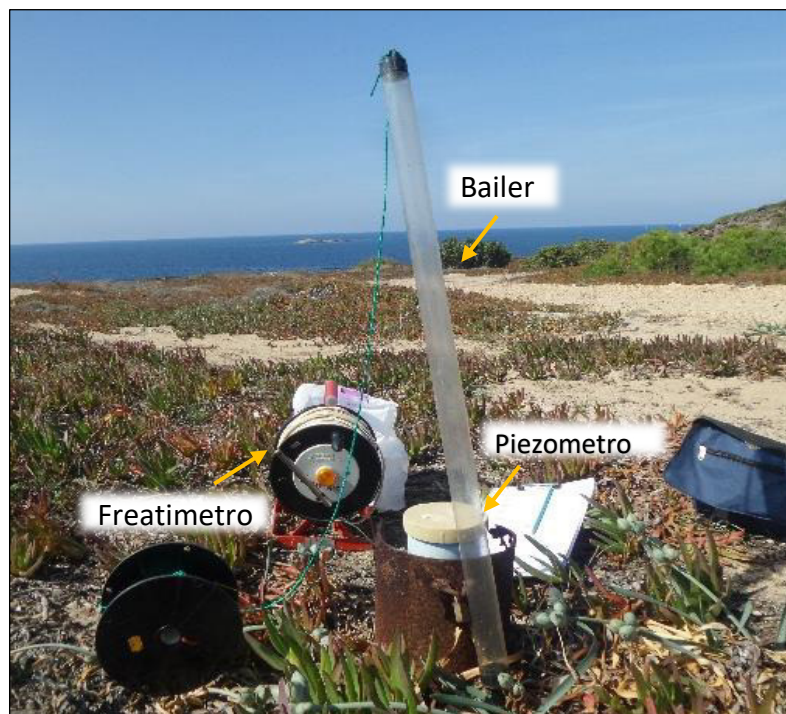


Figura 26. Rilevamento piezometrico del piezometro SW1 in cui sono visibili il freatimetro elettrico, il bailer e il piezometro di indagine.

- Conduttimetro da campo: consente la misura della conducibilità (Figura 27A). Si pone all'interno del campione di acqua, lo si lascia stabilizzare e si legge il valore corrispondente di conducibilità compensata a 20 °C.
- pHmetro da campo: consente la misura del pH (Figura 27B). Si pone all'interno del campione di acqua, lo si lascia stabilizzare e si legge il valore corrispondente di pH.

Sia il conduttimetro che il pHmetro, come è visibile in Figura 27, all'inizio di ogni giornata di lavoro sono stati tarati con le rispettive soluzioni per garantire una misura il più accurata e rappresentativa possibile. Le misure prese sul campo sono state annotate in schede di rilevamento, il cui modello è riportato in Figura 28. Alla fine della campagna piezometrica tutti i dati raccolti sono stati riportati e elaborati in tabelle Excel.

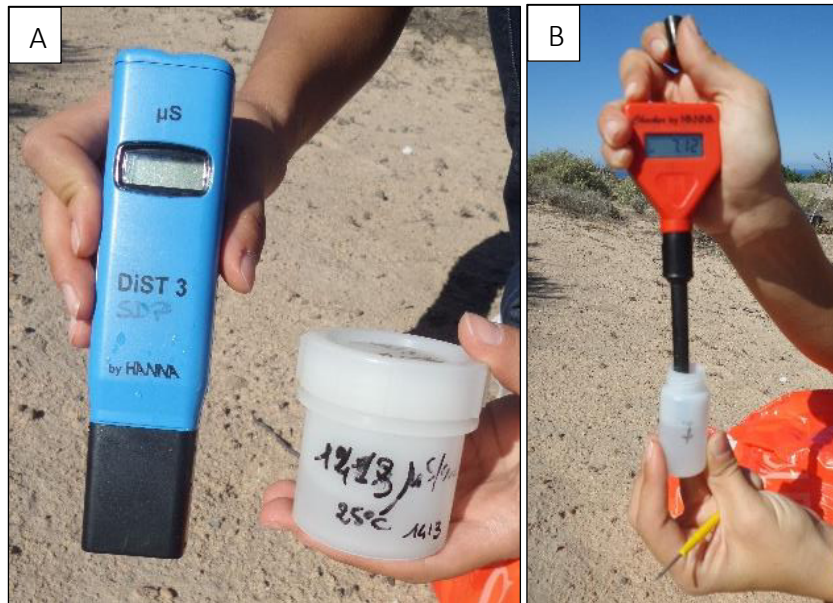


Figura 27. Nella foto A è riportato il conduttimetro da campo con il contenitore della soluzione base utilizzata per la taratura che possiede una conduttività di 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Nella foto B è riportato il pHmetro durante il momento della taratura con una soluzione con pH 7.

I livelli piezometrici, rilevati nell'ultima settimana di settembre 2017, sono stati determinati misurando la soggiacenza del livello piezometrico statico all'interno dei piezometri.

La quota dei singoli piezometri è stata desunta sia grazie ai dati provenienti dalle battute topografiche effettuate nelle campagne precedenti (Progetto Portoscuso) sia dal DTM (Fogli 555 e 564) con passo 10 m scaricato dalle raccolte cartografiche presenti nell'area download del Geoportale della Regione Sardegna:

(<http://webgis.regione.sardegna.it/Download/raccolteCartografiche/modelliDigitaliTerreno/DTM10m/>).

Data:		
Nome Pozzo		NOTE: (litologia affiorante, colore dell'acqua, odori particolari, particelle in sospensione...)
East GB		
North GB		
E_WGS84		
N_WGS84		
Boccapozzo (m)		
Presenza di acqua		
Livello falda (m)		
Conducibilità (μS)		
pH		
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)		

Figura 28. Scheda utilizzata per la campagna piezometrica.

Il valore della soggiacenza, determinato in campo tramite la misura del livello statico della falda, è sempre stato misurato con riferimento al boccapozzo, la cui altezza è stata pertanto opportunamente sottratta o aggiunta al fine di ottenere la soggiacenza riferita al piano campagna. La quota piezometrica assoluta sul livello del mare è stata ricavata

dalla differenza tra la quota assoluta s.l.m. di ciascun piezometro e il valore della soggiacenza riferita al piano campagna.

4.2 Campionamento delle acque

Come dettagliato nel §1, durante questa tesi sono stati presi in considerazione i dati isotopici di campioni prelevati nel 2015. Al fine di monitorare eventuali variazioni delle caratteristiche geochimiche degli acquiferi, è stata avviata una nuova campagna di campionamento e analisi.

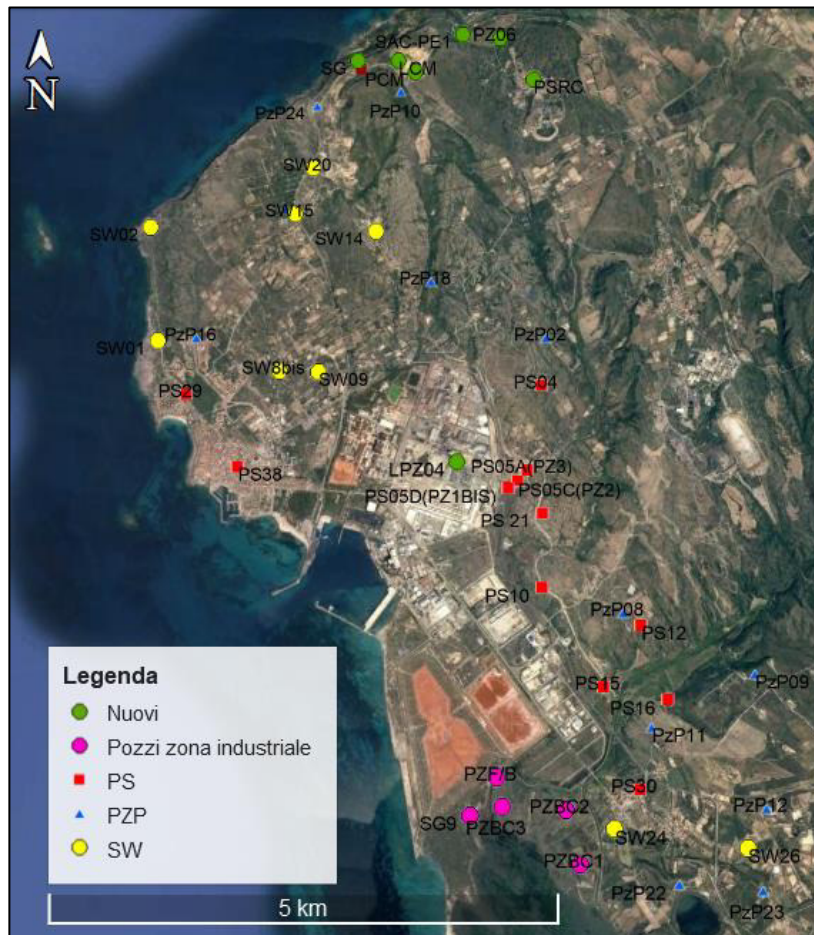


Figura 29. Punti di indagine delle acque sotterranee.

Sono stati scelti un totale di 40 pozzi tra quelli facenti parte della rete di monitoraggio piezometrico sulla base dei seguenti criteri:

- 1) Disponibilità delle analisi isotopiche acquisite nell'ambito del campionamento del 2015;
- 2) Ubicazione a monte e a valle idrogeologico dei principali centri di pericolo, con particolare riguardo alle strade Waeltz.

Tali piezometri sono stati campionati e analizzati da società terze (si veda § 4.2.1).

Inoltre, poiché è sorta l'esigenza di estendere l'area di indagine al di fuori del territorio comunale di Portoscuso, sono state campionate e analizzate le acque di nuovi 7 punti di acqua (in verde in Figura 29) nel comune di Gonnese confinante con l'area Nord del comune di Portoscuso, non facenti parte dei pozzi del "Piano di caratterizzazione delle aree esterne al Polo industriale di Portoscuso". A parte il punto di campionamento SG

(sorgente) gli altri punti sono tutti localizzati in zone interessate da attività antropica, potenzialmente contaminate: il SAC-PE1 si trova a valle della discarica di Acqua Sa Canna, il PZV6 a monte della stessa, il PCM è un pozzo della cava dismessa di Cann' e Menda, l'LCM è un laghetto freatico che si trova nella stessa località a valle del PCM e il PSRC è un pozzo minerario all'interno della miniera dismessa di Seruci, in cui veniva coltivato il carbone. Infine LPZ4 è un pozzo all'interno del Polo industriale utilizzato come marker.

4.2.1 Modalità di campionamento e strumentazione (2018)

Il campionamento delle acque è stato svolto tra dicembre 2017 e gennaio 2018, in collaborazione con ARPAS e la società AQA Srl, certificata per sondaggi ambientali, monitoraggi ambientali e ricerche idriche. Questa società si è occupata anche del campionamento di 40 pozzi (comprendenti i 20 pozzi da cui sono state campionate le acque per le analisi degli isotopi nel 2015) le cui analisi sono state svolte da CHELAB Srl.

Prima del prelievo dell'acqua sotterranea, i piezometri sono stati adeguatamente spurgati (Figura 30) dalla Società aQa Srl, con pompe a bassa portata, in modo da garantire il ricambio di almeno tre/cinque volte il volume d'acqua presente all'interno del piezometro.

La raccolta dei campioni d'acqua è stata effettuata prevalentemente secondo il metodo di campionamento Low-Flow (campionamento a bassa portata, Figura 30). In caso di bassa permeabilità dell'acquifero, dopo l'effettuazione dello spurgo, il prelievo è stato effettuato in maniera statica tramite l'utilizzo del bailer.

Il metodo Low-Flow presenta diversi vantaggi: evita l'instaurarsi di un regime turbolento all'interno del pozzo, evita la rimozione di ingenti quantitativi d'acqua non



Figura 30. Materiale utilizzato nella fase di spurgo e di campionamento Low-Flow. Nella foto a sinistra è visibile la cisterna di raccolta delle acque di spurgo e di scarto. A destra, piezometro con all'interno i tubi che prelevano l'acqua. Durante la fase di spurgo e campionamento il livello della falda viene continuamente monitorato attraverso un freatimetro.

sempre presenti all'interno dei piezometri in studio e, a differenza dei metodi tradizionali, avviene una minore miscelazione tra l'acqua stagnante del pozzo e l'acqua di formazione, mentre la torbidità del campione prelevato viene ridotta alla sola fase "mobile".

Un campionamento ad elevata portata può avere, invece, un impatto sfavorevole sulla qualità del campione, in quanto può presentare elevati livelli di torbidità, la quale

causa l'inclusione nei campioni di particelle normalmente immobili come colloidali o particelle interstiziali. Essendo oggetto di studio solo le sostanze che si trovano in soluzione (materiali biodisponibili) e non in sospensione (materiali non biodisponibili in quanto legati ai colloidali) si avrebbe, pertanto, una sovrastima della concentrazione di alcuni composti, come metalli e sostanze idrofobiche.

Il metodo parte dall'osservazione che, prelevando l'acqua con una portata prossima (o inferiore) a quella di ricarica del pozzo, l'acqua della formazione fluisce direttamente verso la pompa ad una velocità tale da non movimentare in modo consistente le colonne d'acqua sovrastante e sottostante. Così facendo la portata viene ridotta in modo da non permettere alle particelle sedimentate di entrare nel sistema di aspirazione del campione, favorendo una ottimale velocità di filtrazione e, di conseguenza, tempi minori di campionamento. Generalmente è stata utilizzata una portata di 0.1 – 0.5 l/mina seconda delle condizioni idrogeologiche caratteristiche del sito.

Una volta giunti a una portata ottimale e stabile sono stati monitorati i parametri chimici, fisici e chimico-fisici di interesse (tra cui: Ossigeno disciolto, Temperatura, pH, Eh e Conducibilità elettrica) attraverso una sonda multiparametrica (Figura 31- modello HANNA-HI 98194). La sonda è stata lavata con acqua Milli-Q® Millipore (acqua ultra pura) prima e dopo ciascun uso e calibrata più volte durante la giornata. Prima di ciascuna misura la sonda è stata avvinata con il campione. I dati acquisiti sono stati annotati in

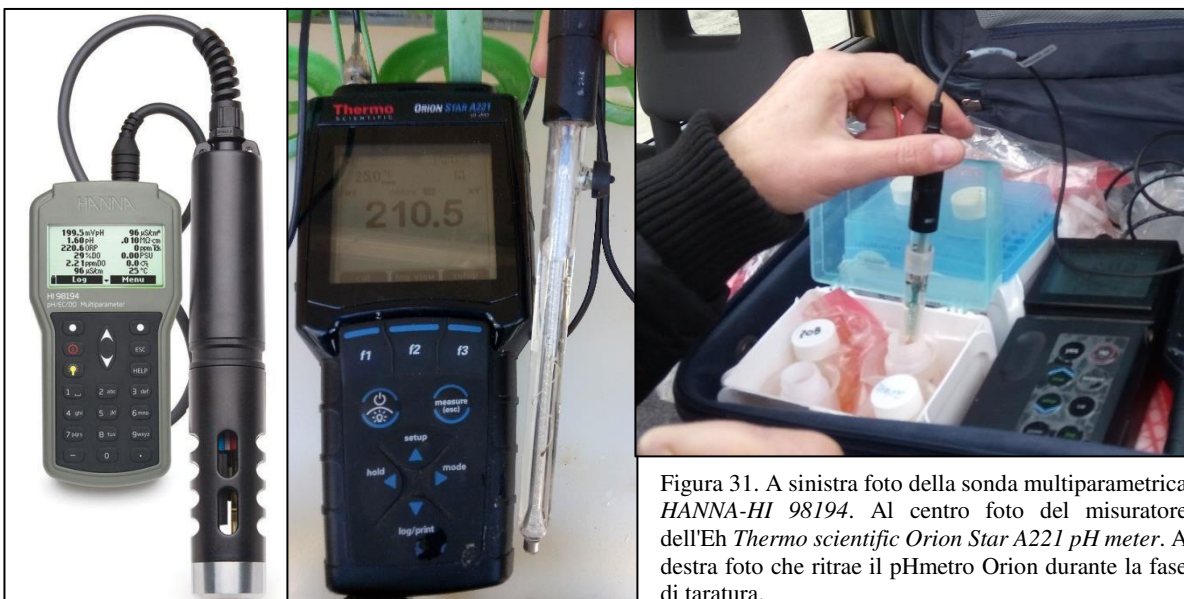


Figura 31. A sinistra foto della sonda multiparametrica HANNA-HI 98194. Al centro foto del misuratore dell'Eh Thermo scientific Orion Star A221 pH meter. A destra foto che ritrae il pHmetro Orion durante la fase di taratura.

un'apposita scheda di campagna. Questo tipo di sonda esegue misure dirette per: pH, ORP (mV), conducibilità ($\mu\text{S}/\text{cm}$), compensata a 20°C, Ossigeno disciolto (sia in mg/L che in % compensato sulla base del sensore di pressione atmosferica (ATM)), e temperatura (°C). Da questi parametri calcola poi i valori di: Eh (mV), TDS (Total Dissolved Solids, mg/L) e salinità (PSU).

La misura dell'Eh e del pH è stata effettuata anche tramite singoli e distinti elettrodi, anch'essi avvinati prima di ogni misura (Figura 31). L'elettrodo del pH, all'inizio di ogni giornata di lavoro è stato tarato tramite soluzioni buffer (per pH 4, pH 7 e pH 10), a fine giornata, il tappino dell'elettrodo è stato riempito da una soluzione conservante in modo da preservare l'elettrodo. La misura dell'Eh è stata corretta per il valore della soluzione

di Zobell, misurata prima della misura di ogni campione (Nordstrom, 1977), come per il pH anche in questo caso, a fine giornata, il tappino dell'elettrodo è stato riempito da una soluzione conservante in modo da preservare l'elettrodo.

La temperatura e il valore di Ossigeno disciolto, oltre a essere misurati dalla sonda multiparametrica sopra descritta, sono stati ricavati anche separatamente. La prima tramite un termometro istantaneo, mentre, l'Ossigeno disciolto, per alcuni campioni, è stato calcolato tramite l'apposito kit *-IDROMETER, Carlo Erba Reagenti*, (Figura 32) – secondo la procedura di seguito descritta:

1. Dopo aver avvinato il flacone in vetro, contenente alcuni granuli di quarzo, riempirlo completamente con il campione da analizzare, senza lasciare alcuna bolla d'aria.
2. Aggiungere 5 gocce di Reagente A e 5 gocce di reagente B.
3. Chiudere il flacone con l'apposito tappo lasciando traboccare l'acqua in eccesso, capovolgere ripetutamente per agitarlo e lasciarlo riposare per 1-2 minuti.
4. Aggiungere 10 gocce di Reagente C, richiudere e agitare.
5. Sciacquare la provetta con parte del campione così preparato e riempirla fino ai 10 ml.
6. Aggiungere una goccia di indicatore blu e agitare.
7. Aspirare con l'apposita siringa la soluzione titolante fino a riempirla completamente.
8. Aggiungere goccia a goccia la soluzione titolante al campione in provetta, agitandola leggermente mano a mano, fino al viraggio dal blu a incolore.
9. Leggere il valore sulla siringa di titolazione per capire quanto titolante è stato necessario iniettare. Ogni tacca corrisponde a 0.2 ppm di O₂.



Figura 32. Kit per misura del ossigeno disciolto (mg/l) *-IDROMETER, Carlo Erba Reagenti-*.

Oltre i parametri sopra elencati, sul campo è stato ricavato anche il valore dell'alcalinità. L'alcalinità di una soluzione è definita come la capacità che hanno gli elettroliti, in essa disciolti, di reagire con gli acidi neutralizzandoli o formando con essi una soluzione tampone. Gli ioni più comuni che conferiscono alcalinità ad una soluzione sono i carbonati CO₃²⁻, i bicarbonati HCO₃⁻ e gli ioni idrossili OH⁻. Nel range di pH delle acque naturali il contributo all'alcalinità è fornito principalmente dai bicarbonati. Per cui,

se si ricava il quantitativo di HCO_3^- , titolabile con l'acido cloridrico (HCl), si ricava anche il valore di alcalinità, (Ottonello, 1996).

La procedura eseguita in campo, la cui strumentazione adoperata è riportata in Figura 33, è la seguente: è stato prelevato 1 ml di campione con una pipetta e messo dentro una

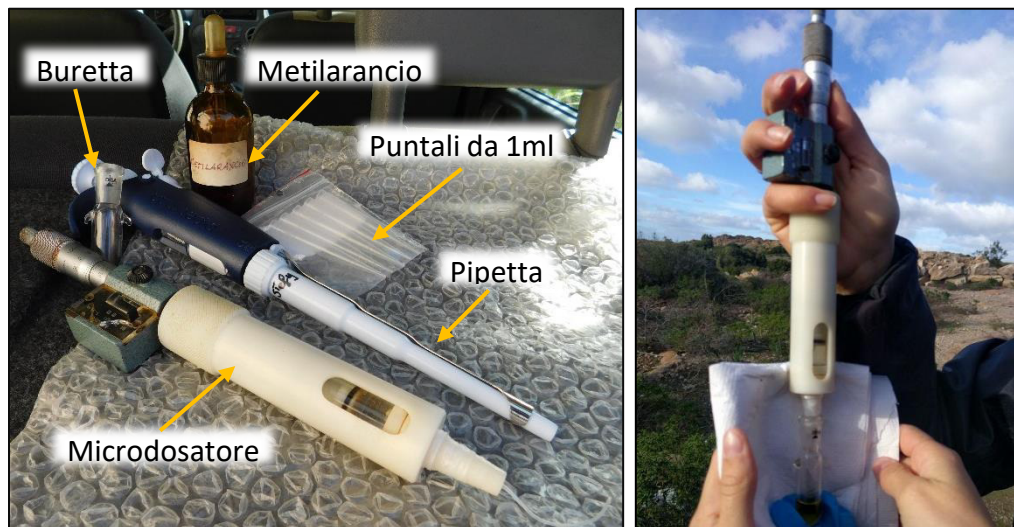


Figura 33. A sinistra, strumenti utilizzati per la misura dell'alcalinità in campo. A destra utilizzo del microdosimetro durante la fase di aggiunta dell'acido HCl.

burette, a questo è stato aggiunto una goccia di metilarancio (indicatore chimico che, per $\text{pH} < 4$, da una colorazione arancione vira a una colorazione rosata). Tramite bassissime aggiunte di HCl (normal centesimo), effettuate con un microdosimetro, si porta il pH a circa 4. La quantità di HCl aggiunta, fino a far variare la colorazione del metilarancio e quindi fino ad arrivare a un pH di circa 4, è la quantità necessaria per spostare completamente l'equilibrio HCO_3^- (specie predominante per pH compresi tra 4 e 9) verso l' H_2CO_3 (specie predominante per pH compresi tra 1 e 4).

Tutta l'attrezzatura, prima di ogni misura è sempre stata lavata a dovere con la Milli-Q®.

Il valore della concentrazione di HCO_3^- e quindi il valore dell'alcalinità è calcolabile tramite l'equazione:

$$V_1 C_1 = V_2 C_2$$

V_1 =quantità nota del campione che abbiamo utilizzato (1ml).

C_1 =concentrazione ignota di HCO_3^- da ricavare.

V_2 =quantità nota di HCl che è stata aggiunta fino al viraggio.

C_2 =titolo noto dell'acido.

Per ogni pozzo sono stati prelevati 8 aliquote di campione, Figura 34:

- Un campione in PET da 50 ml, filtrato a $0.4\mu\text{m}$, condizionato con $500\mu\text{l}$ di HCl 1:1, per l'analisi dell'arsenico.
- Un campione in PET da 50 ml, filtrato a $0.4\mu\text{m}$, condizionato con 1 ml di HNO_3 , per le analisi dei metalli all'ICP-OES.
- Un campione in PET da 50 ml, filtrato a $0.4\mu\text{m}$, condizionato con 1 ml di HNO_3 , per i metalli all'ICP-MS.
- Un campione in PET "tale quale", da 50 ml, filtrato a $0.4\mu\text{m}$, per le analisi degli anioni.

- e) Un campione in PET “tale quale”, da 50 ml, filtrato a 0.4 μm di *storage* e per la misura dell’alcalinità.
- f) Un campione in PET “tale quale”, da 100 ml, non filtrato, per le analisi del carbonio organico disciolto.
- g) Due aliquote in vials per le analisi sulla concentrazione del triclorometano effettuate presso i laboratori ARPAS.

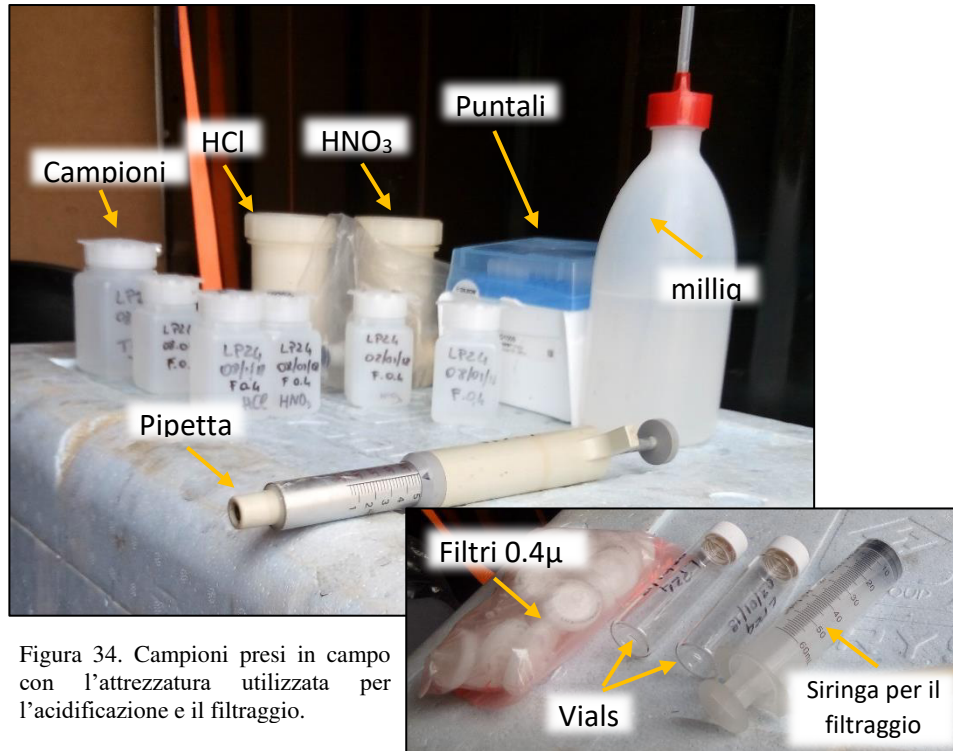


Figura 34. Campioni presi in campo con l’attrezzatura utilizzata per l’acidificazione e il filtraggio.

Sul campo sono stati preparati anche i “Bianchi di campagna”, cioè campioni costituiti da acqua Milli-Q®, preparati con la stessa metodologia con cui sono stati preparati i campioni e acidificati con HCl e HNO₃, in modo da poter controllare eventuali contaminazioni nel campione e nelle successive analisi.

Inoltre, di alcuni piezometri, che da precedenti studi risultano possedere una concentrazione di triclorometano al di sopra del limite di legge, sono stati prelevati 2 l di campione per poter analizzare gli isotopi del carbonio e dedurre l’origine di tale concentrazione. I risultati di queste analisi non sono argomento di questa tesi ma sono trattati in separata sede.

Tutti i dati, raccolti durante la fase di campionamento delle acque, sono stati riportati su tabelle Excel in modo da poter essere analizzati e elaborati.

4.2.2 Campionamento acque 2015

I campioni su cui sono state effettuate le analisi degli isotopi dello zolfo e dell’ossigeno sono stati raccolti a maggio del 2015, nell’ambito del progetto di tesi triennale, con le stesse modalità di campionamento sopra descritti. Anche in questo caso le misure fatte in campo comprendono: Eh, pH, O₂, conducibilità e temperatura ed erano state eseguite mediante sonda multiparametrica. I parametri sono stati determinati dalla SGS S.p.a, incaricata del campionamento.

Per ogni pozzi erano stati raccolti:

- a) Un campione condizionato con HCl, da 50 ml, filtrato a 0.2 μm , per le analisi dell'Arsenico
- b) Un campione condizionato con HNO₃, da 50 ml, filtrato a 0.2 μm , per le analisi dei metalli
- c) Un campione condizionato con HCl, da 500 ml, filtrato a 0.4 μm , per le analisi degli isotopi dello zolfo
- d) Un campione "tale quale", da 50 ml, filtrato a 0.2 μm , per le analisi degli anioni
- e) Un campione "tale quale", da 50 ml, non filtrato, per le analisi degli isotopi dell'Ossigeno e dell'idrogeno nell'acqua.

4.2.3 Campionamento acque piovane e particolato atmosferico

Il campionamento delle acque piovane e del particolato atmosferico è stato svolto da ARPAS con il fine di ottenere informazioni sull'origine del solfato.

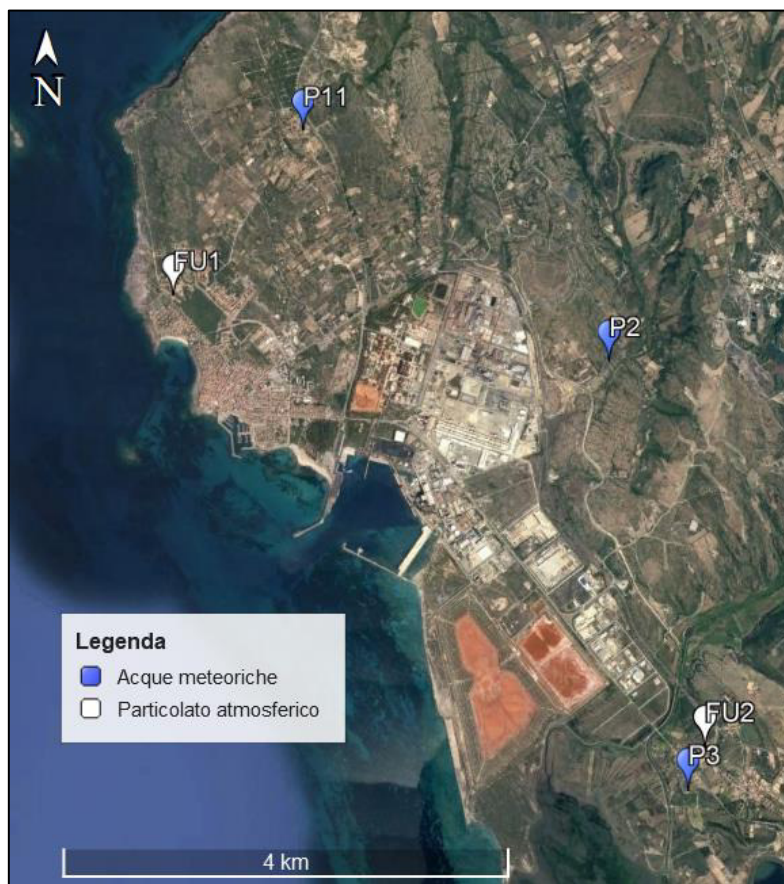


Figura 35. Locazione punti di raccolta delle acque piovane e del particolato atmosferico.

In totale, sono stati raccolti tre campioni di acque piovane, e due di particolato atmosferico. In data 21/12/2016 sono stati installati 3 contenitori per la raccolta delle acque piovane (Figura 35).

Dopo 44 giorni, in data 03/02/2017, sono stati prelevati i 3 campioni. Oltre questi, in data 07-08-09/03/2017 sono stati prelevati 2 campioni di particolato atmosferico, uno a monte del Polo industriale e uno a valle dello stesso, in condizioni di vento dominante NNO e in assenza di pioggia. La metodica adottata è quella prevista all'allegato IV

appendice 2 del DPR 203/88, in materia ambientale. Le norme attualmente in vigore escludono il mero campionamento di polveri totali sospese per la determinazione della concentrazione in aria. Il materiale particellare in sospensione è stato raccolto su filtri (47 mm) a membrana microporosa, posti a una quota di 4 m da terra; la determinazione del particolato è stata effettuata per gravimetria e riferita al volume di aria filtrato, riportato alle condizioni di pressione e temperatura prescritte. I filtri sia prima che dopo il campionamento sono stati condizionati in essiccatore e senza passaggi in stufa.

Una volta estratto il particolato, questo è stato reso liquido attraverso un bagno ultrasonico.

In totale sono stati preparati 5 campioni, Fu1 e Fu2 (particolato solido reso liquido tramite bagno ultrasonico in modo da poter eseguire le analisi sul solfato) e P1, P2, P3 che invece sono i campioni di acque piovane.

4.3 Metodi analitici

Una volta raccolti i campioni, oltre alle analisi chimiche svolte nei laboratori CHELAB, alcuni di essi sono stati analizzati personalmente presso i laboratori del DSCG dell'Università di Cagliari, tramite diversi strumenti analitici, quali: Cromatografia Ionica (IC), Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) e Mass Spectrometer (ICP-MS). È stata anche effettuata un'ulteriore analisi dell'alcalinità tramite il metodo di Gran. I campioni così analizzati sono i seguenti: LCM, LPZ4, PCM, PSRC, PZV6, SAC-PE1, SG, (Figura 29). Alla fine di ogni seduta analitica è stata valutata la qualità analitica.

Le stesse metodologie (IC, ICP-OES, ICP-MS, metodo di Gran) erano state utilizzate anche per l'effettuazione delle analisi chimiche dei campioni raccolti nel 2015, e per 5 campioni di acque piovane e di particolato atmosferico. Questi ultimi 5 campioni sono stati inoltre preparati nel giugno 2017, secondo una procedura descritta in seguito, per essere spediti presso i laboratori dell'Università di Barcellona, in cui è stata effettuata l'analisi degli isotopi dello zolfo e dell'ossigeno.

4.3.1 Analisi dell'Alcalinità

Per avere un valore di alcalinità maggiormente attendibile, oltre che sul campo, è stato determinato anche in laboratorio mediante il metodo di Gran. In campo la misura può essere sensibile a diversi fattori esterni, come il vento, e al fatto che l'occhio umano può percepire il viraggio del colore in modo leggermente diverso. Il metodo di Gran risulta maggiormente accurato, ma ha come svantaggio il fatto che il campione, essendo raccolto qualche giorno prima della misura, può presentare una variazione del pH. Con i valori di alcalinità ricavati da entrambi i metodi si giunge a un risultato più accurato.

Il metodo di Gran si basa sempre su una titolazione (come nel metodo del metilarancio). Anche in questo caso, infatti, i bicarbonati vengono titolati tramite aggiunte di HCl. Il metodo consiste nel porre una quantità nota di campione su un agitatore magnetico e



Figura 36. Fase di taratura del phmetro in laboratorio.

nell'inserire all'interno l'elettrodo per la misura del pH. Per prima cosa, l'elettrodo viene avvinato e tarato con i buffer per il pH 4 e pH 7, Figura 36. Tramite bassissime aggiunte (nell'ordine di $1 \mu\text{l}$) di HCl 1:1 si porta il pH al di sotto di 4. La quantità di HCl aggiunta fino ad arrivare a un pH inferiore a 4 è quella quantità necessaria per spostare completamente l'equilibrio HCO_3^{2-} verso H_2CO_3 , così da titolare completamente i bicarbonati. Dopo che si è arrivati a un pH stabile, all'incirca uguale a tre, vengono effettuate altre 3 piccole aggiunte per capire come varia l'interazione ionica. In questo caso, i bicarbonati sono completamente titolati, per cui ogni aggiunta di HCl è proporzionale alla concentrazione di ioni H^+ . A questo punto, si ottiene una relazione lineare tra l'aggiunta di HCl e la variazione di pH. Inserendo il rispettivo valore di pH per ogni aggiunta di HCl si ricava una retta dalla cui equazione è possibile ricavare il volume esatto di HCl necessario per raggiungere il punto equivalente a pH 4.5, in cui tutte le specie che conferiscono alcalinità sono neutralizzate dall'acido. Tramite la stessa relazione matematica utilizzata nel metodo sul campo, si giunge alla concentrazione di HCO_3^- e quindi al valore dell'alcalinità.

4.3.2 Cromatografia liquida

La cromatografia è definita come la tecnica che permette la separazione di molecole e/o ioni sulla base della loro differente capacità di essere trasportati in un opportuno apparato. Questa tecnica è basata sulla distribuzione differenziale dei vari componenti fra due fasi, una chiamata fase fissa o fase stazionaria e l'altra chiamata fase mobile, che fluisce in continuo attraverso la fase fissa.

L'esigenza di misurare direttamente le specie ioniche è particolarmente importante negli studi di geochimica ambientale dove, per valutare il grado di tossicità di un sistema,

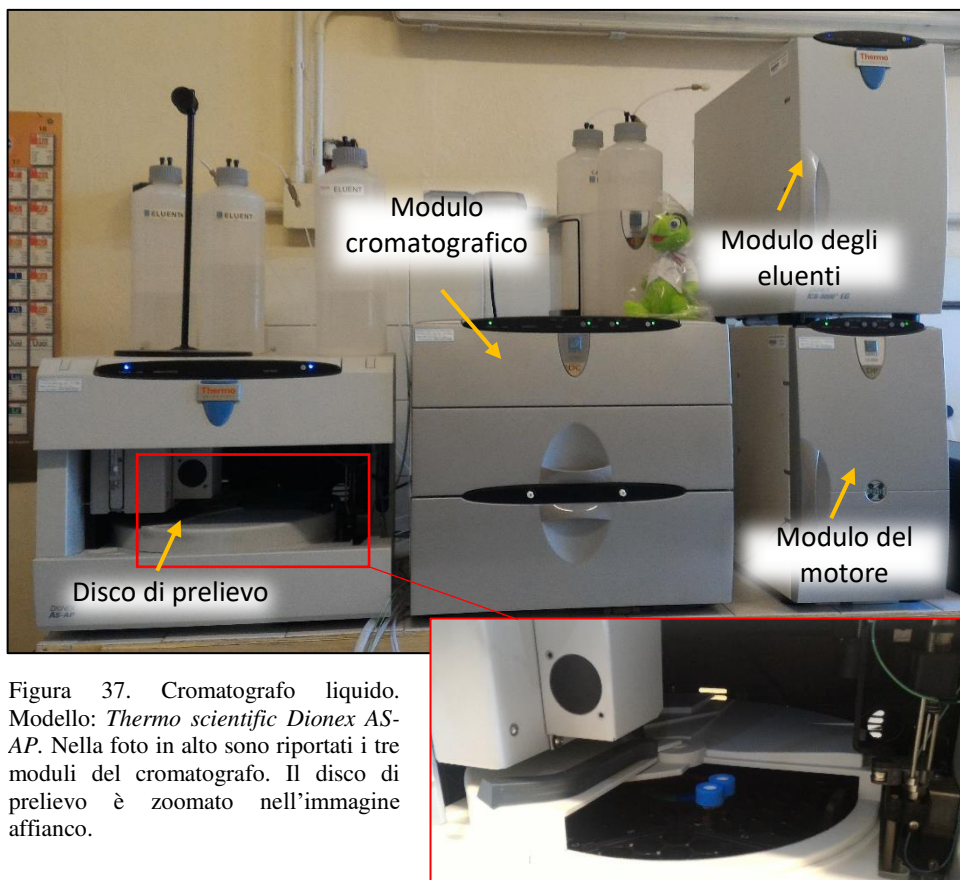


Figura 37. Cromatografo liquido. Modello: *Thermo scientific Dionex AS-AP*. Nella foto in alto sono riportati i tre moduli del cromatografo. Il disco di prelievo è zoomato nell'immagine affianco.

è fondamentale definire, non solo la concentrazione totale dei contaminanti, ma anche, sotto quale forma sono presenti.

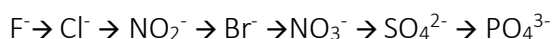
La cromatografia liquida permette la misura di ogni componente di una soluzione senza avere interazioni con altri ioni, riduce così l'effetto matrice che si ritrova in spettrometria. Il tempo di ritenzione è correlato alla dimensione degli ioni. Una volta separati, durante il passaggio attraverso il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

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

Il cromatografo è composto da tre moduli (Figura 37): modulo del cromatografo, contenente le due colonne cromatografiche, modulo degli eluenti, contenente un eluente basico e uno acido, modulo del motore, in cui sono contenute tutte le pompe. Questi moduli sono riportati nel pc da cui è possibile vedere il rispettivo funzionamento. Il modello del cromatografo utilizzato è *Thermo scientific Dionex AS-AP*.

La prima cosa da fare è lo start-up dello strumento, in cui viene eliminata tutta l'aria dai vari circuiti, e si inizia a iniettare acqua Milli-Q® in modo che lo strumento si stabilizzi.

Tutti i campioni prima di essere analizzati vanno diluiti: nel nostro caso sono stati diluiti con Milli-Q® di 51 volte il volume di campione utilizzato pari a 1 µl (1:51). Ai campioni così preparati, viene assegnata dal pc una posizione all'interno del disco di campionatura (Figura 37), in cui poi vengono inseriti. I campioni, prelevati sequenzialmente, vengono mandati nel modulo cromatografico contenente due colonne, una per gli anioni e una per i cationi. Nel nostro caso le analisi sono state eseguite solo per gli anioni a causa di un mal funzionamento della colonna cationica. Queste colonne sono composte da polimeri o resine finissime, fortemente compattate, sopra delle quali ci sono dei grani con cariche elettriche che vanno a trattenere gli ioni presenti in soluzione. Viene poi prelevato l'eluente, nel caso degli anioni, l'eluente sarà basico. L'eluente, diluito dal macchinario stesso, è la soluzione che funge da competitore in modo da favorire il rilascio degli ioni dalla colonna cromatografica. Il rilascio degli ioni avviene in maniera sequenziale a seconda della rispettiva carica degli ioni. Nel nostro caso, in base alle specie anioniche di interesse, l'ordine di rilascio è il seguente:



Ogni ione ha un tempo preciso di rilascio, come avviene il rilascio dei vari ioni, lo strumento sviluppa un cromatogramma, in cui la concentrazione di ogni ione è rappresentata da una Gaussiana.

4.3.3 Spettrometria ICP

Gli spettrometri sono strumenti che permettono l'identificazione di molti elementi della tavola periodica, con limiti di rilevabilità che vanno dai ppb ai ppt. Possono essere sequenziali o simultanei. Questa tecnica interfaccia una sorgente a plasma, induttivamente accoppiato, con uno spettrometro di massa a quadrupolo, per quanto

riguarda l'ICP-MS, o con un rivelatore ottico (fotomoltiplicatore) nel caso dell'ICP-OES (ottico). Il principio di funzionamento prevede che un flusso di argon trasporta il campione vaporizzato in una torcia ICP, dove raggiunge la temperatura di 6000-8000°C e hanno luogo la ionizzazione e l'atomizzazione. Il plasma risultante viene aspirato e trasportato al rivelatore.

- **ICP-OES**

In un ICP-OES (Optical Emission Spectroscopy), la base del metodo consiste nella misura delle intensità delle radiazioni elettromagnetiche emesse dagli atomi/ioni eccitati delle specie presenti nel campione, mediante tecniche spettrometriche con sorgente al plasma (ICP-OES, Figura 38). Il plasma è un gas altamente ionizzato, prodotto, in strumenti ICP, per induzione elettromagnetica generata da un campo di radiofrequenze. Il campione e le soluzioni di taratura vengono opportunamente nebulizzate e l'aerosol viene trasportato nel plasma, dove, in seguito a fenomeni di eccitazione, avviene la produzione dello spettro di emissione composto dalle righe caratteristiche degli elementi presenti. Tali righe, dopo essere state separate mediante un sistema di dispersione vengono inviate su un rivelatore (fotomoltiplicatore) che produce un segnale elettrico di



Figura 38. Spettrometro ottico utilizzato. Modello ARL FISOMS, 3520 B, ICP Analyzer.

intensità proporzionale all'intensità delle righe di emissione. Le intensità di emissione vengono rilevate, simultaneamente o in sequenza, e la concentrazione di analita presente nel campione viene determinata per confronto con una soluzione di riferimento a concentrazione nota.

Ci sono però alcuni svantaggi di cui tenere conto durante l'elaborazione dei risultati, quali effetti memoria e possibili interferenze spettrali: ogni elemento ha un'impronta digitale con una propria lunghezza d'onda, ma si potrebbero verificare delle sovrapposizioni che traggono in errore, facendo passare un elemento per un altro. Un ulteriore problema è la deriva strumentale, che si risolve facilmente calibrando, prima dell'utilizzo, lo strumento, e analizzando le rette di calibrazione date dall'immissione del bianco di laboratorio e dalle soluzioni di tre standard di riferimento. Ogni standard contiene, con un diverso grado di diluizione, la soluzione madre di ogni elemento che

viene analizzato. Per controllare la deriva strumentale, dopo ogni tot. di letture si immettono nuovamente il bianco di laboratorio e le soluzioni standard. In questo modo si possono confrontare i valori ottenuti, con le letture precedenti.

Dopo la fase di calibrazione si procede con la seduta analitica in cui vengono analizzati i diversi campioni. Quando le acque da analizzare sono molto saline, per evitare l'effetto matrice e per evitare che lo strumento si intasi, vengono preparate per ogni campione diverse diluzioni, a seconda della conducibilità, portando poi a volume necessario per l'analisi, con Milli-Q® acidificata con 1% di acido nitrico ultra puro. Nel caso in questione, data l'elevata conducibilità, sono state preparate dalle 2 alle 3 diluzioni diverse per ogni campione.

Gli elementi analizzati con l'ICP-OES sono: Ca, Mg, K, Na, B, Si, S, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn.

Durante la seduta analitica è stato analizzato anche uno standard certificato (EP-H-3 1:100), con valori di riferimento per gli elementi contenuti all'interno della soluzione, che permettono di verificare l'accuratezza e la precisione delle analisi.

• ICP-MS

Nel caso del ICP-MS (Mass Spectrometer, Figura 39) vengono rilevati i vari elementi in funzione del loro rapporto massa/carica, riscontrabile grazie al tipo di deviazione che gli ioni subiscono quando arrivano al quadrupolo. La sorgente è sempre il plasma ad accoppiamento induttivo. La separazione delle diverse masse avviene grazie a un quadrupolo carico elettricamente. Nello specifico, la tecnica analitica ICP-MS è multielementare e viene usata per la determinazione di oltre 70 elementi in una grande varietà di matrici. La strumentazione comprende

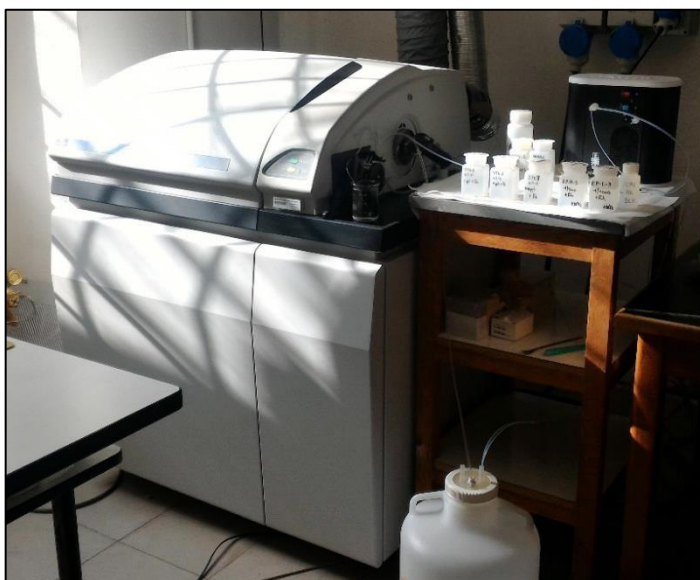


Figura 39. Spettrometro di massa, modello: *PerkinElmer Sciex, Elan DRC-e Axial Field Technology.*

una sorgente di plasma ad accoppiamento induttivo (ICP) per la produzione di ioni e uno spettrometro di massa (MS) per la rivelazione e quantificazione delle masse prodotte. La configurazione strumentale ha tre componenti principali: un sistema ICP, un quadrupolo MS ed un sistema di interfaccia che lega i precedenti fra loro. Implicito allo spettrometro di massa ed ai componenti l'interfaccia è il sistema di vuoto richiesto per la loro operazione. Per l'analisi di campioni in soluzione, il campione viene nebulizzato ed introdotto nel plasma dove avviene la decomposizione negli atomi costituenti e la ionizzazione di una elevata percentuale atomica, attraverso l'ambiente energetico del plasma.

Una frazione degli ioni prodotti entra nella regione di interfaccia mantenuta ad una pressione di 1 torr, viene fatta passare attraverso un sistema di lenti ioniche che focalizzano il fascio di ioni verso l'entrata dello spettrometro di massa. Quest'ultimo, mantenuto ad una pressione inferiore ($< 10^{-5}$ torr), agisce come un filtro di massa e

trasmette selettivamente gli ioni secondo il loro rapporto massa/carica. Gli ioni vengono quindi raccolti da un detector e quantificati. I tempi analitici sono molto più veloci rispetto all'ICP-OES.

Anche in questo caso si hanno alcune interferenze di cui tener conto. Si hanno, infatti, alcune interferenze dovute agli ioni isobari, in quanto, la maggior parte degli elementi ha diversi isotopi che possono sovrapporsi producendo un rapporto di massa uguale a quello di un altro elemento. Un'altra interferenza è data dagli ioni poliatomici che, anche in questo caso, simulano la stessa massa di un altro elemento.

Come nell'ICP-OES, bisogna controllare la deriva strumentale. Per calibrare lo strumento necessitano però più standard rispetto al precedente. Questo perché, gli elementi da analizzare sono di più, e alcuni hanno bisogno di uno standard apposito. In questo caso sono stati preparati cinque standard di riferimento, Figura 40. Ma, per verificare la deriva strumentale, la calibrazione non basta. È necessario, infatti, aggiungere ad ogni campione da analizzare uno standard interno, ovvero bisogna eseguire delle aggiunte, di ugual concentrazione, di un elemento non presente nei campioni e non contaminante. In questo caso è stata eseguita un'aggiunta di 10 ppb di rodio (Rh), elemento assente in acqua che non presenta interferenze, risultando essere un ottimo compromesso tra le masse alte e le masse basse.



Figura 40. Standard certificato (EPH), bianco di laboratorio e 2 dei 5 standard di riferimento preparati per le analisi allo spettrometro di massa.

Un ulteriore problema è dato dal così detto "effetto matrice", infatti, soprattutto quando si hanno acque molto saline, si verifica un disturbo nella lettura di alcuni elementi. Per ovviare questa difficoltà, si procede con la diluizione dei campioni,

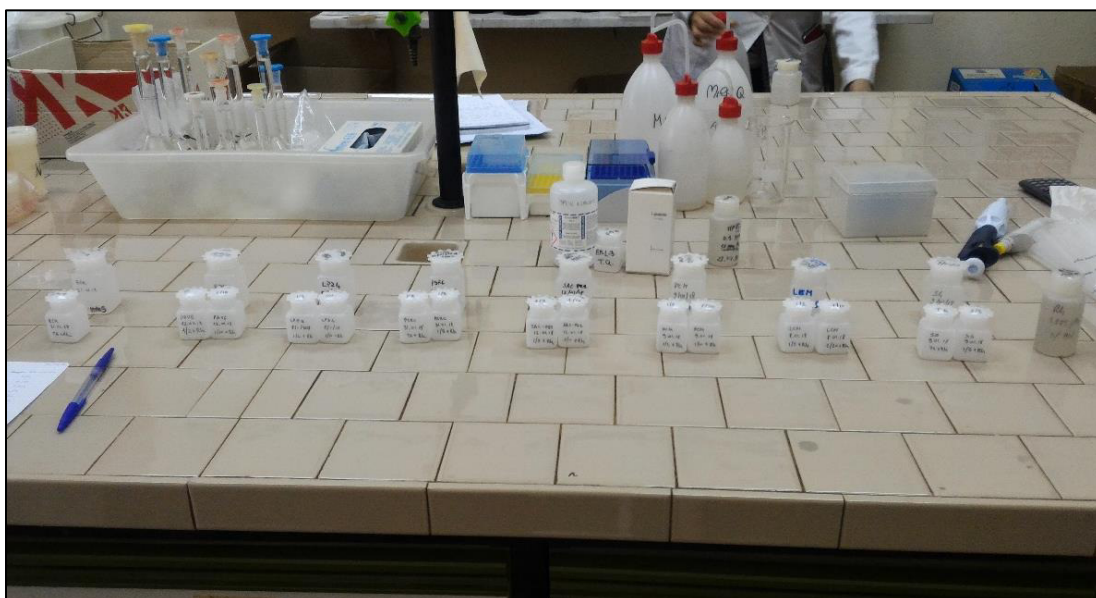


Figura 41. Fase di preparazione delle diluizioni per ogni campione.

portando poi al volume necessario per l'analisi con Milli-Q® acidificata con 1% di acido nitrico ultra puro.

Nel caso in questione, data l'elevata conducibilità, sono state preparate dalle 2 alle 3 diluizioni diverse per ogni campione, Figura 41.

Anche in questo caso, durante la seduta analitica è stato analizzato lo standard certificati (EP-H-3 1:500, *EnviroMAT Certified Reference Materials*), con valori di riferimento per gli elementi contenuti all'interno della soluzione, che permettono di verificare l'accuratezza e la precisione delle analisi.

Quindi, ricapitolando, per le analisi ICP-OES e ICP-MS è stata eseguita la seguente procedura:

1. Preparazione degli standard.
2. Preparazione delle rispettive diluizioni per ogni campione da analizzare, e, solo nel caso dell'ICP-MS aggiunta di 10 ppb di Rh.
3. Calibrazione dello strumento.
4. Immissione del "blocco di controllo" per la deriva strumentale, costituito da: bianco di laboratorio, standard di riferimento, standard certificato (EP-H-3).
5. Inizio seduta analitica con analisi dei campioni, in ordine dal meno salino al più salino. Tra un campione e l'altro viene sempre fatta aspirare Milli-Q® in modo da pulire il sistema e evitare contaminazioni.

4.3.4 Qualità analitica

Per capire la correttezza delle analisi svolte, alla fine di ogni seduta di analisi è stata valutata la qualità analitica.

Per ogni elemento analizzato è stato calcolato:

- La deviazione standard (Dv.St.), indice di dispersione statistico che permette l'osservazione della variabilità degli elementi analizzati
- Il limite di quantificazione (LOQ "Limits of quantitative analysis"), calcolato come 10 volte la deviazione standard del bianco
- L'accuratezza, grado di concordanza tra la media dei dati ottenuti ed il valore vero, come:

- $$\frac{\text{Valore medio delle misure dello STD certificato} - \text{Valore certificato}}{\text{Valore certificato}} * 100$$

- La precisione, grado di riproducibilità, come:

- $$\frac{\text{Dv.St. delle misure effettuate sullo STD certificato}}{\text{Valore medio delle misure dello STD certificato}} * 100$$

Questi ultimi due parametri sono stati valutati attraverso l'utilizzo dello standard certificato: EP-H-3.

Per ottenere una buona qualità analitica, alcuni elementi sono stati analizzati con più metodi, la tabella che riporta questi dati è visibile in Allegato 5.

4.3.5 Preparazione campioni per le analisi degli isotopi dello zolfo

I campioni delle acque del 2015 sono stati preparati per le analisi dello zolfo secondo il metodo riportato da Pittalis et al. (2018) a settembre 2015.

Con le stesse modalità sono stati preparati i campioni di piogge e particolato atmosferico oggetto di studio nella presente tesi.

In totale sono stati preparati 5 campioni, Fu1 e Fu2 (particolato solido reso liquido tramite bagno ultrasonico in modo da poter eseguire le analisi sul solfato) e P1, P2, P3 che invece sono i campioni di acque piovane, (Figura 35).

A questo punto è stata eseguita la procedura secondo metodo standard (Dogramaci et al., 2001, Pittalis et al., 2018) per far precipitare il solfato presente all'interno delle acque piovane.

La procedura di preparazione del campione è la seguente:

1. Filtrare il campione a 0.45 μm
2. Acidificare con HCl 1:2 a pH 2 (di solito 2 ml di acido per un litro di acqua)
3. Portare i campioni a ebollizione su un agitatore magnetico, lasciarlo poi raffreddare per qualche minuto
4. Aggiungere BaCl_2 , il volume di soluzione da aggiungere si calcola in base al rapporto stechiometrico (Tabella 4), a partire dalla concentrazione dei solfati. Se questo valore non si conosce si aggiunge BaCl_2 in eccesso finché tutto il solfato precipita secondo la reazione: $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4$.
5. Dopo quattro o cinque ore di riposo i campioni sono stati filtrati a 0.45 μm in modo da recuperare il BaSO_4 in forma solida.
6. Utilizzando delle pizze prelevare il filtro e riporlo in una capsula di Petri e in stufa a 50°C per 24 h.
7. Raschiare il filtro con una spatola per recuperare il BaSO_4 precipitato. Opzionalmente è possibile pesare il precipitato recuperato.

Il solfato precipitato così ottenuto è stato spedito presso i laboratori dell'Università di Barcellona in cui sono state effettuate le analisi degli isotopi dello zolfo e dell'ossigeno nel solfato per le successive elaborazioni.

Tabella 4. Rapporti stechiometrici per il calcolo del BaSO_4 .

Sample	SO_4 mg/l	SO_4 mmol/l	Volume l	SO_4 mmol	BaCl_2 necessario ml (stechiometrici)	BaCl_2 ml	BaSO_4 precipitato mg (stechiometrici)
P2	15.44	0.16	0.50	0.08	0.49	1.0	18.75
P3	8.95	0.09	0.50	0.04	0.28	1.0	10.87
P11	13.33	0.14	0.50	0.07	0.42	1.0	16.19
FU1	4.00	0.04	0.02	0.001	0.01	0.01	0.24
FU2	2.24	0.02	0.02	0.0006	0.004	0.01	0.14
BLK	0.02	0.0002	0.02	0.000005	0.00003	0.001	0.001

Purtroppo il materiale recuperato per i campioni P11, FU1 e FU2 non è stato sufficiente per poter eseguire le misure, pertanto verranno discussi solo i dati isotopici dei campioni P2 e P3

4.3.6 Analisi isotopiche

La caratterizzazione isotopica $\delta^{34}\text{S}$ e $\delta^{18}\text{O}$ di SO_4 , sia per i campioni del 2015 che per quelli delle acque piovane è stata effettuata presso l'Università di Barcellona, dal gruppo di ricerca del laboratorio di Mineralogia Aplicada i Geoquímica de Fluids (MAG-UB), con spettroscopia a scansione di cavità scannerizzata a lunghezza d'onda per misure isotopiche dell'acqua con apparecchiature L2120-i Picarro. Il $\delta^{34}\text{S}$ è stato analizzato con *Finnigan Delta C IRMS di Carlo Erba*. Il $\delta^{18}\text{O}$ è stato analizzato in duplicato utilizzando un analizzatore elementare di conversione ad alta temperatura *ThermoQuest* accoppiato in flusso continuo con un *Delta X IRMS Finnigan MAT*.

La riproducibilità (1σ) è stata calcolata utilizzando standard di laboratorio internazionali e interni sistematicamente intercalati nei lotti analitici: $\pm 0,2 \text{ ‰}$ per $\delta^{34}\text{S}$ - SO_4 ; $\pm 0,5 \text{ ‰}$ per $\delta^{18}\text{O}$ - SO_4 . Gli standard di laboratorio internazionali e interni utilizzati sono: per ^{34}S in solfato: NBS127 (+ 20,3 ‰); UB-YCEM (+ 12,8 ‰) e SO-5 (+ 0,5 ‰); per ^{18}O in solfato: UB-YCEM (+ 17,6 ‰); UB-ASC (+ 13,2 ‰) e NBS127 (+ 9,3 ‰).

5 Risultati

5.1 Assetto idrogeologico

I dati utilizzati per l'elaborazione dell'assetto idrogeologico sono riportati in Allegato 2. La quota piezometrica varia da 0.43 m s.l.m (nel PS 33, a Sud di Portoscuso) a circa 135.00 m s.l.m (nel PSRC, a Nord di Portoscuso).

Dall'interpolazione eseguita utilizzando sia i dati dei pozzi filtrati nei depositi quaternari che dei pozzi filtrati nelle vulcaniti, si generava un'evidente discrepanza negli andamenti delle isopieze, risultato che conferma una generale suddivisione tra acquifero quaternario superficiale e acquifero vulcanico profondo. Questo non esclude un loro collegamento, seppur localizzato, a causa sia delle faglie presenti nell'intera area che delle fratture delle Unità vulcaniche, che permettono una comunicazione idraulica tra i diversi acquiferi.

Visto che, la maggioranza dei punti è filtrata nell'acquifero vulcanico, e data la necessità di conoscere l'andamento della falda sotterranea per verificare la contaminazione da solfati, sono stati presi in considerazione solo i dati relativi ai piezometri filtrati nella Successione vulcanica oligo-miocenica.

Sul rapporto tra la falda e le diverse Unità di tale Successione, possono essere effettuate alcune considerazioni.

Partendo dalle Unità vulcaniche più superficiali, sono presenti 4 piezometri che filtrano l'Unità Paringianu (PS 14, PS 20, PS 30, PS 31), e nonostante si arrivi fino a una profondità di 15 m, questi risultano sempre secchi. Pertanto, questa Unità, caratterizzata da vulcaniti massive di composizione riolitica, potrebbe costituire la base impermeabile dell'acquifero detritico quaternario. Da studi precedenti (Porru, 2015) la stessa Unità risulta acquifera, (nei punti PZP 22 e SW 26 non rilevati in questo studio), a causa di dislocamenti tettonici presenti nell'area in questione.

Segue l'Unità di Monte Ulmus, in cui la falda è stata intercettata da 4 piezometri a Sud di Portoscuso (PZP 09, PZP 11, PZP 12, PZP 13).

Anche l'Unità Comenditica, filtrata da 3 piezometri a sud (PZP 09, PZP 11, PZP 13), risulta acquifera.

L'Unità di Nuraxi è filtrata da ben 27 piezometri, e costituisce, per la maggior parte, l'acquifero vulcanico profondo di Portoscuso.

L'Unità Monte Crobu viene filtrata da 10 piezometri, anch'essa risulta acquifera, e, data la presenza di livelli argillificati al suo interno, può fungere da limite di permeabilità per la falda idrica superficiale, ospitata nei depositi quaternari.

Infine, sei punti (PS 34, PSRC, SG, LPZ04, PZV6, PCM), situati a NE di Portoscuso, arrivano a intersecare l'Unità di Seruci e Acqua Sa Canna.

Pertanto, tranne l'Unità di Paringianu, tutte le Unità vulcaniche intersecate dai piezometri in studio risultano acquifere.

Trattandosi di piezometri vicini, filtrati nella Successione vulcanica oligo-miocenica, anche se in differenti Unità, e non essendo presenti salti piezometrici tra le diverse misure raccolte durante la campagna piezometrica, è stato considerato un unico Complesso Idrogeologico delle vulcaniti, il cui andamento piezometrico è riportato in Figura 42.

La ricostruzione della superficie piezometrica è stata eseguita attraverso l'interpolazione spaziale dei dati con il software *Surfer 8*. Come algoritmo di interpolazione è stato utilizzato il "kriging", con variogramma lineare di default.

Superficie piezometrica delle vulcaniti

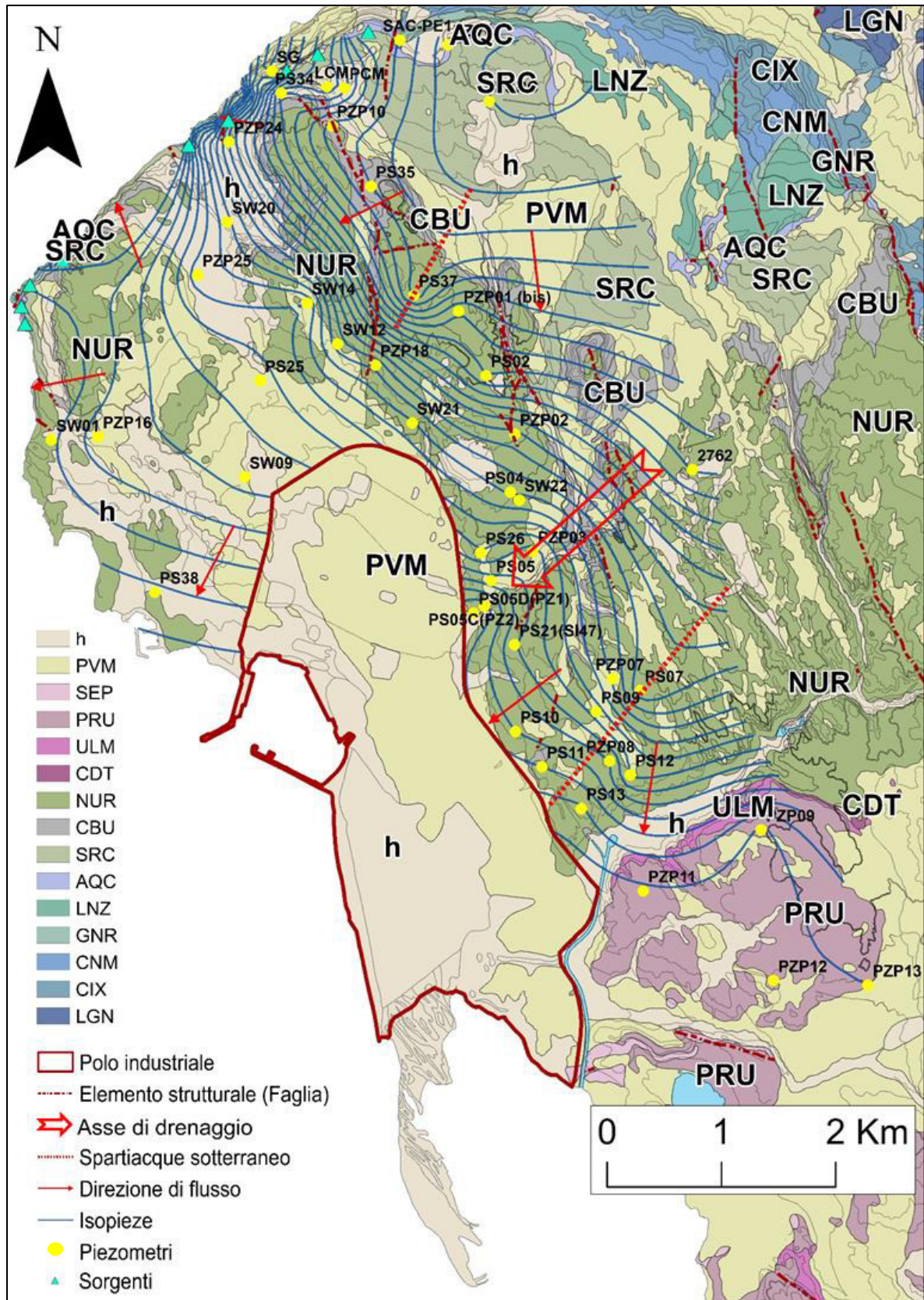


Figura 42. Carta piezometrica.

Al fine della rappresentazione grafica si è optato, vista l'ampiezza tra il valore minimo e quello massimo misurato di utilizzare, isopieze con equidistanza di 5 m.

Oltre i dati misurati sul campo, sono stati inseriti alcuni punti relativi a risorgive della falda, rilevati sulle coste a Nord di Portoscuso, tra il contatto dell'Unità di Seruci e Acqua Sa Canna, lungo tutto Capo Altano (Progetto Portoscuso, dati non pubblicati) che hanno permesso un'interpolazione dei dati più realistica.

Da Surfer, le isopieze sono state poi inserite su ArcGis, in cui sono state corrette manualmente alcune inesattezze e inserite le direzioni di flusso e gli spartiacque.

Da una prima elaborazione della carta, a NE del comune di Portoscuso (nella zona di Capo Altano, in corrispondenza del SW 05) è stata riscontrata un'anomalia nell'andamento piezometrico, presente anche nella carta piezometrica realizzata da ISPRA, 2009, (riportata come Allegato 3). Una spiegazione potrebbe essere data dal fatto che, a Nord del punto SW 05 e subito dopo il PZP 14, è presente una faglia che ha generato un riabbassamento della formazione Nuraxi, creando un piccolo graben, che poi è stato colmato dalle sabbie quaternarie (Allegato 3). È possibile che si sia generata una divisione dell'acquifero vulcanico, provocando "l'alto idrogeologico" fittizio visibile in carta.

In ogni caso, visto che le quote piezometriche del SW 05 e PZP 14, punti che generano l'anomalia, sembrerebbero filtrati in un acquifero diverso da quello in questione, non sono stati considerati, pertanto eliminati, dall'elaborazione della carta.

Dalle isopieze si deduce un andamento generale del flusso di falda da NE verso SO, da una quota massima di 135 m, il livello decresce verso il mare. In particolare, nel confine Nord del comune di Portoscuso si nota un andamento delle isopieze che va da E verso O.

La falda ha una morfologia a flusso radiale con filetti divergenti ed è individuabile un asse di drenaggio con direzione NE-SO nella parte centrale dell'area.

Sono stati rintracciati due principali spartiacque sotterranei (Figura 42), uno a N di Portoscuso e uno nella zona meridionale dello stesso, a ridosso del canale di Paringianu.

5.2 Caratterizzazione idrogeochimica

Per quanto riguarda i risultati dei dati idrogeochimici, raccolti durante la campagna piezometrica, riportati nell'Allegato 4. Il pH varia da un minimo di 5 (LPZ04, pozzo all'interno del Polo industriale) fino a 8 nel PZBC3, e presenta un valore medio di 7. La temperatura media delle acque si aggira intorno ai 20°, con un minimo di 14° e un massimo di 25°.

Per quanto riguarda la conducibilità, si nota che la maggior parte dei campioni presenta una conducibilità elevata, con un valore medio di 1933 $\mu\text{S}/\text{cm}$, un minimo di 651 $\mu\text{S}/\text{cm}$ nel PS 39, mentre nella maggior parte dei campioni supera i 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (limite di rilevabilità del conduttimetro utilizzato).

È da tenere in considerazione che questi dati sono stati misurati durante la campagna piezometrica senza prima spurgare il pozzo, ma dal confronto dai dati misurati durante la fase di campionamento non risultano grandi variazioni.

In Figura 43 è rappresentata la carta della conducibilità, in cui al crescere del valore corrisponde un graduale aumento delle dimensioni del cerchio, marcato anche da un colore diverso.

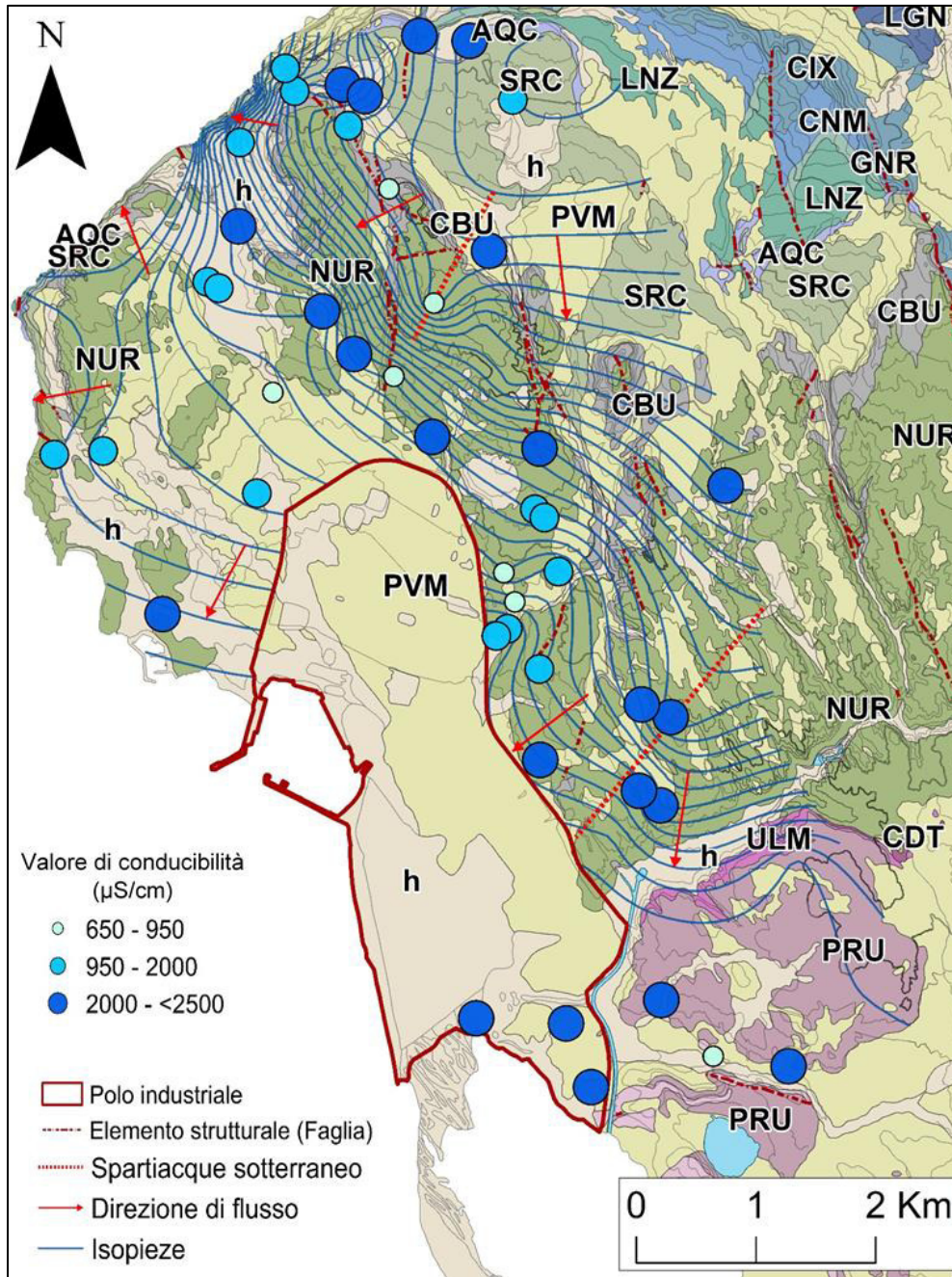


Figura 43. Carta della conducibilità (µS/cm).

5.3 Analisi isotopiche dell'acqua meteorica

Un dato importante per caratterizzare al meglio l'assetto idrogeologico è conoscere qual è la fonte di ricarica principale degli acquiferi. Questo fattore è stato analizzato a partire dalle analisi degli isotopi dell'idrogeno e dell'ossigeno, effettuate in ambito del Progetto Portoscuso (dati non ancora pubblicati). In Allegato 11 sono riportati i risultati di tali analisi. Dallo studio dei dati è possibile capire se l'acqua presente nei pozzi coincide con l'acqua meteorica. I valori $\delta^{18}\text{O}$ variano da un minimo di -0.6 (‰) nel PS 39, a un massimo di 1.5 (‰) nel SG 08, mentre il $\delta^2\text{H-H}_2\text{O}$ varia da un minimo -37 (‰) nel PS 30 a un massimo di 7.9 (‰) nel SG 08.

L'interpretazione dei risultati degli Isotopi ($\delta^{18}\text{O}$ - δD), è stata basata sullo studio di Giustini et al., 2016, in cui la variabilità spaziale del $\delta^{18}\text{O}$ viene messa in relazione con l'orografia italiana. In questo lavoro, sono state riformulate le linee locali di acqua meteorica (LMWL) dell'Italia settentrionale, meridionale e centrale e della Sicilia fornendo una nuova relazione delle variazioni isotopiche con l'elevazione. Questo è possibile perché, a parità di latitudine, esiste una correlazione inversa tra $\delta^{18}\text{O}$ e δD , e l'elevazione: il raffreddamento adiabatico dovuto all'aumento della massa d'aria umida provoca condensazione e perdita di umidità, per cui l'acqua arricchita in ^{18}O si condensa e precipita di più rispetto all'acqua arricchita nell'isotopo ^{16}O , in un processo di distillazione dipendente dalla temperatura. Per cui ad alte temperature e basse quote si avrà un arricchimento dell'isotopo pesante rispetto a quello leggero. Viceversa, ad alte quote e basse temperature avremmo un arricchimento in isotopi leggeri.

I gradienti isotopici sono descritti da linee di regressione locali specifiche (generalmente stimate in $\delta^{18}\text{O} = a + b * \text{di altitudine}$) ottenute dai dati disponibili per una determinata area; questi gradienti mostrano variazioni significative da un'area all'altra.

La relazione tra la composizione di $\delta^{18}\text{O}$ e δD di precipitazione, secondo il database creato, è mostrata in Figura 44.

In base ai dati forniti è stata riprodotta la retta meteorica descritta per le zone a Sud d'Italia, evidenziata in arancione in Figura 44.

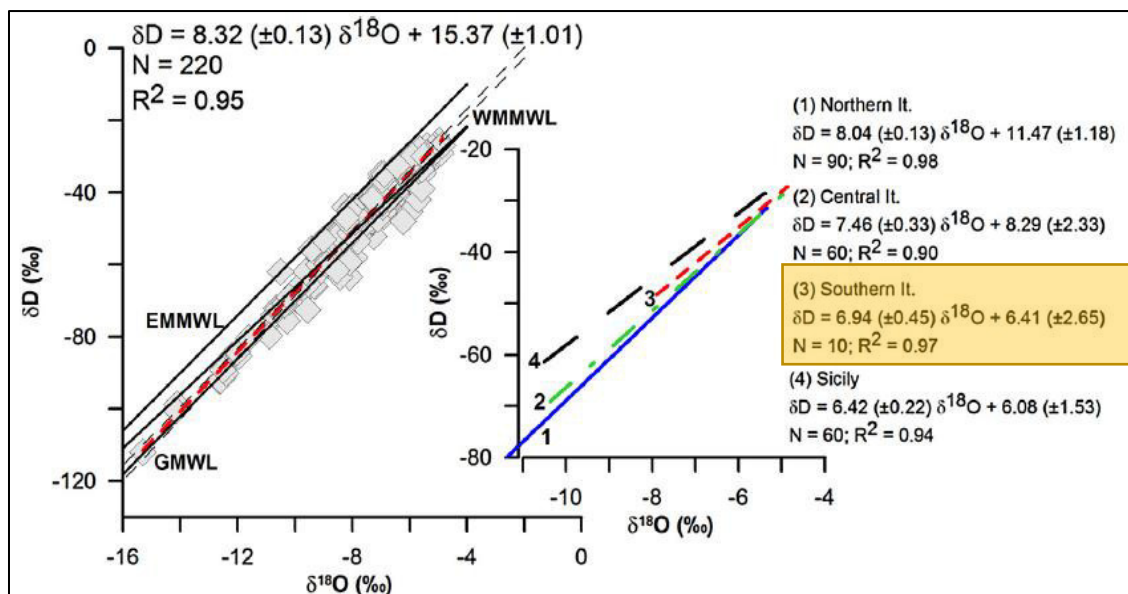


Figura 44. Diagramma delle precipitazioni in Italia.

Dalla Figura 45 si nota che la maggior parte dei campioni si distribuisce tra SIMWL (Southern Italy Meteoric Water Line) e la GMWL (Global Meteoric Water Line), mettendo in evidenza l'origine meteorica delle acque di ricarica. Tuttavia una parte dei campioni, si allinea lungo una retta di pendenza 5.5 passante anche per il valore (δ^2 , δ^{18}) dell'acqua di mare misurato da Mongelli et al., (2013) per le acque di mare della Sardegna settentrionale. Questo suggerisce la presenza di processi di salinizzazione dovuti a intrusione marina. Peraltro, i piezometri interessati sono tutti ubicati in prossimità della costa, nell'area lagunare.

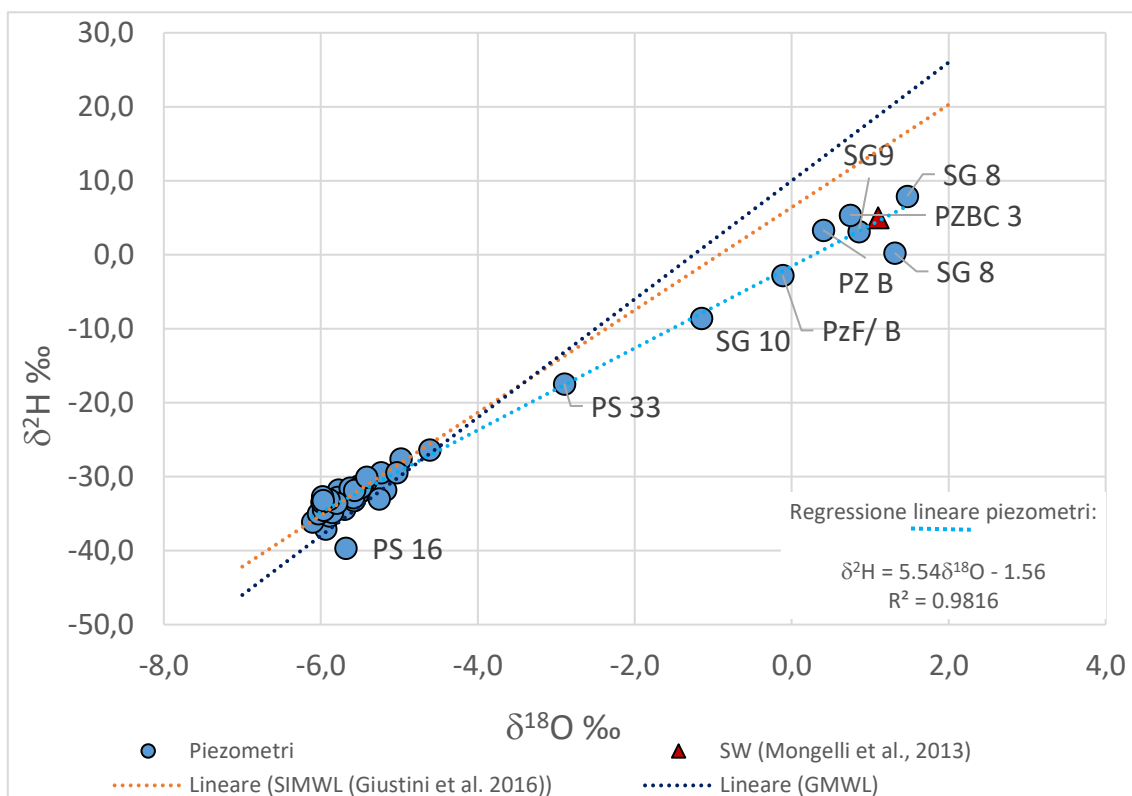


Figura 45. Rapporto tra la retta meteorica di riferimento per il Sud Italia, e la retta creata con i risultati delle analisi isotopiche dell'acqua piovana di Portoscuso.

5.4 Risultati analisi chimiche

5.4.1 Analisi chimiche campioni 2018

Le analisi dei 40 pozzi sono state svolte presso i laboratori CHELAB S.r.l., mentre, i campioni LPZ04, LCM, PCM, PZV6, SG, SAC-PE1, sono stati analizzati personalmente presso il dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche dell'Università di Cagliari.

In Allegato 5 sono riportate le tecniche analitiche utilizzate per la determinazione di ciascuna specie chimica analizzata. Molte di esse sono state, infatti, determinate con più tecniche in modo da permettere un controllo della qualità analitica ottimale. Nei risultati sono stati inseriti i valori calcolati con la tecnica caratterizzata da una precisione e un'accuratezza migliore. Quando i diversi metodi, a parità di bontà analitica, hanno dato un valore simile, è stata effettuata una media.

5.4.2 Qualità analitica

La precisione e l'accuratezza per la maggior parte degli elementi, è stata minore o uguale al 10%. I risultati per le analisi degli elementi maggiori determinati al ICP-OES sono riportati in Allegato 6 e quelli relativi agli elementi minori determinati al ICP-MS sono stati riportati in Allegato 7.

Le analisi sono state precise per quasi tutti gli elementi, ma non accurate per B, Al, Ba, Te, Pb, U. Questo è causato da varie interferenze (descritte nella parte di materiali e metodi) che sottostimano o sovrastimano il valore reale del parametro. Per questo

motivo, alcuni elementi sono stati analizzati anche attraverso l'ICP-OES (vedi Allegato 5). Negli elementi con una scarsa accuratezza sono stati presi in considerazione le analisi fatte con quest'ultimo metodo.

La qualità analitica per gli elementi maggiori è stata valutata anche attraverso il bilancio ionico (Tabella 5). Il bilancio ionico, o delle cariche, si basa sullo scostamento % dall'uguaglianza delle concentrazioni di anioni e cationi e viene calcolato fra la differenza delle concentrazioni di cationi ed anioni, espresse in meq/L.

Per verificare l'esattezza delle analisi, il bilancio ionico deve essere rispettato, cioè il rapporto tra cationi e anioni deve essere all'incirca pari a uno, con uno scarto inferiore al 10%. Se invece i valori fossero sensibilmente diversi, significa che uno ione presente in quantità importante non è stato ricercato, oppure che c'è stato un errore nelle analisi.

Il bilancio ionico è stato calcolato come:
$$\frac{\Sigma \text{ CATIONI} - \Sigma \text{ ANIONI}}{0.5 * (\Sigma \text{ CATIONI} + \Sigma \text{ ANIONI})} * 100$$

Nonostante l'accuratezza per alcuni campioni sia maggiore al 10%, il bilancio ionico ha dimostrato una buona qualità analitica.

Tabella 5. Bilancio ionico

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

5.4.3 Chimismo delle acque 2018

Nella Tabella 6 sono riportati i parametri chimico-fisici misurati durante l'attività di campionamento. I dati di Eh sono stati corretti per il valore della soluzione di Zobell (Nordstrom, 1977). La temperatura varia da un minimo di 12°C a un massimo di 21 °C, con un valore medio di 17°C. L'Eh ha una variazione da 0.19 V a 0.4 V, con un valore medio di 0,2 V. Il pH presenta un minimo di 5.4 e un massimo di 8.14, con un valore medio di 7. L'ossigeno disciolto presenta una variazione elevata che va da 0.9 mg/l fino ad arrivare a 8 mg/l, con un valore medio di mg/l. L'alcalinità ha un minimo di 62 mg/l nel LPZ04 e un valore massimo di 300 mg/l nel SAC-PE1, con un valore medio di 175 mg/l.

In Tabella 7 sono riportati i valori delle concentrazioni degli elementi maggiori, ottenuti dalle analisi precedentemente descritte, in riferimento ai limiti legislativi previsti: D.lgs 152/2006, relativo alle concentrazioni di soglia di contaminazione, e i limiti di previsti dal D.lgs 31/01, per le acque destinate al consumo umano. I valori che superano i limiti delle acque sotterranee sono stati evidenziati in rosso, mentre, sono stati evidenziati in blu i valori che superano i limiti di potabilità.

Tabella 6. Parametri chimico-fisici.

	T°	Eh	Cond.	pH	O ₂	HCO ₃
	C°	V	µS/cm		mg/l	mg/l
SAC-PE1	17	0.19	6946	6.7	1	300
PZV6	19	0.19	4800	6.8	0.9	233
LCM	14	0.2	4457	8.1	8	220
LPZ4	21	0.2	4350	5.4	0.9	62
PCM	20	0.4	3237	6.8	2	133
PSRC	14	0.2	1916	7.5	8	158
SG	12	0.2	1493	7.8	8	116
VAL.MEDIO	17	0.2	3886	7	4	175
DEV.ST	3	0.1	1861	1	4	81

Dalla Tabella 7 si nota come tutti i campioni presentino in generale elevate concentrazioni di solfato, con il superamento dei limiti legislativi nel SAC-PE1, LCM, LPZ04. Tutti i campioni superano il limite di potabilità per Cl e Na (tranne SG che presenta un valore di Na inferiore al limite). Sono presenti concentrazioni al di sopra del limite anche di F nel SAC-PE1 e nel LPZ04, e vi è anche un superamento del limite dei nitrati nel PSRC. Questa elevata concentrazione dei nitrati nel PSRC è probabilmente dovuta alle attività di pascolo sparse nei dintorni del pozzo minerario. Essendo la falda a 5 m sotto il p.c. è probabile che questa risenta delle attività di allevamento soprastanti.

Tabella 7. Concentrazione elementi maggiori in mg/l.

	LCM	SAC-PE1	PCM	SG	LPZ4	PZV6	PSRC	VAL. MEDIO	DEV. ST.	D-LGS 152/06	D-LGS 31/01
	mg/l										
Ca	250	540	139	54	376	419	90	267	184		
Mg	176	220	52	35	126	188	37	119	78		
Na	634	1473	296	181	625	578	221	573	442		200
K	31	136	13	10	62	28	10	41	46		
Cl	780	1230	600	278	710	1760	345	814	522		250
Br	13	16	7	1	17	14	2	10	7		
F	0,5	2	0,2	0,3	4	0,2	0,1	1	2		1,5
SO ₄	1230	3470	205	109	1600	210	135	994	1246	250	250
NO ₃	<0.2	12	5	14	23	15	110	30	40		50
HCO ₃	240	276	137	106	66	206	154	169	75		

Le concentrazioni dei minori sono state inserite come Allegato 8. In Tabella 8 è riportato il range di variazione degli stessi. Dall'analisi dei dati si notano diversi superamenti legislativi tra i quali il più evidente risulta il Mn con una concentrazione di 2750 µg/l nel SAC-PE1, e di 14000 µg/l nel LPZ04, a fronte di una CSC di 50 µg/l. Gli stessi campioni presentano un superamento del limite legislativo anche per lo Zn, presente con una concentrazione rispettivamente di 7849 µg/l, e di 6700 µg/l a fronte di un limite di 3000 µg/l. Nel pozzo LPZ4, sono inoltre presenti superamenti nelle concentrazioni di Be (16 µg/l a fronte di una CSC di 4 µg/l) e di Cd, con un concentrazione di 28000 µg/l a

fronte di una CSC di 5 µg/l. Quest'ultimo elemento presenta concentrazioni al di sopra del limite anche nei campioni SAC-PE1 (30 µg/l), LCM (7 µg/l) e PCM (7 µg/l).

Tabella 8. Range di variazione degli elementi minori.

	Min.	Max.	MEDIA	DEV.ST.
	µg/l			
Si	3250	30500	17550	10071
Li	6	150	51	60
B	<DL	400	271	148
Al	<DL	770	165	338
Fe	<DL	50	40	14
Mn	<DL	14000	3362	6063
Ni	1	255	39	95
Zn	20	7849	2114	3541
Ba	22	236	70	75
Pb	1	8	4	2

5.4.4 Analisi chimiche delle acque piovane

Le concentrazioni degli elementi maggiori, ricavate dalle analisi chimiche delle acque, sono riportate in Tabella 9, mentre i minori sono riportati in Allegato 10.

Il pH risulta all'incirca pari a 7 in tutti i campioni. La conducibilità varia da un minimo di 60 µS/cm nel FU2 a un massimo di 290 µS/cm nel P3. Soffermandoci sulla concentrazione dei solfati si nota un minimo di 4 mg/l, a un massimo di 14 mg/l nel P2.

Vista la bassa concentrazione e le piccole quantità di solfato precipitato, le analisi isotopiche sono state eseguite solo nel P2 e nel P3.

Dall'analisi della composizione chimica, le piogge dell'area di Portoscuso, risultano influenzate dall'attività antropica. In particolare sono presenti alte concentrazioni in NO₃, SO₄, e sono caratterizzate da una conducibilità mediamente elevata.

Tabella 9. Concentrazione dei cationi maggiori nelle acque piovane.

Sample	Ca	K	Mg	Na
	mg/l			
P2	10	2	5	36
P3	5.1	1	3	21
P11	6.8	1.5	4	32
FU1	0.88	1	2	14
FU2	0.64	0.4	1	6

Tabella 10. Concentrazione degli anioni principali nelle acque piovane di Portoscuso con valori di pH e conducibilità.

	pH	Cond.	Cl	HCO₃	SO₄	F	Br	NO₃	NO₂	PO₄	Si
Sample		µS/cm	mg/l								
P2	6.98	290	72.71	18	14	0.25	0.27	6.38	<0.1	<0.1	0.25
P3	6.85	170	40.55	13	8	0.08	0.19	2.86	0.72	1.64	0.14
P11	7.04	210	61.18	20	13.30	0.16	0.35	3.53	<0.1	<0.1	0.11
FU1	—	160	27.5	<10	4	0.10	<0.1	2.39	<0.1	<0.1	—
FU2	—	60	10.7	<10	2.24	0.08	<0.1	2.22	<0.1	<0.1	—

L'influenza antropica è anche dimostrata dall'alta concentrazione di metalli quali Zn, Pb, Mn che raggiungono concentrazioni fino a rispettivamente 1100 µg/l per lo Zn, 7 µg/l per il Pb e 5.5 µg/l (Progetto Portoscuso, dati non pubblicati).

5.4.5 Analisi chimiche campioni 2015

Di seguito sono riportati, sinteticamente, i dati ottenuti dalle analisi chimiche effettuate nei campioni raccolti nella primavera 2015, nell'ambito della tesi triennale, su cui sono state eseguite le analisi degli isotopi di zolfo e ossigeno.

Anche in questo caso la bontà analitica è risultata di buona qualità con una accuratezza e una precisione al di sotto del 10% per la maggior parte dei campioni. Il bilancio ionico, è stato rispettato in quanto i valori sono risultati tutti $\leq \pm 2\%$.

Nella Tabella 11 sono riportati i parametri chimico-fisici misurati durante l'attività di campionamento. I dati di Eh sono stati corretti per il valore della soluzione di Zobell (Nordstrom, 1977). Dalla Tabella 11 si nota che la temperatura varia da un minimo di 16° a un massimo di 29°.

L'Eh varia da un minimo di -109 mV nel SG 09 fino ad arrivare a un massimo di 376 nel PZP02. La conducibilità ha un range che va da 731 µS/cm nel PZP18, a 59400 µS/cm nel SG 09. Il pH si mantiene pressoché costante con tendenze leggermente acide (con un minore di 5.7 nel PZP 02). L'O2 ha un range che va da 0.3 mg/l nel SW 26, a 10 mg/l nel PZP10.

Tabella 11. Parametri chimico-fisici misurati durante il campionamento del 2015.

Well	pH	Eh mv	T °C	Cond. µS/cm	O2 mg/l
PS04	5.7	335	21.4	1860	2.81
PS10	6.1	342	22.1	5700	4.37
PS15	6.7	307	26.8	3080	3.72
PS21	6.3	345	25.3	1740	5.00
PS30	6.9	362	28.3	2200	4.00
PS34	5.9	368	21.3	1650	8.00
PZBC1	7.1	223	16.6	4940	4.00
PZBC2	7.7	240	19.3	2000	3.00
PZFB	7.6	-206	20.4	54100	2.00
PZP02	5.7	376	22.2	3120	4.83
PZP08	6.4	181	20.4	5180	2.57
PZP10	6.7	319	23.3	2020	10.90
PZP11	7.5	289	27.2	2370	4.70
PZP12	7	126	22.0	18700	4.34
PZP18	6.4	340	22.3	731	10.10
PZP24	6.3	359	21.4	2320	6.44
SG09	7.6	-109	18.7	59400	2.00
SW15	7.3	125	22.8	1410	2.59
SW24	6.9	348	20.0	8890	4.50
SW26	6.6	186	23.2	11600	0.30
VAL.MEDIO	7	243	22	9651	4
DEV.ST	1	159	3	16693	3

In Allegato 9 sono riportate le concentrazioni degli elementi minori. In Tabella 13 è riportato il range di variazione degli stessi. Si notano elevate concentrazioni in Mn (con una concentrazione massima nel SG 09 di 2900 µg/l a fronte di una CSC di 50 µg/l), Fe (con una concentrazione massima nel SG 09 di 2540 µg/l a fronte di una CSC di 200 µg/l) B (con una concentrazione massima nel SG 09 di 6070 µg/l a fronte di una CSC di 1000 µg/l) e Be (con una concentrazione massima nel PS10 di 14 µg/l a fronte di una CSC di 4 µg/l).

Tabella 12. Concentrazioni degli elementi maggiori nei campioni del 2015, in riferimento ai limiti legislativi.

Well	Ca	Mg	Na	K	Cl	SO ₄	HCO ₃
mg/l							
PS04	78	47	228	6	269	471	75
PS10	115	125	994	10	1600	561	142
PS15	134	81	363.6	16	773	290	204
PS 21	42	31	262	8	375	219	101
PS30	79	53	285	11	471	163	305
PS34	21	267	248	15	423	117	65
PZBC1	102	125	780	14	1275	383	411
PZBC2	116	56	244	6	474	238	244
PZFB	458	1200	12451	298	20350	2600	520
PZP02	68	69	440	9	872	195	61
PZP08	136	131	840	7	1333	631	233
PZP10	33	30	339	8	348	416	62
PZP11	68	33	330	11	560	90	252
PZP12	698	531	2565	56	6051	849	466
PZP18	17	89	105	5	137	41	112
PZP24	67	43	316	11	591	218	65
SG9	615	753	14862	207	22759	2531	881
SW15	136	39	63	3	99	409	188
SW24	373	259	1003	37	2532	604	314
SW26	340	266	1560	37	3488	568	460
D-LGS 152/06						250	
D-LGS 31/01			200		250	250	
VAL.MEDIO	177	195	1914	39	3239	578	258
DEV.ST	199	302	4078	76	6434	711	208

Tabella 13. Range di variazione degli elementi minori nelle acque del 2015. (DL=Limite di rilevabilità).

	Al	Ba	B	Cd	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
µg/l									
MIN.	<DL	<DL	34	<DL	<DL	<DL	<DL	0,9	3
MAX.	78	144	6070	3	2540	2900	16	2	70
MEDIA	25	94	628	1	367	509	6	1	36
DV.ST.	30	31	1419	1	744	839	4	1	40

5.5 Interpretazione dei risultati

5.5.1 Classificazione acque 2018

Dalle analisi chimiche si nota subito come le acque siano caratterizzate da elevati tenori di Na, Cl, SO₄, Mn, con concentrazioni che superano notevolmente i limiti previsti dalla normativa, vedi Tabella 7 e Allegato 8.

Una visione di insieme della geochimica delle acque, campionate nel 2018, è osservabile dal diagramma di Piper, (Piper, 1953), Figura 46, creato utilizzando il software *Diagrammes 6.0*. Il diagramma è costituito da un rombo al di sotto del quale sono presenti due triangoli, uno per i cationi e l'altro per gli anioni. Grazie ad esso è possibile risalire velocemente alle caratteristiche geochimiche più significative.

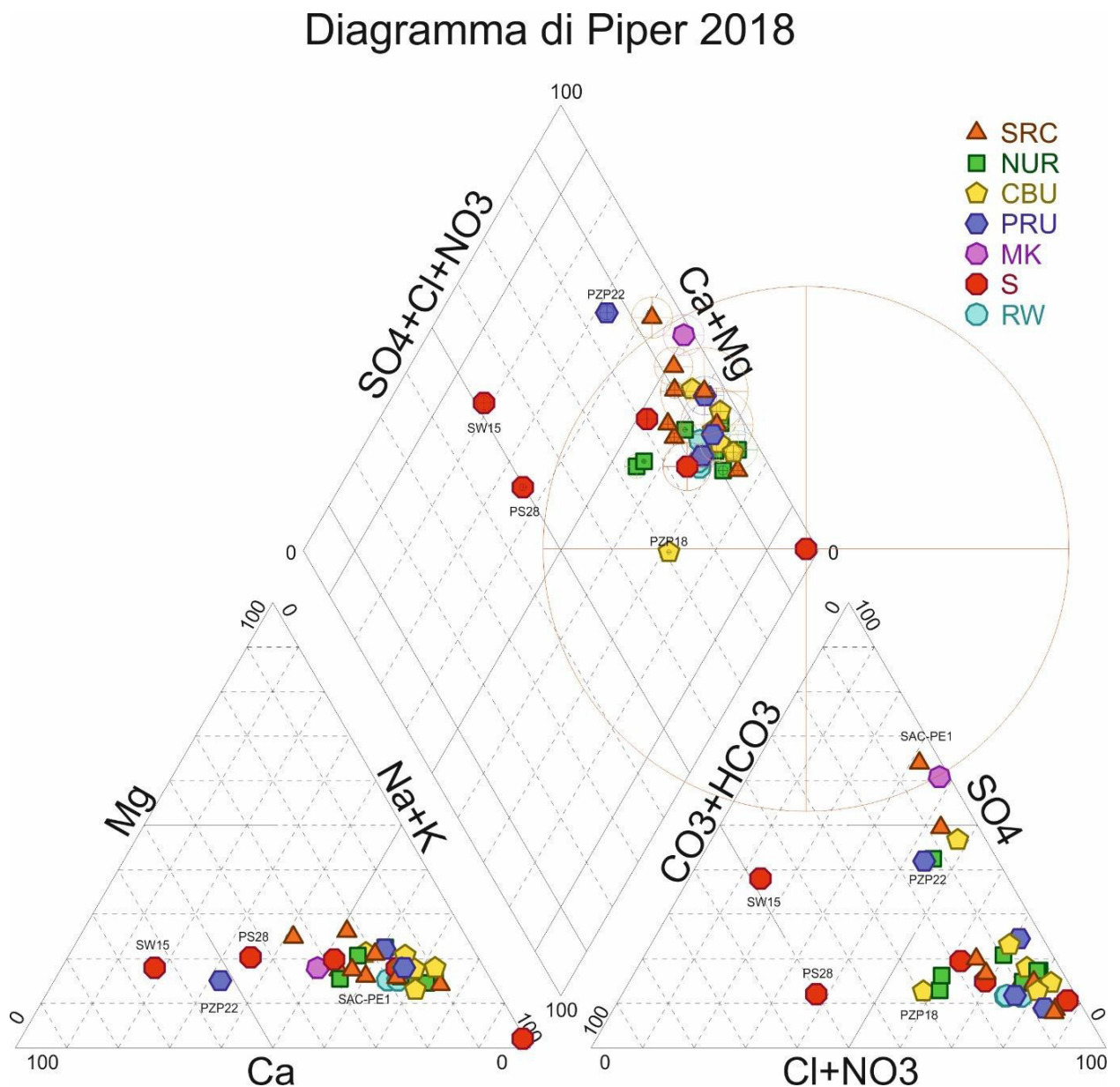


Figura 46. Diagramma di Piper 2018. In leggenda: SER= Unità Seruci, NUR= Unità Nuraxi, CBU= Unità Monte Crobu, PRU= Unità Paringianu, MK=Pozzo Marker(LPZ4), S= Sabbie, RW= Rain Water. I cerchi rappresentati nel diagramma a diamante sono proporzionali ai solidi totali disciolti secondo la relazione $d=0,5 \cdot TDS$

Il diagramma è stato costruito utilizzando le concentrazioni dei cationi e anioni maggiori presenti nelle acque di 32 campioni, di cui fanno parte i sette campioni analizzati personalmente (di cui si è precedentemente discusso), i 3 campioni delle acque meteoriche, e 22 campioni le cui analisi chimiche sono state effettuate presso i laboratori CHELAB Srl.

In Allegato 12 sono riportati i dati completi dei campioni utilizzati. In particolare, le analisi CHELAB sono caratterizzate da una qualità analitica media, in accordo con quanto affermato da ISPRA, 2017, sono stati presi in considerazione i campioni con una qualità analitica compresa entro il 20 %.

I campioni sono stati suddivisi in 6 gruppi in base alla litologia dell'acquifero di provenienza:

- 1) Verde -> Unità Nuraxi
- 2) Arancione -> Unità Seruci
- 3) Giallo -> Unità Monte Crobu
- 4) Viola -> Paringianu
- 5) Rosso-> Sabbie

Nel diagramma sono riportati, inoltre, in fucsia il pozzo marker (LPZ4) localizzato all'interno del Polo industriale di Portovesme, e in azzurro i campioni relativi alle acque di pioggia (P2, P3 e P11). Nel diagramma per ogni campione è stato assegnato il livello di TDS (Total Dissolved Solid), la cui grandezza è visibile attraverso il cerchio, maggiore è il raggio del cerchio maggiore è il TDS e quindi la salinità.

Il grafico mostra che il chimismo delle acque circolanti nell'acquifero quaternario (le cui acque sono riportate in rosso) varia da bicarbonato calciche, per i termini meno salini (PS 28, punto esemplificativo del chimismo dell'acquifero quaternario) a cloruro-sodico all'aumentare della salinità. In particolare si nota che il campione PZBC3 presenta una salinità simile a quella dell'acqua di mare. Questo campione è stato prelevato in prossimità della costa in un'area lagunare. Le acque delle vulcaniti presentano un chimismo più vario. I campioni che si discostano dal gruppo principale sono il PZP 22, il PZP 18, il PZV6. I campioni che presentano una componente solfatica maggiore sono il SAC-PE1, pozzo proveniente dalla discarica di Acqua Sa Canna, LPZ04, il pozzo marker industriale, LCM, laghetto all'interno della cava di Cann'e Menda, PS 05 e il PZP 10. Le acque del gruppo arancione (Unità di Seruci), sono caratterizzate da un rapporto Ca/Mg prossimo a 1, la componente anionica è prevalentemente a cloruri con HCO_3 e SO_4 bilanciati. In generale la componente cationica risulta maggiormente omogenea rispetto alla componente anionica che varia a seconda delle diverse concentrazioni di solfato.

In generale le acque dell'acquifero sabbioso hanno una componente bicarbonato calcica maggiore rispetto alle acque dell'acquifero vulcanico, ed evolvono verso una componente maggiormente salina. Questa caratteristica è tipica delle acque poco evolute.

Per analizzare in maniera più approfondita l'interazione tra le diverse specie, sono stati creati diagrammi binari (tramite *Diagrammes*).

Il primo diagramma binario analizzato è quello che correla Na e Cl. In Figura 47 è stato tagliato il PZBC3 perché aveva un rapporto Na-Cl troppo alto e non permetteva una visione nitida dei restanti punti, la sua posizione è visibile nel riquadro in basso del

diagramma e risulta in linea con il rapporto 1:1 tra i due componenti. Si nota come la maggior parte dei campioni si dispone lungo la retta dell'acqua di mare, per cui risultano correlati positivamente alla salinità. Le acque che si discostano maggiormente da questo andamento sono: LCM, LPZ4, SAC-PE1, tutti punti caratterizzati da un impatto antropico. Questi punti si dispongono al di sopra dell'acqua di mare, e risultano impoveriti in Cl rispetto all'Na, mentre in particolare, LCM e LPZ4, sono leggermente impoveriti in Cl. Un altro gruppo di punti si dispone invece al di sopra della retta dell'acqua di mare: PZV6, SW 26, SW 02, presentando un arricchimento in Cl rispetto a Na.

Nel Figura 48 è riportato il rapporto tra HCO_3 e Ca. I campioni si dispongono tutti al di sopra della retta dell'acqua di mare, (tranne il pozzo marker che si colloca al di sotto della stessa). Alcuni dei campioni presentano un rapporto Ca- HCO_3 di 1:2, che potrebbe evidenziare un possibile equilibrio con la calcite (si veda § 5.5.3). Da questi si distaccano il PZV6 e SAC-PE1, pozzi della discarica di Acqua Sa Cana. I punti PS 28, PZP10, SW 15, PZBC1, PZBC3 presentano un rapporto 1:1. In particolare il pozzo PZBC3 si discosta notevolmente dagli altri punti, per l'elevata concentrazione di bicarbonato rispetto al calcio.

Nel Figura 49 è riportato il rapporto tra SO_4 e Ca, tutti i punti si dispongono al di sotto della retta dell'acqua di mare. Fa eccezione il PZP 10 e il PZBC3. La maggior parte dei campioni presenta un rapporto SO_4/Ca 1:1. La componente solfatica cresce di pari passo con il Ca per quasi tutte le acque analizzate. Da questo andamento si discostano i punti SW 26, SW 02, e PZV6, in cui la componente solfatica sembra essere controllata. Alcuni punti (PS 10, PZP 08, PZ 3, LCM, LPZ4, SAC-PE1), collocati tra la retta di diluizione marina e la bisettrice 1:1, presentano un arricchimento in SO_4 rispetto al Ca. Quest'ultimo, dati i punti che accomuna, sembrerebbe un trend industriale che evolve verso il SAC-PE1.

Il rapporto tra Cl e SO_4 è riportato in Figura 50. In generale si nota come le concentrazioni del solfato siano correlate alle concentrazioni di cloro. La maggior parte dei campioni è disposta lungo la retta di diluizione dell'acqua di mare. Due campioni (PZP 22, PZP 10) presentano un rapporto 1:1 tra i due componenti. I campioni LCM, LPZ4, SAC-PE1, presentano una concentrazione più elevata di SO_4 rispetto al Cl. Il punto SW 15 si dispone al di sopra della retta di diluizione marina. Al di sotto della stessa troviamo PZV6, SW 26, e SW 02, che quindi presentano più cloro che solfati. Un gruppo a sé, costituito da PZ3, PZP 08, PZBC1 presenta più cloro che solfato rispetto ai restanti punti.

In Figura 51 è esposto il rapporto tra la concentrazione di solfati e il TDS. Gli andamenti sono analoghi a quelli evidenziati per il diagramma Cl- SO_4 , mostrando quindi che in generale il TDS cresce con il Cl. La maggior parte delle acque segue la retta di diluizione dell'acqua di mare. Si discostano da questo andamento, risultando leggermente al di sotto della retta, il PZP 10, PZP 22, PZP 08, PZ3. Oltre questi, si discostano maggiormente dalla retta, collocandosi al di sopra, i punti: LCM, LPZ4, SAC-PE1, i quali presentano concentrazioni di SO_4 che crescono con l'aumento del TDS. Alcuni campioni si dispongono al di sotto della retta dell'acqua di mare: PZV6, SW 26, SW 02

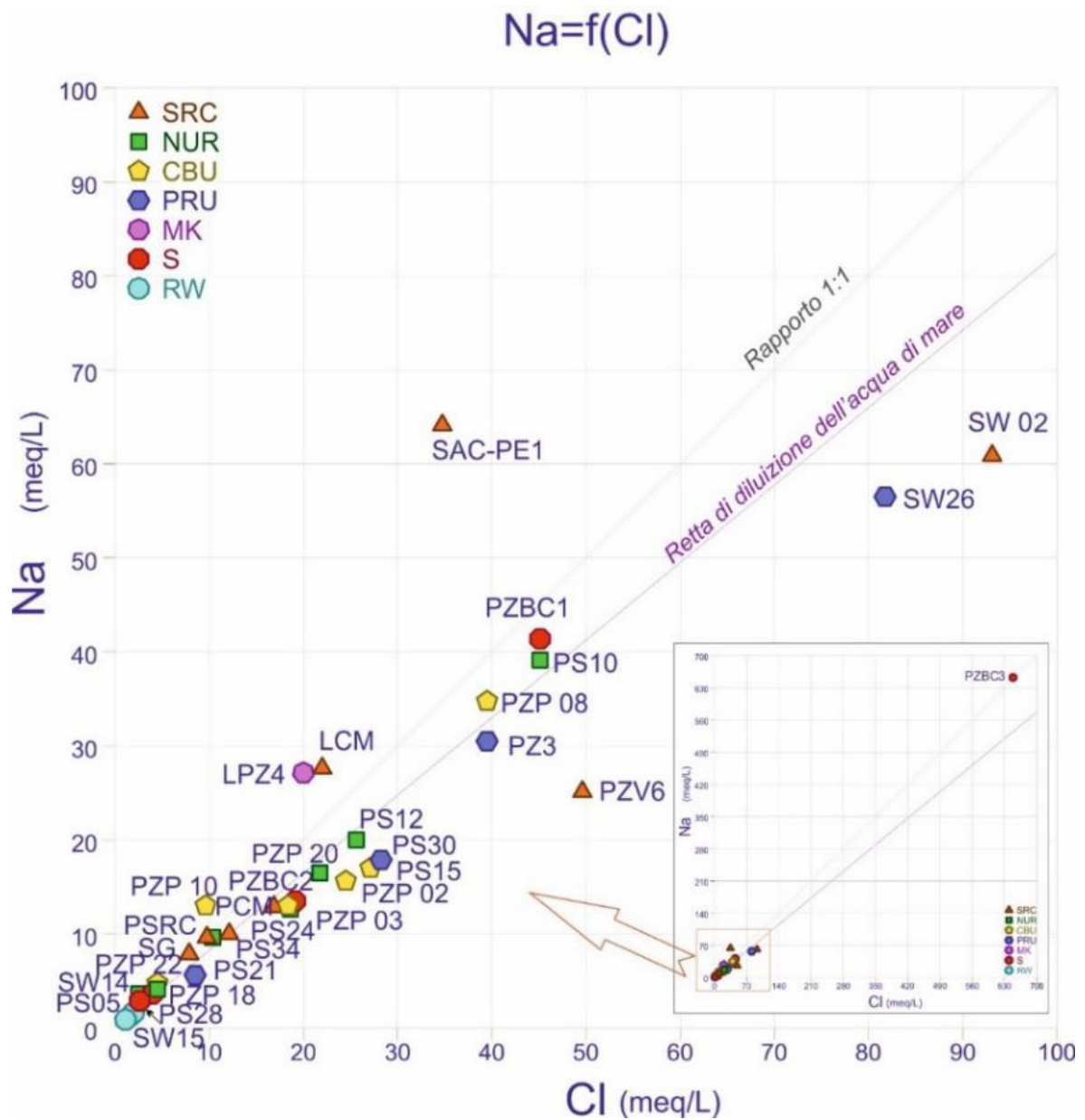


Figura 47. Cl vs Na. In legenda: SER= Unità Seruci, NUR= Unità Nuraxi, CBU= Unità Monte Crobu, PRU= Unità Paringianu, MK=Pozzo Marker(LPZ4), S= Sabbie, RW= Rain Water.

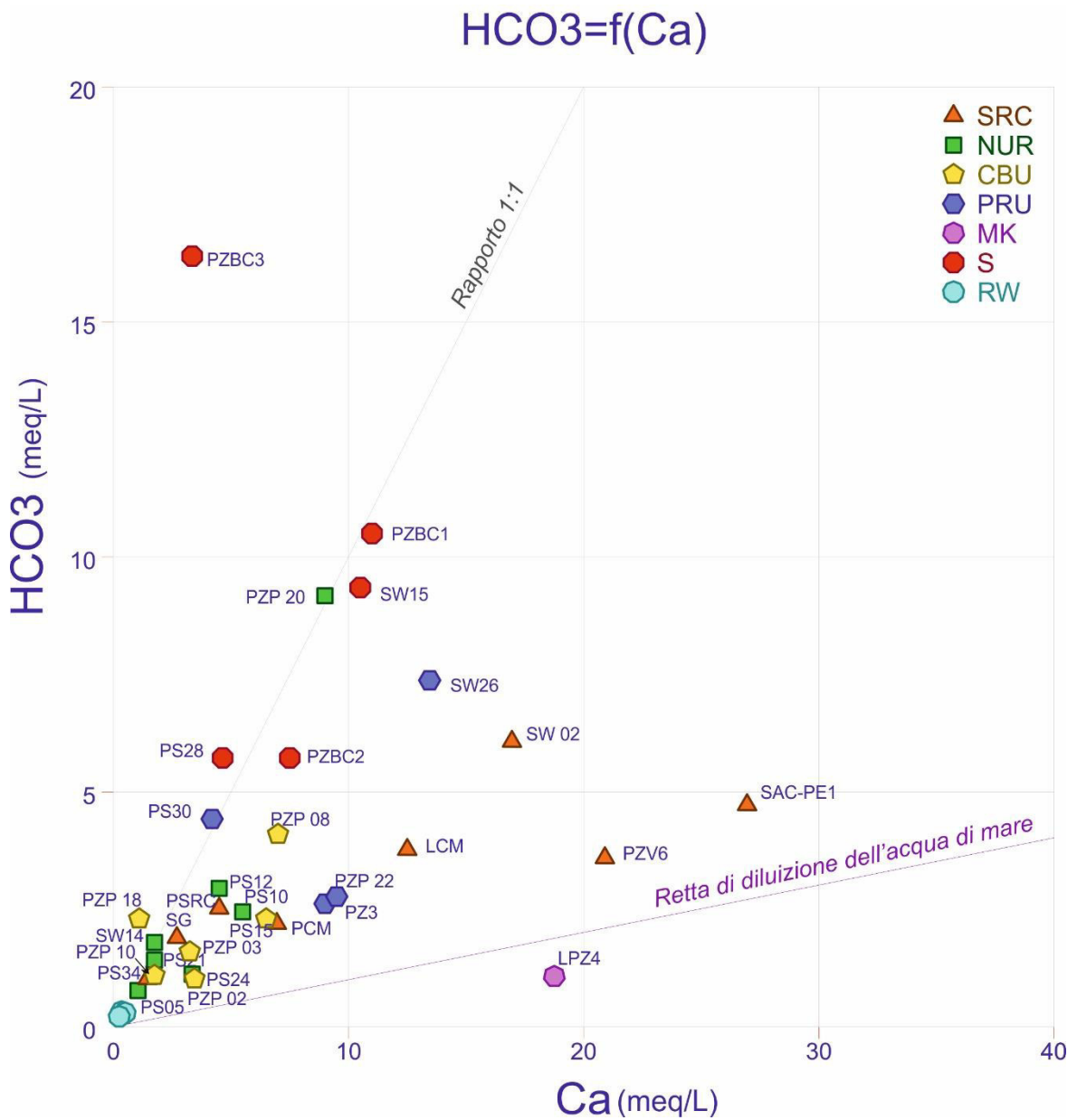
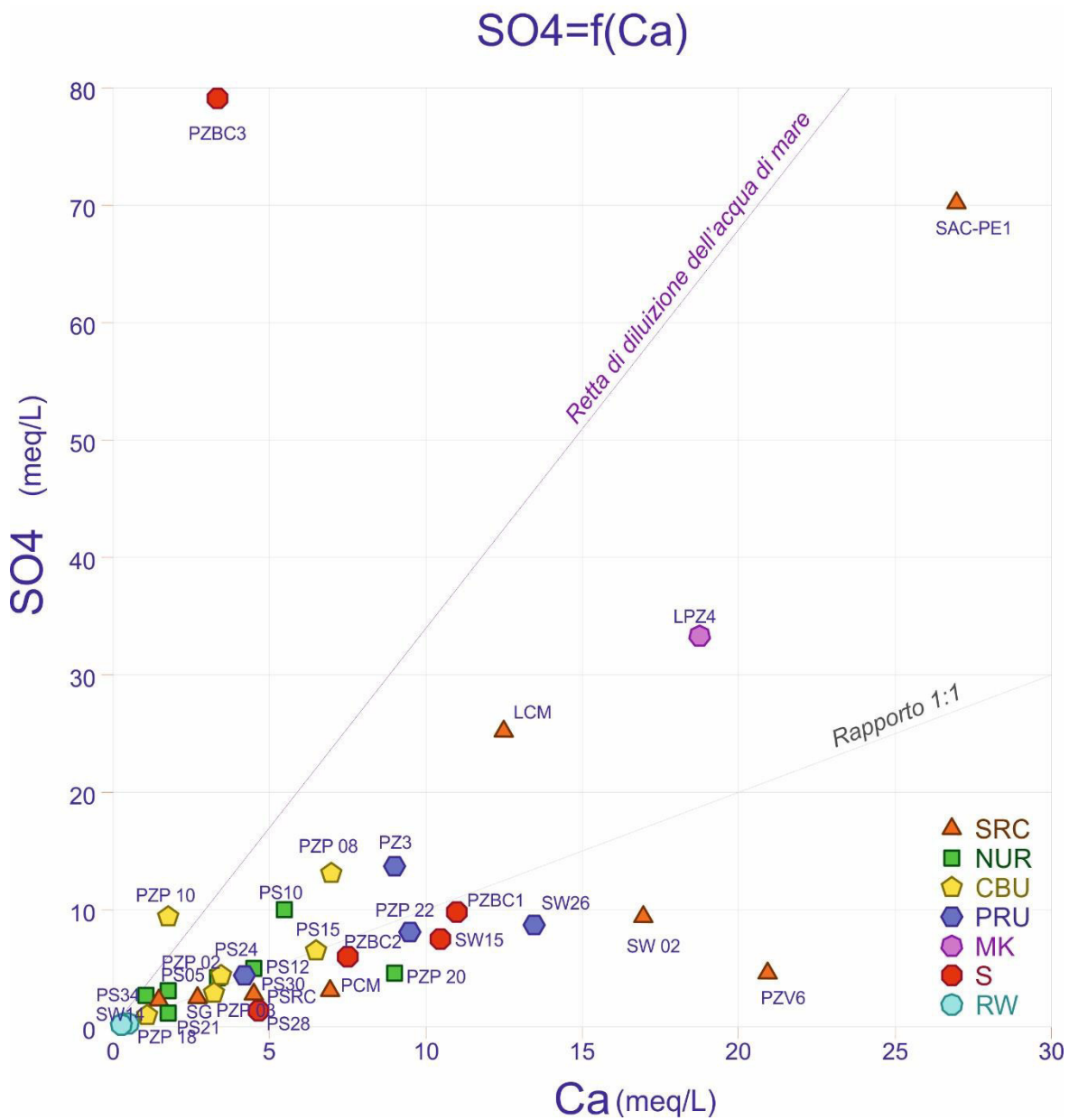


Figura 48. HCO₃ vs Ca. In legenda: SER= Unità Seruci, NUR= Unità Nuraxi, CBU= Unità Monte Crobu, PRU= Unità Paringianu, MK=Pozzo Marker(LPZ4), S= Sabbie, RW= Rain Water.



SO₄=f(Cl)

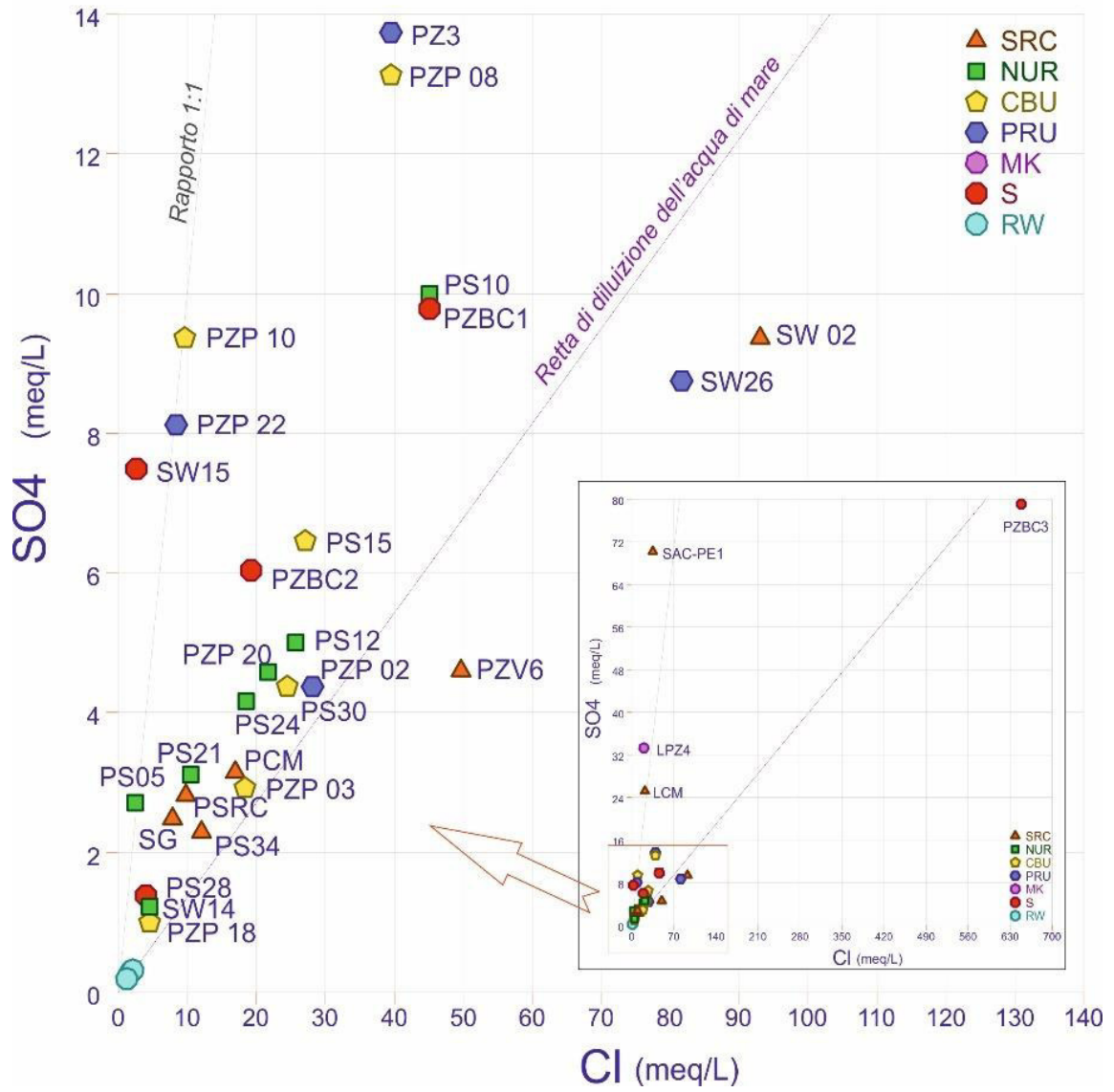


Figura 50. SO₄ vs Cl. In legenda: SER= Unità Seruci, NUR= Unità Nuraxi, CBU= Unità Monte Crobu, PRU= Unità Paringianu, MK= Pozzo Marker(LPZ4), S= Sabbie, RW= Rain Water.

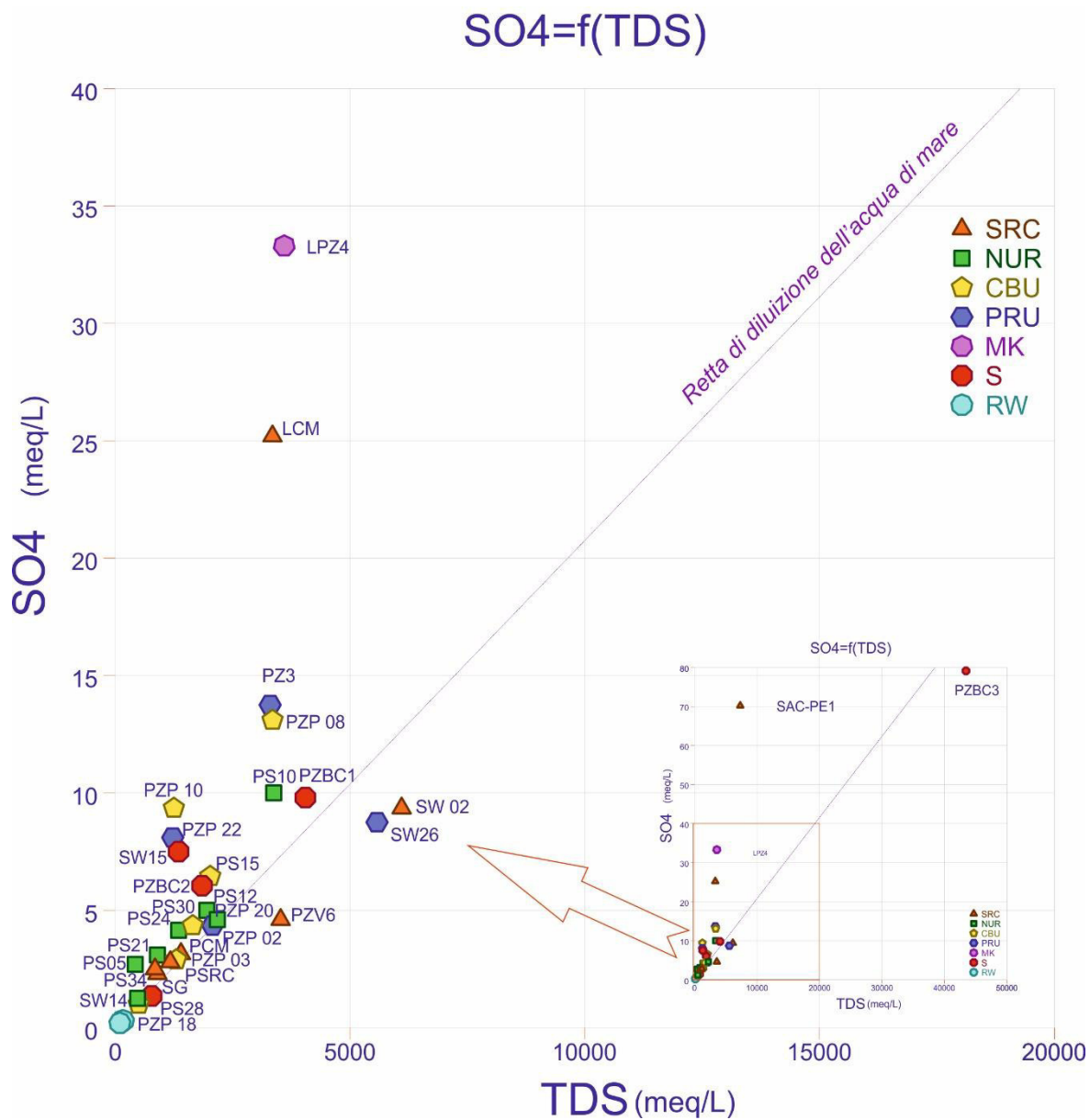


Figura 51. SO4 vs TDS. In leggenda: SER= Unità Seruci, NUR= Unità Nuraxi, CBU= Unità Monte Crobu, PRU= Unità Paringianu, MK=Pozzo Marker(LPZ4), S= Sabbie, RW= Rain Water.

5.5.2 Classificazione acque 2015

La stessa procedura di interpretazione è stata svolta anche per le acque del 2015 su cui sono state effettuate le analisi degli isotopi dello zolfo.

Il diagramma di Piper per le acque del 2015 è riportato in Figura 52. I dati utilizzati per la costruzione sono riportati in Allegato 13. I dati 2015 e 2018 delle acque campionate in entrambe le campagne sono stati confrontati in Figura 53. Dalla figura è possibile notare che le caratteristiche geochimiche principali delle acque non hanno subito variazioni significative, tranne per il campione SW15 in cui la componente solfatica è decisamente diminuita tra il 2015 e il 2018.

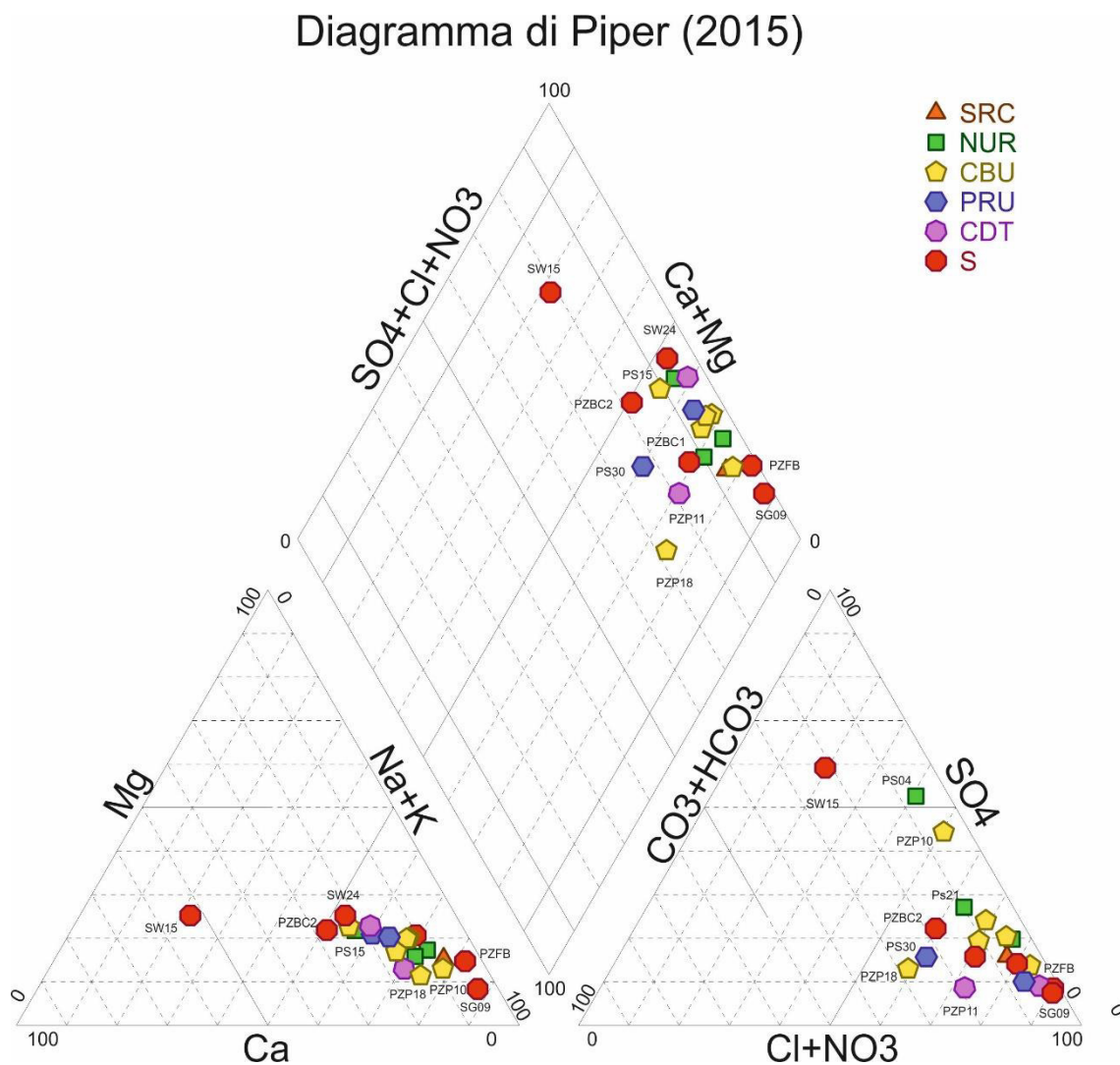


Figura 52. Diagramma di Piper delle acque del 2015. In legenda: SER= Unità Seruci, NUR= Unità Nuraxi, CBU= Unità Monte Crobu, PRU= Unità Paringianu, CDT= Unità Comeditica, S= Sabbie

Diagramma di Piper (2015-2018)

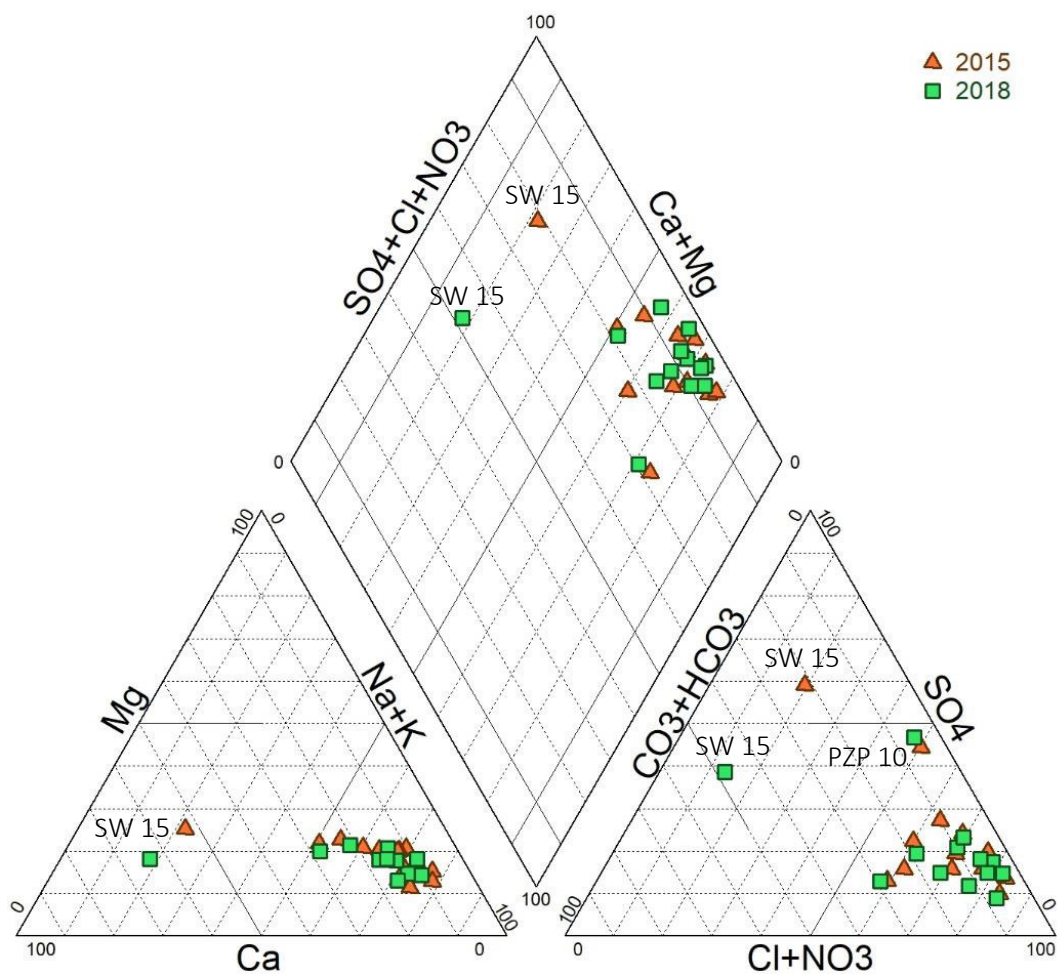


Figura 53 Diagramma di Piper 2015-2018.

Per analizzare al meglio il chimismo delle acque del 2015, di seguito sono descritti i rapporti tra Na vs Cl e SO₄ vs TDS.

In Figura 54 è riportato il rapporto tra Na e Cl. Dal diagramma sono stati eliminati il PZFB e l'SG09 perché avevano un rapporto Na-Cl troppo alto rispetto agli altri punti e non permettevano una visione nitida dell'insieme. La loro posizione è visibile nel riquadro in basso del diagramma e risulta in linea con il rapporto 1:1 tra i due componenti. Si nota come, anche in questo caso, la maggior parte dei campioni siano allineati lungo la retta di diluizione dell'acqua di mare, per cui risultano correlati positivamente alla salinità. Si discostano leggermente da essa, il PZP 12, SW 24 e SW26 disponendosi al di sopra della stessa, con un arricchimento in Cl rispetto al Na. I punti PS 10 PZBC1, e PZP08 si collocano lungo il rapporto 1:1.

Il rapporto tra SO₄ e TDS è visibile in Figura 55. Si osserva che la maggior parte dei campioni ha un rapporto in linea con l'acqua di mare. Da questo andamento si discostano:

PS 21, PZBC2, PS 15, PS 04, SW 15, PZP 10, PS 10, PZP08, SW 24, i quali risultano collocati al di sopra della linea di diluzione marina. Al di sotto della stessa si trovano SW 26 e PZP12.

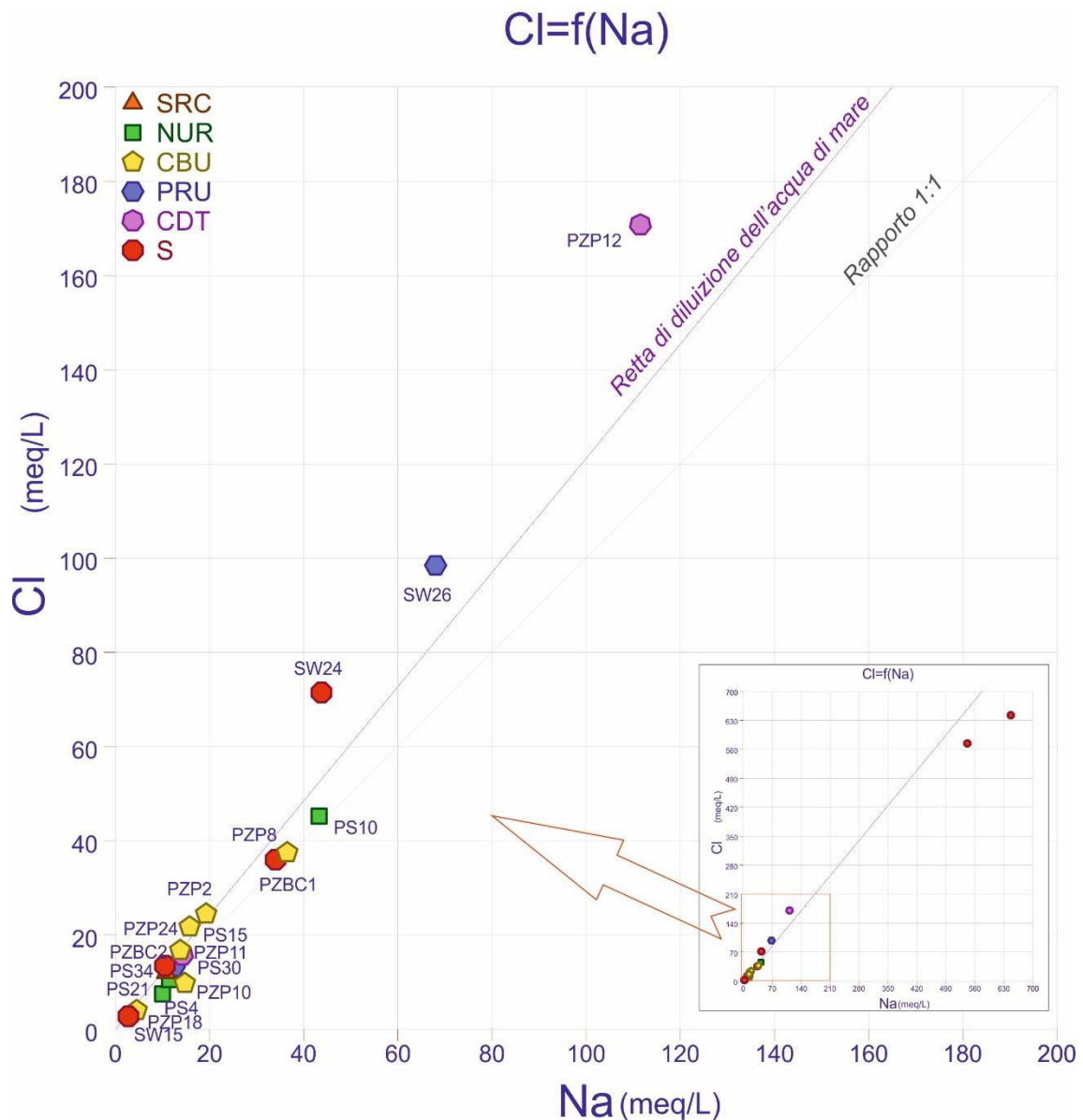


Figura 54. Cl vs Na (2015). In leggenda: SER= Unità Seruci, NUR= Unità Nuraxi, CBU= Unità Monte Crobu, PRU= Unità Paringianu, CDT= Unità Comenditica, S= Sabbie

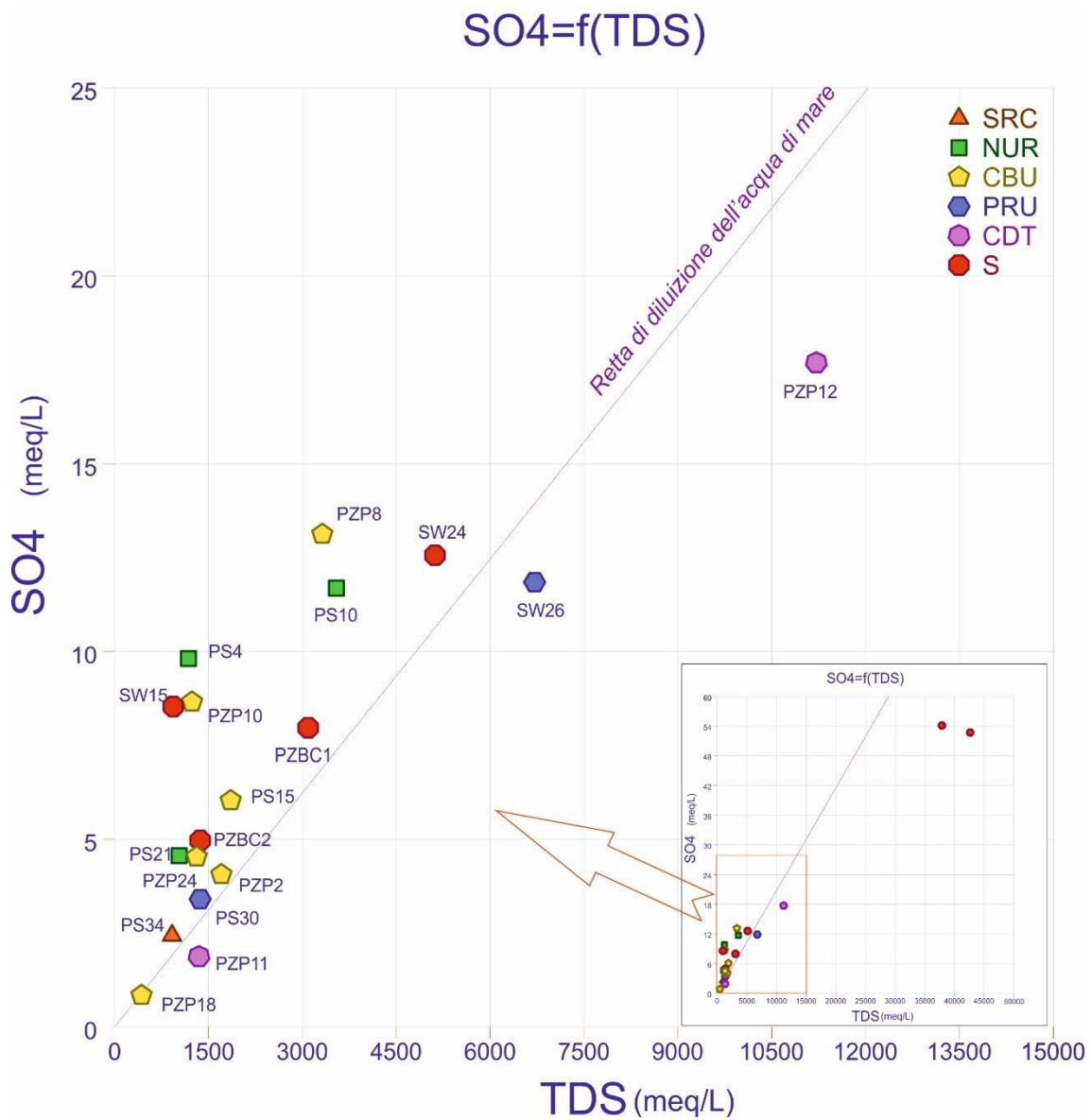


Figura 55. SO4 vs TDS (2015). In legenda: SER= Unità Seruci, NUR= Unità Nuraxi, CBU= Unità Monte Crobu, PRU= Unità Paringianu, CDT= Unità Comeditica, S= Sabbie

Per cui, dal confronto dei diagrammi binari del 2018 e del 2015, non si notano sostanziali differenze. L'andamento dei punti coincide tra i diversi anni.

5.5.3 Speciazione delle acque

Per comprendere i processi di interazione acqua-roccia è utile chiedersi se un minerale è stabile in presenza di acqua, se si può sciogliere e con quale modalità avviene la dissoluzione. Per questo è necessario valutare se la soluzione è sottosatura, satura o in equilibrio. La quantità disciolta di un sale insolubile può essere espressa in termini di costante di equilibrio per il processo di dissoluzione. Il valore della costante di equilibrio, che riflette la solubilità di un composto, è definito come costante del prodotto di solubilità. La solubilità di un sale è la quantità disciolta presente in un volume unitario di soluzione satura. Confronti diretti di solubilità sulla base dei valori di Kps possono essere fatti solo per sali che hanno lo stesso rapporto catione/anione. Durante un processo di dissoluzione il prodotto delle attività ioniche (IAP) aumenta in soluzione finché non raggiunge il valore della costante di equilibrio Kps. È definito INDICE DI SATURAZIONE (IS) di una data soluzione rispetto a un minerale il rapporto $IS = \log(IAP/Kps)$. Se la soluzione è sottosatura $IS < 0$ (si ha scioglimento del minerale, quindi la soluzione è aggressiva), per $IS = 0$ la soluzione è all'Equilibrio rispetto alla fase in esame, se $IS > 0$ si ha sovrasaturazione (e quindi precipitazione).

Il lavoro è stato concentrato sui processi che potrebbero spiegare l'abbondanza di solfati, in riferimento alle acque del 2015. Le specie che sono state analizzate maggiormente sono la calcite e il gesso. Di queste è stato analizzato l'Indice di saturazione e messo in correlazione con la concentrazione di solfati, bicarbonati e con il TDS.

Dalla Figura 56 si nota come le acque siano sempre sottosature in gesso $IS < 0$. All'aumentare della concentrazione dello ione SO_4 corrisponde un aumento del IS del gesso. I due punti SG 09 e PZFB (entrambi pozzi del Polo industriale e vicini alla costa) si discostano dal restante gruppo di punti per le elevate concentrazioni di solfato che li caratterizza.

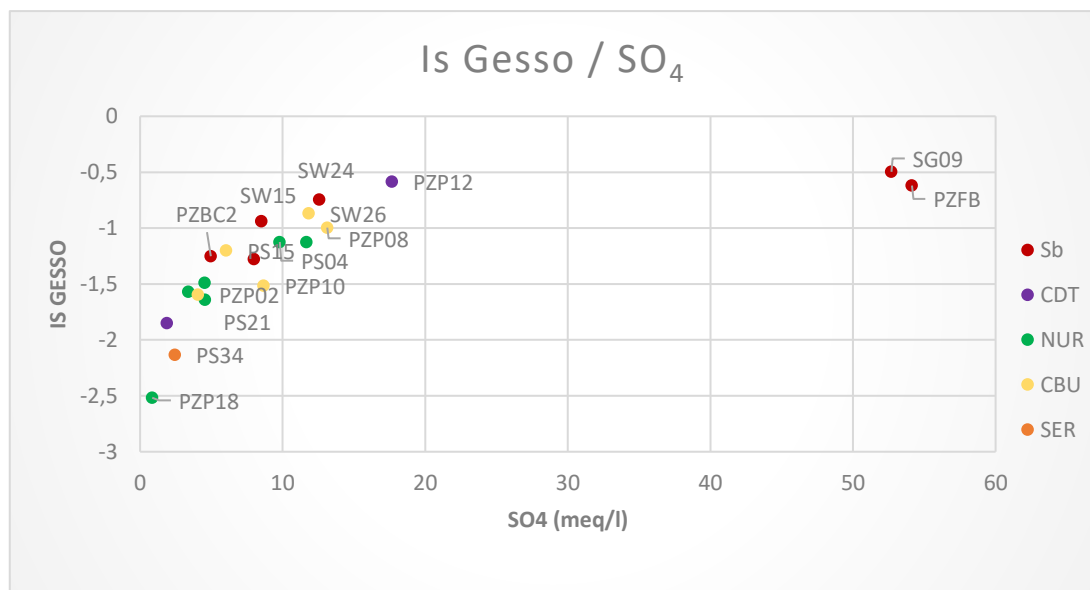


Figura 56. IS gesso vs SO_4 .

Dal grafico HCO_3 vs IS calcite, (Figura 57), si osserva un approssimarsi all'equilibrio con la calcite (SW 15, SW 24, SW 26, PZBC2, PZP11, PZP 12, PS 15, PS 30) all'aumentare della concentrazione della HCO_3 . Anche in questo caso i punti che si distaccano di più sono il PZFB e SG 09, entrambi sovrasaturi in calcite ($\text{IS} > 0$). I restanti punti presentano invece un andamento circa lineare.

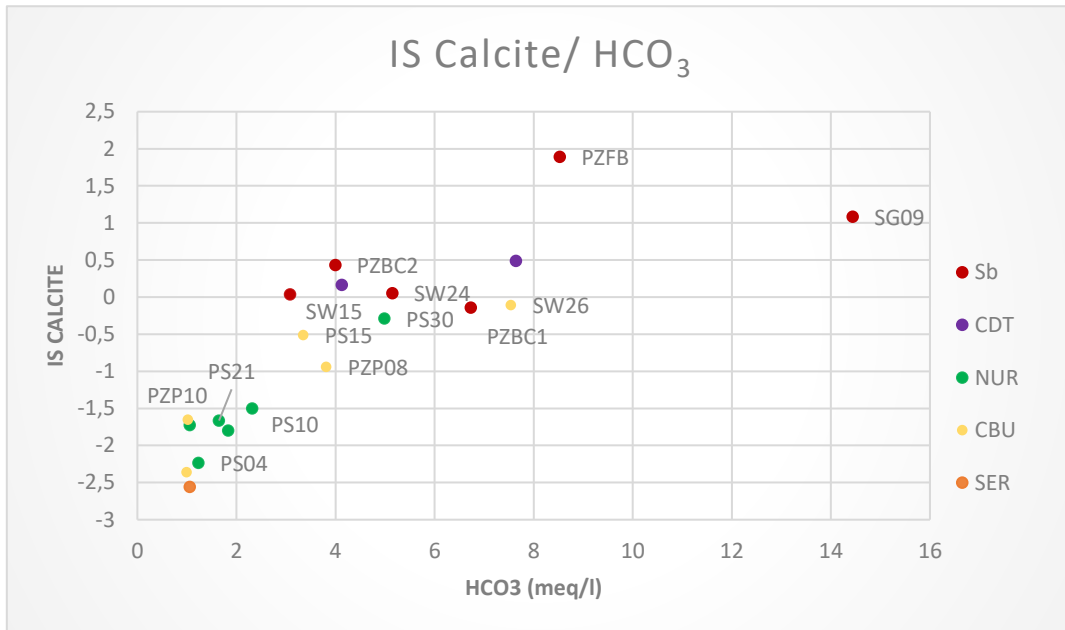


Figura 57. IS calcite vs HCO_3 .

L'IS del gesso risulta correlato al TDS (Figura 58). Anche in questo caso infatti si osserva un leggero aumento dell'IS del gesso di pari passo con l'aumento della salinità, anche se presente solo in alcuni punti.

Dal rapporto tra TDS e IS della calcite (Figura 57) si nota come le acque delle sabbie risultano vicine all'equilibrio con la calcite, mentre le acque delle vulcaniti sono per la maggior parte sottosature.

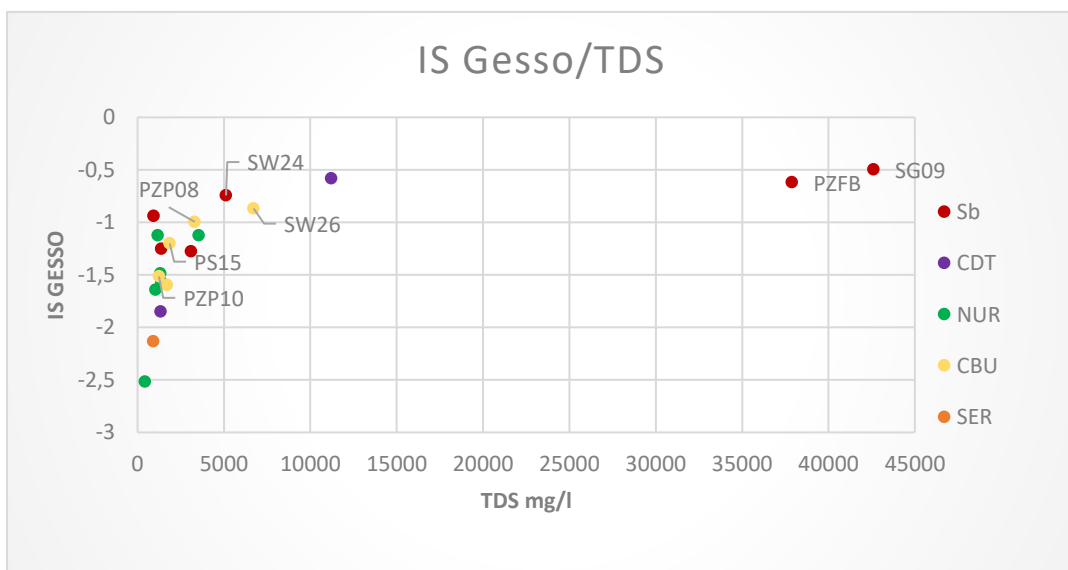


Figura 58. IS gesso vs TDS.

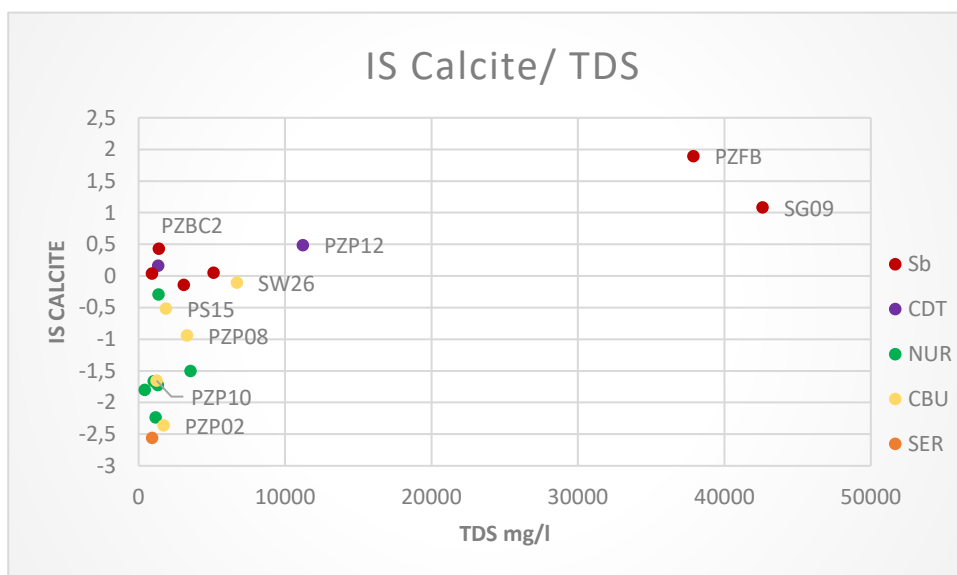


Figura 59. IS Calcite vs TDS.

5.6 Interpretazioni delle analisi degli isotopi di zolfo e ossigeno

In Tabella 14 sono riportati i risultati delle analisi degli isotopi dello zolfo e dell'ossigeno effettuate presso i laboratori dell'Università di Barcellona. Si nota una variazione del $\delta^{34}\text{S-SO}_4$ che va da 0.4 (‰) nel PS 04 a 27.5 (‰) nel SG 09, mentre il $\delta^{18}\text{O-SO}_4$ varia da 2.1 (‰) nel SW15 a 18.1 (‰) nel SG 09.

I dati ricavati dalle analisi isotopiche sono stati plottati in Figura 60.

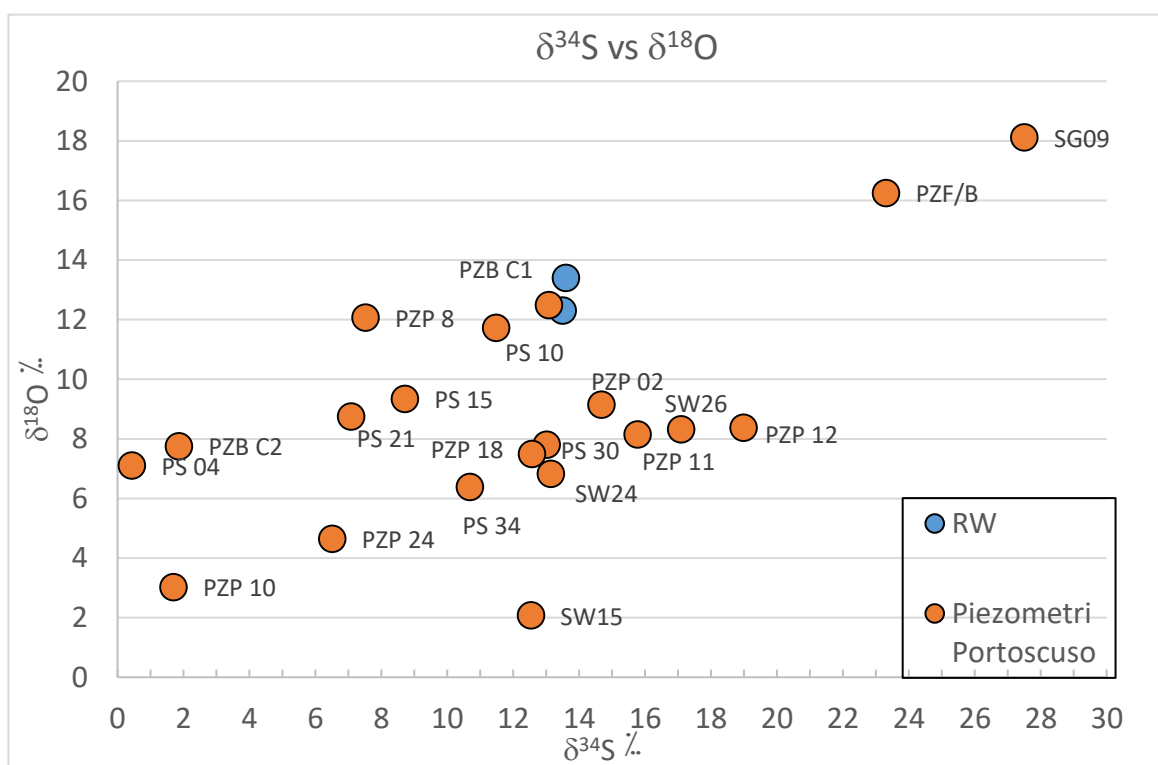


Figura 60. $\delta^{34}\text{S}$ vs $\delta^{18}\text{O}$

Si osservano due andamenti paralleli principali, uno che accomuna per lo più i pozzi superficiali (PS) e l'altro i pozzi profondi (PZP) e gli SW.

I due andamenti differiscono, non tanto per il valore del $\delta^{34}\text{S}$ quanto per un aumento/diminuzione del $\delta^{18}\text{O}$.

Avendo lo zolfo diversi frazionamenti isotopici con firme che vanno a sovrapporsi (§ 3.1), l'interpretazione risulta difficoltosa, anche perché sono presenti diverse possibili fonti di cui tenere conto, quali: inquinamento antropico, intrusione marina, attività biologica, dissoluzione di solfuri e rocce vulcaniche.

Per questo motivo sono state messe a confronto i rapporti isotopici con la posizione dei punti (Figura 61).

Tabella 14. Risultati analisi isotopiche, nell'ultima colonna sono riportate le concentrazioni di SO_4 , in rosso sono evidenziate quelle con un valore $>250\text{mg/l}$ (CSC).

Sample ID	$\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ vs. VCT (‰)	$\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4$ vs. VSMOW (‰)	sd ^{18}O	SO_4 (mg/l)
PS 04	0.4	7.1	0.5	471
PS 10	11.5	11.7	0.5	525
PS 15	8.7	9.3	0.3	281
PS 21	7.1	8.7	0.1	219
PS 30	13.0	7.8	0.1	163
PS 34	10.7	6.4	0.2	117
PZB C1	13.1	12.5	0.1	383
PZB C2	1.9	7.8	0.4	238
PZP 02	14.7	9.1	0.2	195
PZP 08	7.5	12.1	0.0	631
PZP 10	1.7	3.0	0.1	416
PZP 11	15.8	8.1	0.0	90
PZP 12	19.0	8.4	0.0	849
PZP 18	12.6	7.5	0.1	41
PZP 24	6.5	4.6	0.2	218
PZP/B	23.3	16.2	0.1	2600
SG 09	27.5	18.1	0.1	2531
SW15	12.5	2.1	0.0	409
SW24	13.1	6.8	0.0	604
SW26	17.1	8.3	0.2	568
P2	13.5	12.3	0.1	15
P3	13.6	13.4	0.1	13

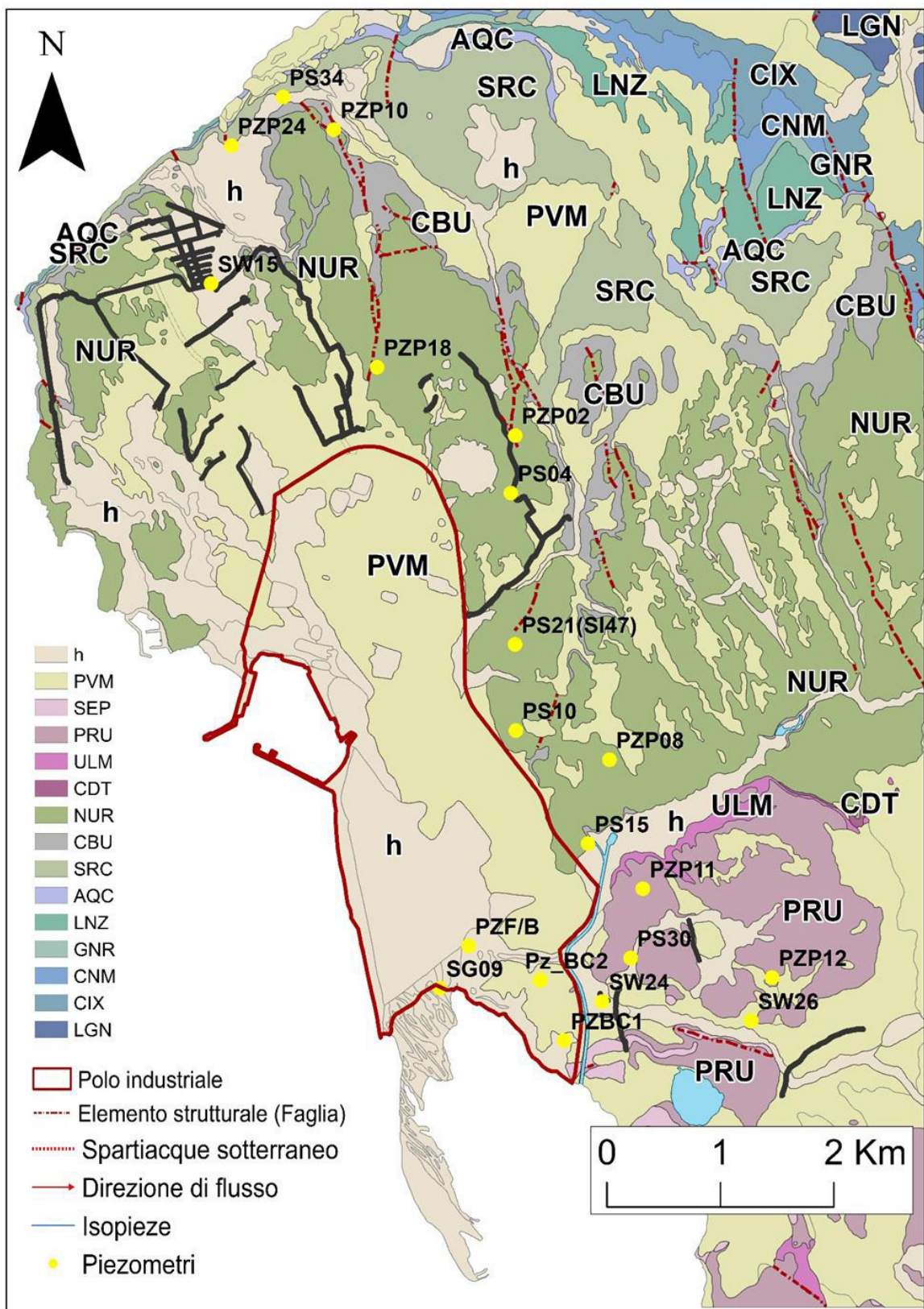


Figura 61. Posizione dei punti su cui sono state effettuate le analisi isotopiche di zolfo e ossigeno. Le linee a tratto nero rappresentano le strade Waeltz

Dalla carta si nota come la maggior parte dei campioni è posta a sud del Polo industriale, vicino alla costa. Quattro punti si collocano nel confine Nord-Est del comune di Portoscuso, PZP 24, PS 34, PZP10. Le elevate concentrazioni nel PZP10, PZP 24, PS 34, possono essere dovute al fatto che le strade dove sono stati realizzati questi piezometri erano state costruite con gli sterili di coltivazione del carbone. Il giacimento della miniera di Seruci sarebbe ricco di pirite (FeS_2) (Agus, 1981; Agus & Salvadori, 1986), il rapporto isotopico legato a una sua dissoluzione coincide con quello misurato nei pozzi suddetti. Inoltre, si trovano in linea con la direzione di flusso piezometrico proveniente dalla miniera di Seruci in cui avveniva tale coltivazione (Figura 62).

Sempre a Nord-Est, è presente anche il piezometro SW 15, che oltre a trovarsi in linea con il flusso proveniente dalla miniera di Seruci (Figura 62), è stato costruito sulle Strade Waeltz. Sulle stesse si instaurano anche il PS 04 e SW 08 (di quest'ultimo non sono presenti le analisi isotopiche), anch'essi caratterizzati da elevate concentrazioni di solfato.

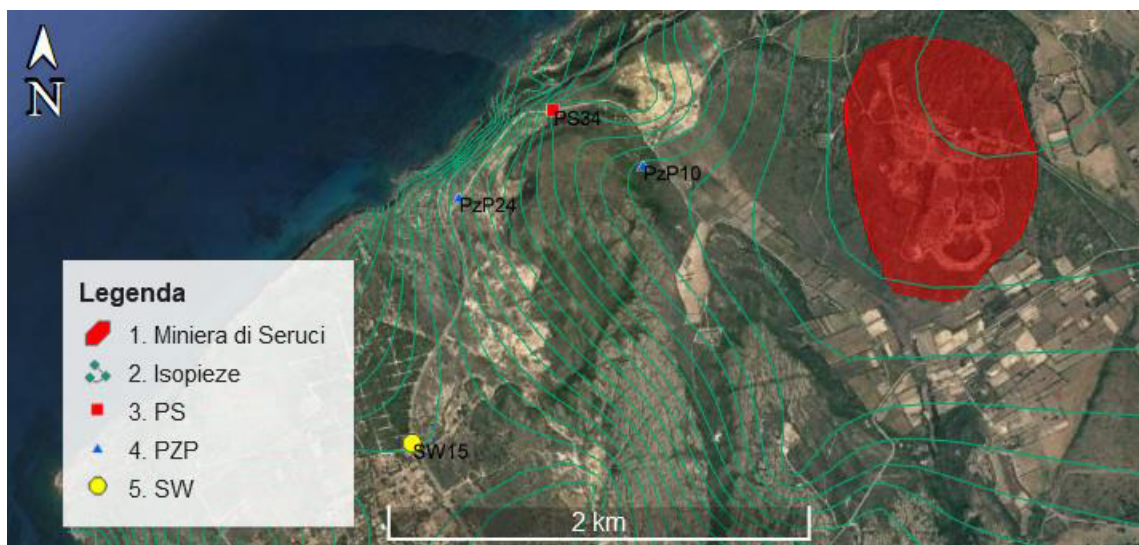


Figura 62. Miniera di Seruci in relazione con i punti a Nord-Est di Portoscuso caratterizzati da un'elevata concentrazione di SO_4 .

Per avere una visione più completa della variazione dei rapporti isotopici, sulla base di alcuni studi di letteratura (per citare i principali: Herut et al., 1994; Tazioli et al., 2002; Mongelli, et al., 2013, Caschetto et al., 2017; Pittalis et., al, 2018;) sono stati creati diversi grafici (SO_4 vs $\delta^{34}\text{S}$, Cl vs $\delta^{34}\text{S}$, Cl vs $\delta^{18}\text{O}$, $1/\text{SO}_4$ vs $\delta^{34}\text{S}$, $1/\text{SO}_4$ vs $\delta^{18}\text{O}$, Cl/SO_4 vs $\delta^{34}\text{S}$, SO_4/Cl vs $\delta^{34}\text{S}$, SO_4/Cl vs $\delta^{18}\text{O}$). Di questi gli unici che hanno messo in evidenza una correlazione sono gli ultimi tre citati: Figura 63, Figura 64, Figura 65.

In Figura 63 si nota come il $\delta^{34}\text{S}$ nel solfato sia correlato linearmente al rapporto Cl/SO_4 .

In Figura 64 si nota che al crescere del $\delta^{34}\text{S}$, aumenta anche il rapporto SO_4/Cl , ma vengono meglio distinte il gruppo di acque che comprende il PZBC2, PZP 10, PS 04 caratterizzate da un rapporto SO_4/Cl maggiore e bassi valori del $\delta^{34}\text{S}$. Inoltre, anche l'SG 09 e PZF/B si distaccano per l'elevato valore di $\delta^{34}\text{S}$. Il campione SW15 sembra avere caratteristiche diverse da tutti.

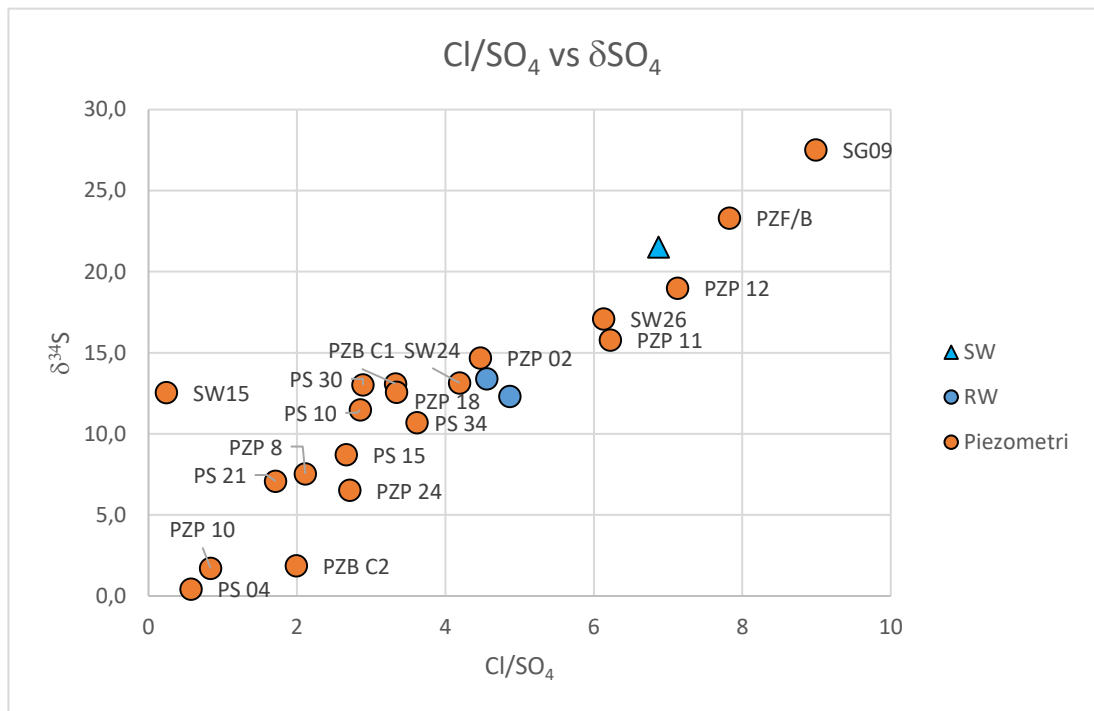


Figura 63. Cl/SO₄ vs δ³⁴S. SW=SEA WATER, RW=RAIN WATER.

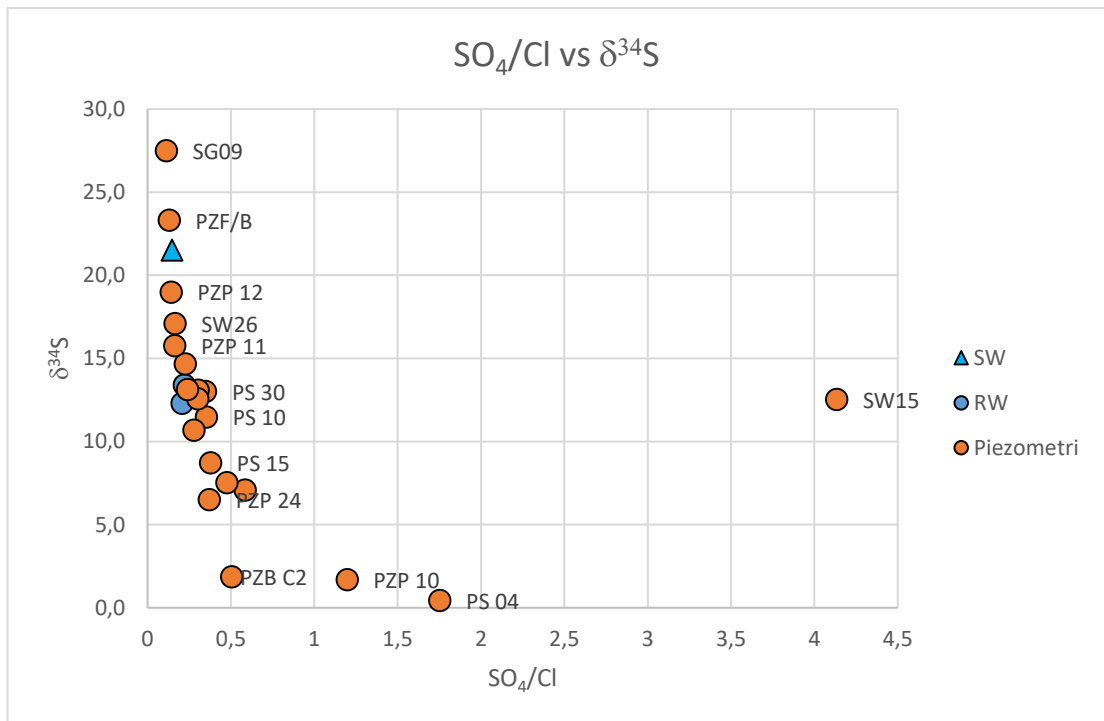


Figura 64. SO₄/Cl vs δ³⁴S. SW=SEA WATER, RW=RAIN WATER.

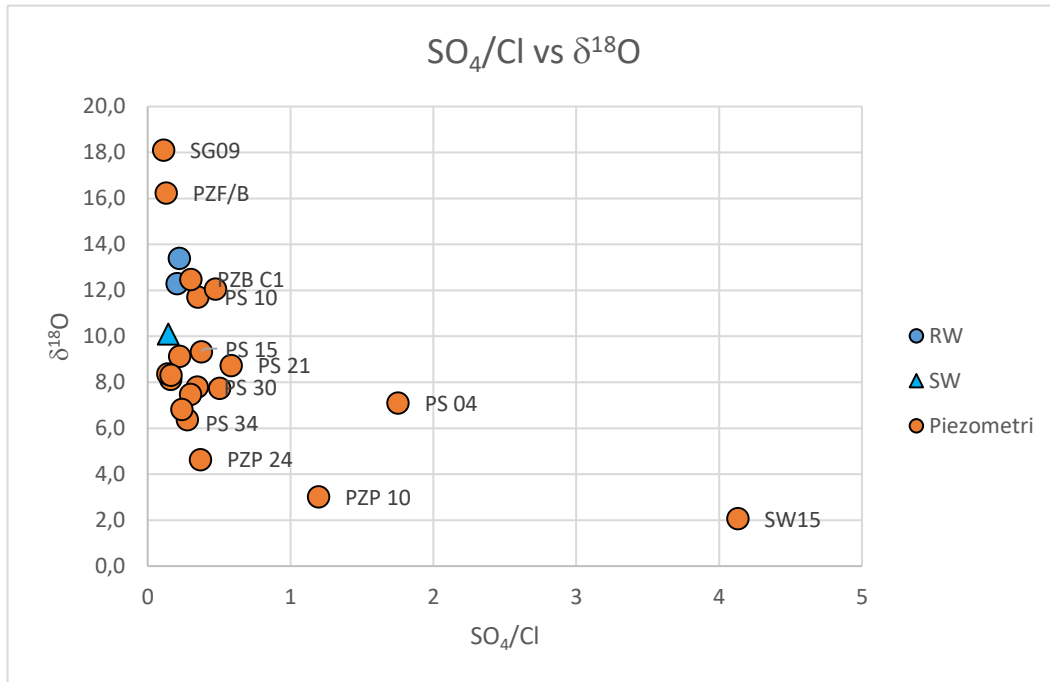


Figura 65. SO₄/Cl vs δ¹⁸O. SW=SEA WATER, RW=RAIN WATER.

Osservando la Figura 65 sono visibili due raggruppamenti principali, il primo correlato alle piogge, il secondo correlato all'acqua di mare. Anche in questo caso si nota un discostamento dei punti PZP 24, PZP 10, PS 04, SW 15 che presentano un rapporto SO₄/Cl maggiore rispetto alle altre acque, e dei punti SG 09 e PZF/B per l'elevato valore di δ³⁴S.

Confrontando questi andamenti con le i campi dei rapporti isotopici del δ³⁴S e δ¹⁸O presenti in letteratura rappresentanti frazionamento isotopici dello zolfo dovuti a

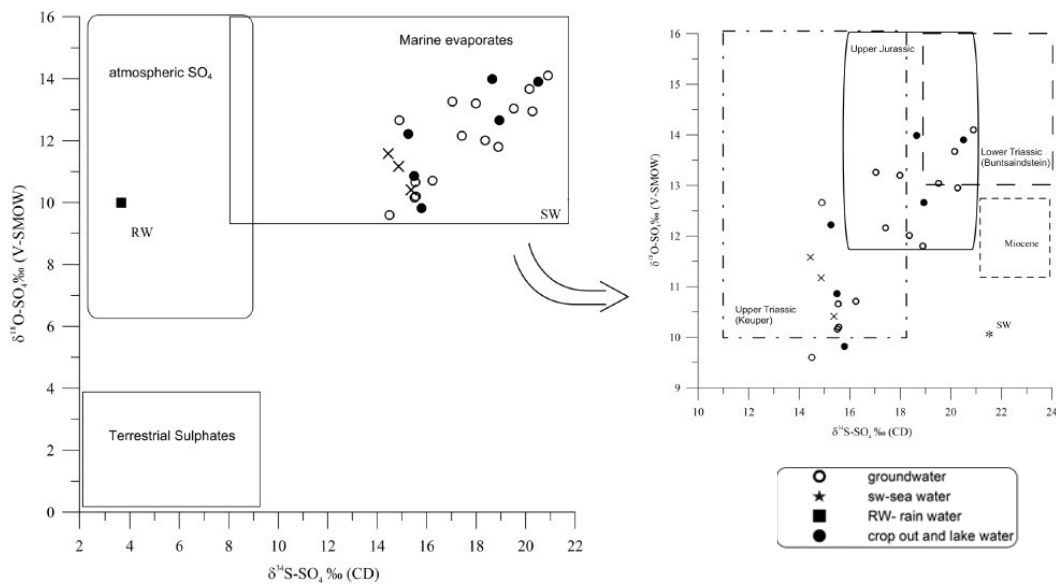


Figura 66. Grafico tratto da Mongelli et., 2013, in cui è visibile la suddivisione dei campi utilizzata per l'identificazione delle firme isotopiche.

I dati di composizione isotopica delle diverse fonti nel diagramma sono di Clark e Frits (1997). Sono stati usati per lo zoom del diagramma i dati di Krouse e Grinenko (1991). Le croci rappresentano i valori isotopici dei campioni evaporitici di Nurra.

processi ben definiti (in particolare è stato fatto riferimento ai lavori di Mongelli et al., 2013, Figura 66, e Petitta et al., 2011, Figura 67) è stato possibile attribuire un'origine dei solfati per le diverse acque, riassunta in Figura 68.

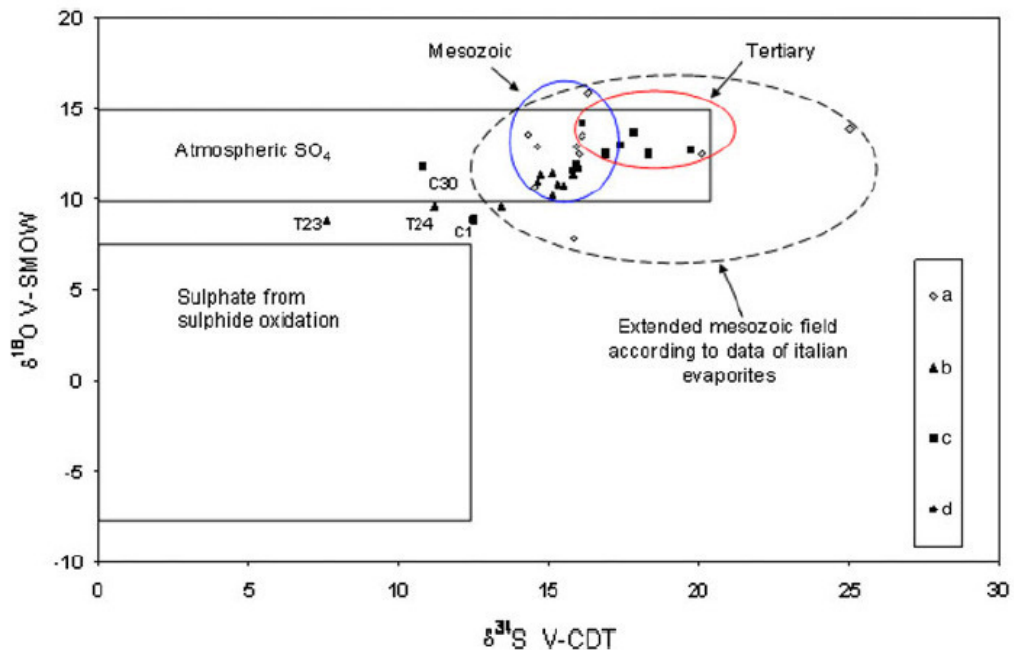


Figura 67. Grafico tratto da Petitta et al., 2011, in cui è visibile la suddivisione dei campi utilizzata per l'identificazione delle firme isotopiche.

Il gruppo formato da: PZP 10, PZP 24, PS 34, SW 15 sembrerebbe caratterizzato da solfati generati dall'ossidazione dei solfuri. Questo dato è confermato dalla locazione dei punti suddetti, descritta precedentemente. Il punto SW 15 si distanzia maggiormente da questo gruppo in quanto si trova nelle strade Waeltz (§ 3.2). Il PS 04 può essere considerato in questo gruppo in quanto anch'esso impostato sulle strade Waeltz.

I punti PZBC2, PS 21, PS 15, PZP 08, PS 10, PZBC1, presentano un solfato di origine atmosferica. Questo dato è confermato anche dalle analisi isotopiche di ossigeno e deuterio che hanno dimostrato che la ricarica principale dell'acquifero è l'apporto meteorico. Questi punti, se confrontati con i dati dei campi identificati da Mongelli et al. (2013), presentano rapporti isotopici identificativi anche con un'origine evaporitica. Dallo studio della speciazione chimica, Figura 56, una tale origine potrebbe essere possibile dato che l'IS del Gesso risulta sempre < 0 e che alcuni campioni mostrano un rapporto molare Ca/SO₄ pari a 1.

Un ulteriore gruppo è formato dal SW 24, PZP 18, PS 30, PZP 02, PZP 11, SW 26, PZP 12. Questi campioni sembrerebbero maggiormente influenzati da processi di arricchimento in solfati di origine marina, probabilmente da sea spray. Questo dato è anche confermato dal diagramma binario che mette in relazione SO₄ con il TDS (Figura 55), in cui questo stesso gruppo di punti è quello maggiormente correlato alla retta dell'acqua di mare, fanno eccezione SW 26 e PZP 12, collocati al di sotto.

Infine l'SG 09 e PZF/B, punti che come è stato osservato dai vari grafici esposti, hanno sempre avuto un andamento a sé stante, sono caratterizzati da una firma isotopica tipica dei processi di riduzione di solfati, attribuibili alla decomposizione di sostanza organica (Pittalis et al., 2018), dato confermato dal loro Eh, rispettivamente di -109 mV, e -206 mV,

e dalla loro posizione nella zona lagunare, caratterizzata da ingressioni marine, ai confini sud del Polo industriale, Figura 61.

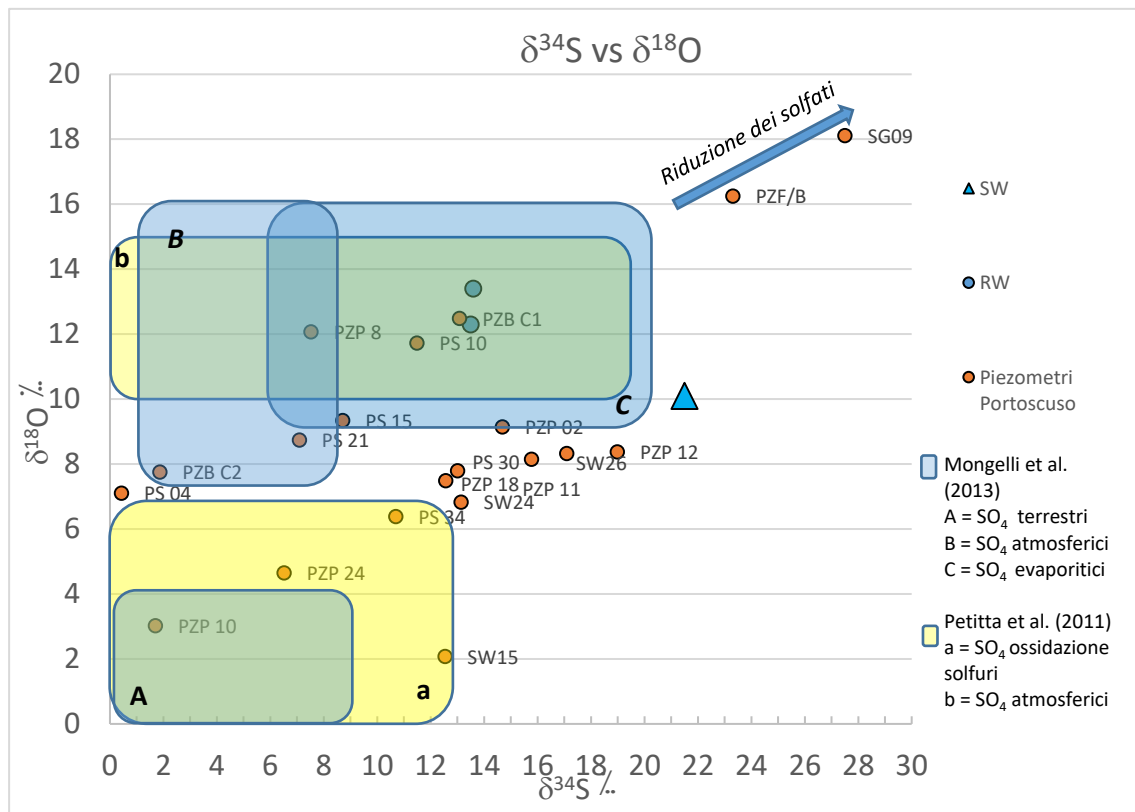


Figura 68. Composizione isotopica delle acque di Portofino. SW=SEA WATER, RW=RAIN WATER.

6 Conclusioni

Il presente lavoro ha avuto come obiettivo l'applicazione di un approccio metodologico per l'identificazione delle sorgenti di solfato, le cui fasi principali sono riassunte in Figura 69.

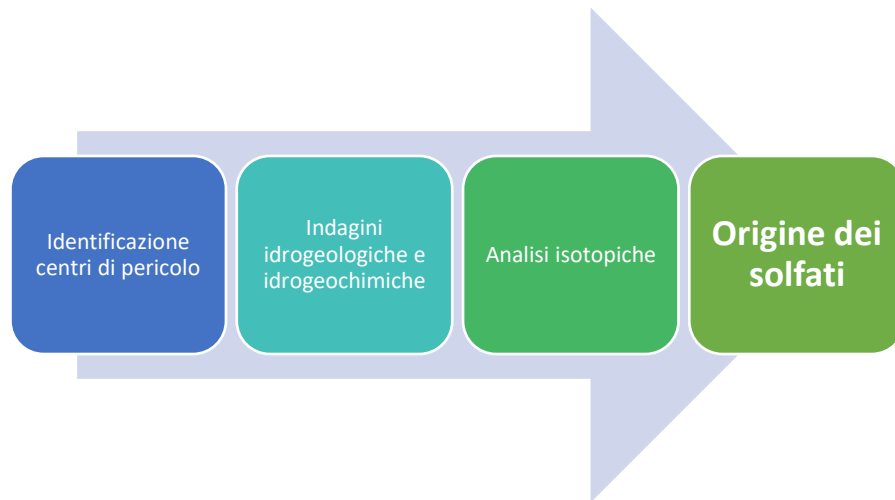


Figura 69. Schema riassuntivo delle fasi principali dell'approccio metodologico eseguito per l'identificazione delle sorgenti di solfato.

Nella prima parte del lavoro di tesi sono stati messi in evidenza i possibili centri di pericolo e le possibili fonti dell'elevato grado di contaminazione della falda idrica sotterranea:

- Polo industriale di Portovesme
- Attività mineraria ed estrattiva passata
- Fenomeni di Ingressione marina
- Litologie ignimbriche

Dallo studio dell'assetto idrogeologico, è stato ricavato un andamento generale del flusso di falda orientato da NE verso SO. In particolare, nel confine nord del comune di Portoscuso si nota un andamento del deflusso medio di falda da E verso O.

I risultati delle analisi chimiche del 2018 mostrano superamenti della CSC per Na, Cl, SO₄, Mn nella maggior parte dei campioni. In alcuni casi, sono stati riscontrati valori di Be, Ni, Al, Fe, Cd, Pb, F superiori alla CSC, prevista dal D.lgs 152/2006. In particolare nei campioni localizzati in discariche, cave e all'interno del Polo industriale (SAC-PE1, PZV6, LCM, PCM, LPZ4) sono stati rilevati elevate concentrazioni di SO₄.

Secondo quanto affermato da ISPRA (2009), alcuni superamenti della CSC sono attribuibili a valori di fondo naturale. In particolare, era stato calcolato un valore di fondo naturale pari a 450 mg/l per il SO₄, e un valore di fondo di 1600 µg/l per il Mn. Per cui parte delle elevate concentrazioni registrate possono essere attribuibili al fondo geochemico naturale.

In generale, possono essere classificate come acque molto saline con alti livelli di conducibilità, dato dovuto alla vicinanza con la costa. Nel complesso, la maggior parte

degli elementi sono correlati positivamente alla salinità: la concentrazione dei vari elementi, come visto dai vari grafici binari, aumenta all'aumentare del TDS.

Dal confronto del chimismo delle acque del 2015 e del 2018 non risultano significativi cambiamenti, se non nel campione SW 15.

Dalle correlazioni con la salinità, i valori elevati di conducibilità, e da quanto emerso dallo studio isotopico di $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$, sembrerebbe che vi siano in atto processi di salinizzazione dovuti a ingressione marina.

Per quanto riguarda le elevate concentrazioni di solfato queste si distribuiscono soprattutto a sud del comune di Portoscuso (Figura 70).

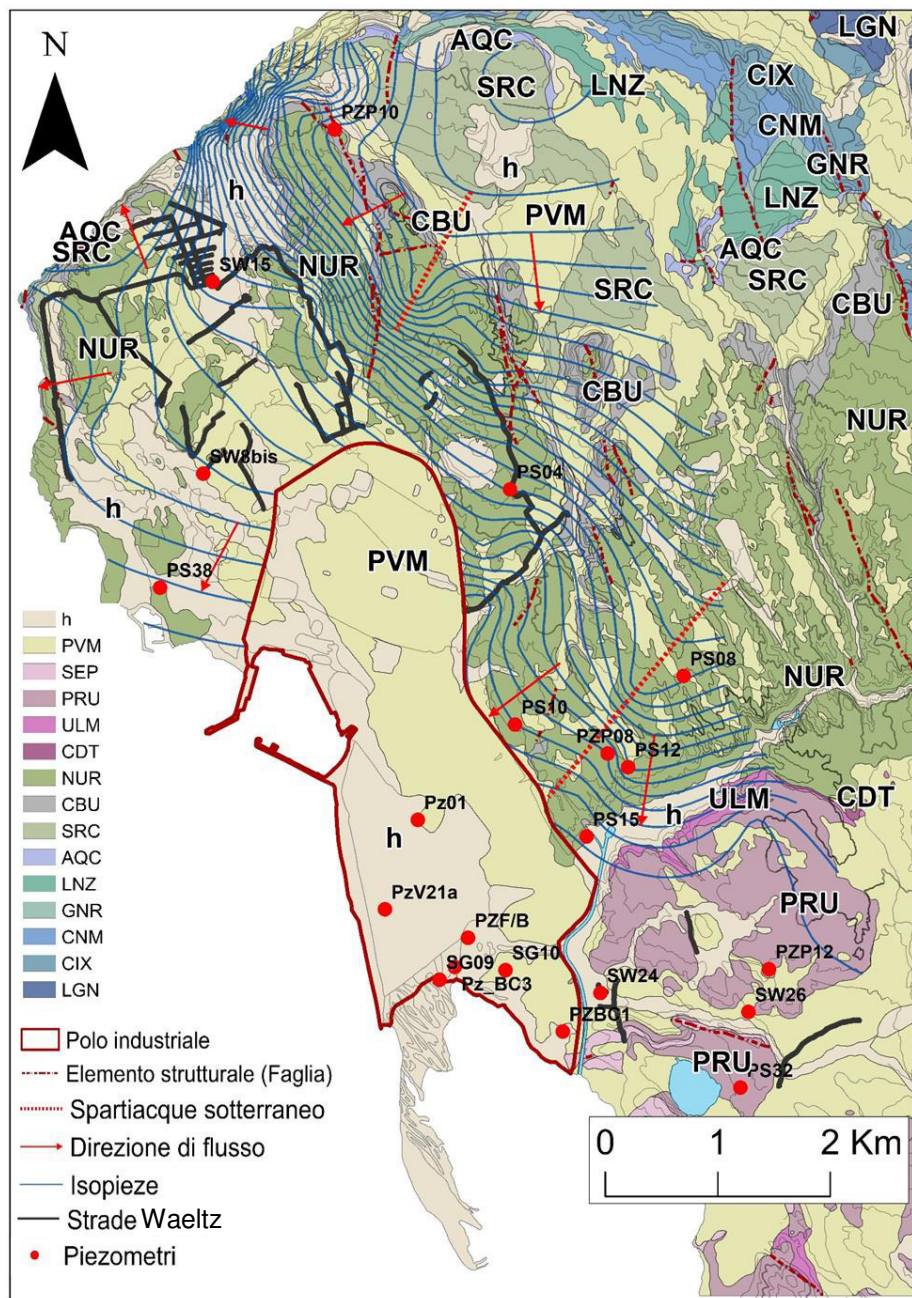


Figura 70. Punti in cui la concentrazione di SO_4 supera il CSC (250 mg/l). Nell'immagine sono presenti anche campioni di cui non si dispone delle analisi isotopiche.

Dall'analisi degli isotopi dello zolfo e dell'ossigeno, in correlazione con la posizione dei punti, dallo studio dell'interazione chimica tra i diversi componenti, dei processi in atto nelle acque, risulta che le origini del solfato siano varie e influenzate da diversi fattori.

Le principali fonti delle elevate concentrazioni di solfato nel comune di Portoscuso sono attribuibili principalmente a:

- Solfato di origine marina, dovuto alla vicinanza con la costa;
- Ricarica meteorica caratterizzata sia da spray marino che da alte concentrazioni di solfato atmosferico, probabilmente dovuto alle emissioni atmosferiche provenienti dal Polo Industriale, come confermato dall'analisi sia chimiche che isotopiche delle acque meteoriche;
- Dissoluzione dei solfuri provenienti dagli sterili di coltivazione del carbone, ricco in mineralizzazioni in pirite (FeS_2), e dalle Strade Waeltz, costruite con le scorie Waeltz,
- Processi di riduzione dei solfati causati dalla decomposizione di sostanze organiche marine.

In Tabella 15 sono riassunti i campioni di cui sono state effettuate le analisi isotopiche, con le relative concentrazioni e l'origine predominante attribuita, schematizzata in Figura 71. Dalla tabella si nota come tutte le diverse fonti abbiano causato concentrazioni di solfato superiori al limite previsto.

Non si esclude un contributo solfatico dall'alterazione e dissoluzione delle vulcaniti oligo-mioceniche (prevalentemente di litologia ignimbratica) presenti nell'area di studio.

Bisogna infatti considerare che le origini attribuite ai diversi campioni sono quelle predominanti, ma possono essere dovute anche a fenomeni di miscelazione tra i diversi componenti.

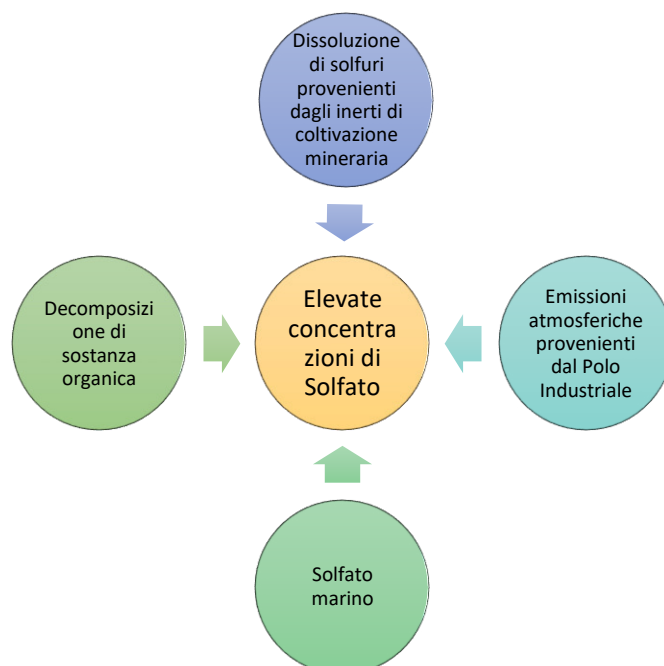


Figura 71. Schema riassuntivo delle diverse origini attribuite ai solfati.

Tabella 15. Interpretazione origine predominante dei solfati in relazione alla concentrazione di SO₄. In rosso sono riportate le concentrazioni al di sopra del limite previsto. Nella terza colonna è riportata la fonte ipotizzata. DS=dissoluzione solfuri; SA= solfato di origine atmosferica; SM= solfato marino; DSO= riduzione dei solfati dovuti alla decomposizione della sostanza organica;

Sample ID	SO ₄ (mg/l)	Origine
PS 04	471	DS
PS 10	525	SA
PS 15	281	SA
PS 21	219	SA
PS 30	163	SM
PS 34	117	DS
PZB C1	383	SA
PZB C2	238	SA
PZP 02	195	SM
PZP 08	631	SA
PZP 10	416	DS
PZP 11	90	SM
PZP 12	849	SM
PZP 18	41	SM
PZP 24	218	DS
PZP/B	2600	DSO
SG 09	2531	DSO
SW15	409	DS
SW24	604	SM
SW26	568	SM

Per cui, si può concludere che, grazie all'approccio metodologico applicato, in correlazione con gli studi idrogeologici e idrogeochimici, è stato possibile identificare le origini dei solfati, coincidenti sia con sorgenti naturali, che con sorgenti antropiche.

Per avere una maggiore definizione e ripartizione dei contributi naturali e antropogenici occorrerebbe eseguire ulteriori approfondimenti attraverso l'analisi di ulteriori isotopi quali ad esempio il boro ($\delta^{11}\text{B}$) e lo stronzio ($\delta^{87}\text{Sr}$) (Soler et al., 2001, Widory et al., 2003, Petrini et al., 2014). Inoltre, gli isotopi dello stronzio in correlazione con gli isotopi dello zolfo sarebbero utili anche per la definizione dei processi di salinizzazione (Kim et al., 2002).

Al fine di attuare la protezione della risorsa idrica sotterranea e delle matrici ambientali coinvolte (suoli, acque superficiali, ecc.) il Comune di Portoscuso ha avviato le attività di bonifica e messa in sicurezza permanente delle Strade Waeltz. Il monitoraggio futuro potrà evidenziare l'efficacia delle misure di protezione messe in atto.

Bibliografia

- Aggarwal J., Sheppard D. S., Robinson B. W., 1998. Analytical developments in the measurements of boron, nitrate, phosphate and sulphate isotopes and case examples of discrimination of nitrogen and sulphur sources in pollution studies (No. IAEA-TECDOC--1046).
- Agus M., 1981. Studio petrografico del carbone della miniera di Seruci, (Sardegna Sud-Occidentale), *Rendiconti Società italiana di Mineralogia e Petrologia*, 38 (1): pp. 385-404.
- Agus M., Garbarino C., 1986. Solfo organico negli strati di carbone di un foro di sonda del bacino del Sulcis (Sardegna Sud Occidentale), *Rendiconti Società italiana di Mineralogia e Petrologia*, vol.: 41 (1), pp. 69-74
- Alghalandis Y. F., 2017. ADFNE: Open source software for discrete fracture network engineering, two and three dimensional applications. *Computers & Geosciences*, 102, 1-11.
- Argand E., 1924. Des Alpes et de l’Afrique. *Bullétin de la Société Vaudoise des Science Naturelles* 55(214):233–236.
- ARPAS, 2007. Determinazione dei valori di fondo Nelle matrici ambientali dell’area di portoscuso (ci) Progetto operativo. 29 p.
- Assorgia A., Fadda A., Gimeno Torrente D., Morra V., Ottelli L., Secchi F.A., 1990. Le successioni ignimbriche terziarie del Sulcis (Sardegna sud-occidentale). *Mem. Soc. Geol. It.*, 45, 951-963.
- Assorgia A., Cincotti F., Fadda A., Gimeno D., Morra V., Ottelli L., Secchi F.A., 1992. Il complesso comenditico miocenico dell’entroterra sulcitano (Sardegna sud-occidentale). Caratteri geologici, vulcanologici e petrochimici. *Boll. Serv. Geol. It., Sp. Issue*, 292-303.
- Barbieri G., Ghiglieri G., 1998. Inquinamento degli acquiferi sabbiosi nell'area industriale di Portovesme (Sardegna sud-occidentale). *Atti della Facoltà di Ingegneria*, Vol. 42, XXVII.
- Barca S., Palmerini V., 1973. Contributo alla conoscenza degli ambienti di sedimentazione relativi alla formazione del Cixerri, (Sardegna sud-occidentale), *Bollettino della Società sarda di Scienze Naturali*, 12, 13-50.
- Berkowitz B., 2002. Characterizing flow and transport in fractured geological media: a review. *Adv Water Resour* 25(8–12):861–884. doi:10.1016/s0309-1708(02)00042-8.
- Berner R. A., Petsch S. T., Lake J. A., Beerling D. J., Popp B. N., Lane R. S., Quick W. P., 2000. Isotope fractionation and atmospheric oxygen: implications for Phanerozoic O₂ evolution. *Science*, 287(5458), 1630-1633.

- Biddau R., Cidu R., Lorrain M., Mulas M. G., 2017. Assessing background values of chloride, sulfate and fluoride in groundwater: A geochemical-statistical approach at a regional scale. *Journal of Geochemical Exploration*, 181, 243-255.
- Borgese F., 1993. Gli elementi della tavola periodica. Rinvenimento, proprietà, usi. *Prontuario chimico, fisico, geologico*, Roma, CISU, 1993, ISBN 88-7975-077-1, 254 p.
- Bottrell S., Tellam J., Bartlett R., Hughes A., 2008. Isotopic composition of sulfate as a tracer of natural and anthropogenic influences on groundwater geochemistry in an urban sandstone aquifer, Birmingham, UK. *Applied Geochemistry* 23, 2382–2394.
- Boutt D.F., Diggins P., Mabee S., 2010. A field study (Massachusetts, USA) of the factors controlling the depth of groundwater flow systems in crystalline fractured-rock terrain. *Hydrogeol J* 18:1839–1854.
- Carbosulcis, 1994. Il bacino carbonifero del Sulcis. *Geologia, idrogeologia, miniere*.
- Carmignani L., Oggiano G., Barca S., Conti P., Eltrudis A., Funedda A., Pasci S., Salvadori I., 2001 – *Geologia della Sardegna “Note illustrative della carta geologica della Sardegna a scala 1:200000”* – Servizio Geologico Nazionale.
- Carmignani L., Oggiano G., Barca S., Conti P., Eltrudis A., Funedda A., Pasci S., Salvadori I., 2005. *Memorie descrittive della carta geologica d’Italia. Geologia della Sardegna (Note illustrative della carta geologica della Sardegna a scala 1:200.000)*. Servizio Geologico Nazionale. Istituto Poligrafico e zecca dello Stato, Roma.
- Caschetto M., Colombani N., Mastrocicco M., Petitta M., & Aravena R., 2017. Nitrogen and sulphur cycling in the saline coastal aquifer of Ferrara, Italy. A multi-isotope approach. *Applied Geochemistry*, 76, 88-98.
- Cau N., 2016. *Approccio metodologico per lo studio degli acquiferi fessurati applicato al caso studio dell'acquifero vulcanico di Portoscuso (Sardegna sud-occidentale)*. Università degli studi di Cagliari., 44 p.
- Cherchi A., Marcello A., Marini A., Murru M., Pretti S., Salvadori I., 1982. *Carta geologica della Sardegna 1:250.000*. Ente Minerario Sardo, Tipografia Selca Firenze.
- Cherchi A., Da Pelo S., Ibba A., Mana D., Buosi C., Floris N., 2009. Benthic foraminifera response and geochemical characterization of the coastal environment surrounding the polluted industrial area of Portovesme (South-Western Sardinia, Italy). *Marine pollution bulletin*, 59(8), 281-296.
- Cherchi A., Buosi C., Zuddas P., Giudici G. D., 2012. Bioerosion by microbial euendoliths in benthic foraminifera from heavy metal-polluted coastal environments of Portovesme (south-western Sardinia, Italy). *Biogeosciences*, 9(11), 4607-4620.
- Chesnaux R., Allen D. M., Jenni S., 2009. Regional fracture network permeability using outcrop scale measurements. *Engineering Geology*, 108(3), 259-271.

- Ciccu R., Mazzella A., Tilocca C., 2010. Caratterizzazione e prova di miscele di acqua e carbone e sviluppo di un sistema informativo geografico a supporto della scelta di siti idonei allo stoccaggio di CO₂. Università degli Studi di Cagliari-Dip. Geoingegneria e Tecnologie Ambientali, Report Rds/2010/20.
- Cidu R., 2011. Mobility of aqueous contaminants at abandoned mining sites: insights from case studies in Sardinia with implications for remediation. *Environmental Earth Sciences*, 64(2), 503-512.
- Cidu R., Frau F., Da Pelo S., 2011. Drainage at abandoned mine sites: natural attenuation of contaminants in different seasons. *Mine Water and the Environment*, 30(2), 113-126.
- Cidu R., Biddau R., Dore E., Vacca A., 2013. Antimony dispersion at abandoned mines in Sardinia, Italy. *Procedia Earth and Planetary Science*, 7, 171-174.
- Clark I.D., Fritz P., 1997. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Lewis Pub. New York. ISBN, 1-56670-249-6.
- C.N.I.S.I., 2006. Progetto preliminare della barriera idraulica ed opere connesse finalizzate alla messa in sicurezza operativa della falda superficiale nell'area industriale di Portovesme in comune di Portoscuso (CI) ai sensi del D.Lgs. 152/2006.
- Cortecchi G., Longinelli A., 1970. Isotopic composition of sulfate in rain water, Pisa, Italy. *Earth and Planetary Science Letters*, 8(1), 36-40.
- De Vivo B., Boni M., Costabile S., 1998. Formational anomalies versus mining pollution: geochemical risk maps of Sardinia, Italy. *Journal of Geochemical Exploration*, 64(1), 321-337.
- Dongarrà G., Varrica D., 2008. *Geochimica e Ambiente*, EdiSES S.r.l, Napoli, 244 p.
- Dreuzy J. R., Méheust Y., Pichot G., 2012. Influence of fracture scale heterogeneity on the flow properties of three-dimensional discrete fracture networks (DFN). *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 117(B11).
- EMSA-PROGEMISA. 2000. Piano di disinquinamento per il risanamento del territorio.
- Frau F., Medas D., Da Pelo S., Wanty R. B., Cidu R., 2015. Environmental effects on the aquatic system and metal discharge to the Mediterranean Sea from a near-neutral zinc-ferrous sulfate mine drainage. *Water, Air, & Soil Pollution*, 226(3), 55.
- Gandin A., Padalino G., Tocco S., Violo M., 1973. Un esempio di deposizione stratiforme di barite nella "dolomia rigata" del Cambrico della Sardegna sud-occidentale; tentativo di correlazione tra l'ambiente di sedimentazione e la precipitazione del solfato di bario; nota prima. *Bollettino della Società Geologica Italiana*, 92(2), 329-354.
- Giustini F., Brillì M., Patera A., 2016. Mapping oxygen stable isotopes of precipitation in Italy; *Journal of Hydrology: Regional Studies*, 8 (2016) 162–181.

- Harbaugh A.W., Banta E.R., Hill M.C., McDonald M.G., 2000. MODFLOW-2000, the U.S. Geological Survey modular ground-water model – “User guide to modularization concepts and the Ground-Water Flow Process”: U.S. Geological Survey Open-File Report 00-92, 121 p.
- Herut, B., Spiro, B., Starinsky, A., & Katz, A. (1995). Sources of sulfur in rainwater as indicated by isotopic $\delta^{34}\text{S}$ data and chemical composition, Israel. *Atmospheric Environment*, 29(7), 851-857.
- Hoefs J., 2004. *Stable Isotope Geochemistry*. Springer-Verlag Berlin. ISBN3-540-40227-6.
- Hultberg H., ApSimon H., Church M.R., Greenfelt P., Mitchell M.J., Moldan F., Ross H.B., 1994. Chapter 10: Sulphur. In: B. Moldan and J.Cerny (Eds), *Biogeochemistry of Small Catchments: a Tool for Environmental Research*, SCOPE, John Wiley & Sons, Chichester, pp.215-254.
- Huyakorn P. S., Lester B. H., Faust C. R., 1983. Finite element techniques for modeling groundwater flow in fractured aquifers. *Water Resources Research*, 19(4), 1019-1035.
- ISPRA, 2009. Piano della caratterizzazione delle aree esterne al polo industriale di Portovesme. Risultati delle attività investigazione ed analisi di rischio, Relazione finale. Comune di Portoscuso. 203 p.
- ISPRA, 2011. Istruttoria relativa al documento: Comune di Portoscuso “Analisi di Rischio per le Strade Waeltz”. Allegato al Progetto definitivo di messa in sicurezza delle strade Waelz. Comune di Portoscuso, 21 p.
- ISPRA, 2012. Note illustrative della Carta Geologica d’Italia alla scala 1:50000, foglio 564 Carbonia. Progetto CARG, Regione Autonoma della Sardegna; http://www.isprambiente.gov.it/Media/carg/note_illustrative/564_Carbonia.pdf.
- ISPRA, 2015. Carta Geologica D’Italia alla scala 1: 50000, foglio 555 Iglesias. Progetto CARG, Regione Autonoma della Sardegna;
- ISPRA, 2017. Linee guida recanti la procedura da seguire per il calcolo dei valori di fondo per i corpi idrici sotterranei (DM 6 luglio 2016); Manuale linee guida 155/2017.
- Kazemi H., 1969. «Pressure transient analysis of naturally fractured reservoirs with uniform fracture distribution», *Soc. Pet. Eng. J.*, 9, pp. 451-462.
- Kim Y., Lee K. S., Koh D. C., Lee D. H., Lee S. G., Park, W. B., Woo N. C., 2003. Hydrogeochemical and isotopic evidence of groundwater salinization in a coastal aquifer: a case study in Jeju volcanic island, Korea. *Journal of Hydrology*, 270(3), 282-294.
- Krothe N. C., Libra R. D., 1983. Sulfur isotopes and hydrochemical variations in spring waters of southern Indiana, USA. *Journal of Hydrology*, 61(1-3), 267-283.
- Krouse H. R., Tabatabai M. A., 1986. Stable sulfur isotopes. *Sulfur in Agriculture, (sulfurinagricul)*, 169-205.

- Krouse H. R., Grinenko V. A., 1991. Stable isotopes: natural and anthropogenic sulphur in the environment. SCOPE 43. John Wiley and Sons, Chichester. 440 p.
- Krouse H. R., Mayer B., 2000. Sulphur and oxygen isotopes in sulphate. In *Environmental tracers in subsurface hydrology*. Springer US, 195-231.
- Lewicka-Szczebak D., Trojanowska A., Gorka M., Jedrysek M.O., 2008. Sulphur isotope mass balance of dis-solved sulphate ion in a freshwater dam reservoir. *Environ Chem Lett* 6(3): 169-173.
- Lin L., Lin H., Xu Y., 2014. Characterisation of fracture network and groundwater preferential flow path in the Table Mountain Group (TMG) sandstones, South Africa. *Water SA*, 40(2), 263-272.
- Long JCS, Witherspoon PA., 1985. The relationship of the degree of interconnection to permeability in fracture networks. *J Geophys Res* 90:3087–3098.
- Long JCS, Remer JS, Wilson CR, Witherspoon PA., 1982. Porous media equivalents for networks of discontinuous fractures. *Water Resour Res* 18(3):645–658.
- Longinelli A., Deganello S., 1999. *Introduzione alla Geochimica*, UTET, Torino, XVI-460 p.
- MacNamara J., Thode H. G., 1950. Comparison of the isotopic constitution of terrestrial and meteoritic sulfur. *Physical Review*, 78(3), 307.
- Marchetto D., Novelli A. A., Libralato G., Losso C., 2006. Applicazione di una batteria di saggi ecotossicologici per la valutazione della qualità dei sedimenti dell'area del Sulcis (Sardegna Sud occidentale). *Biol.Mar.Medit*, 13(1): 726-730.
- Massidda A., Tradori M., Fiori G., Chessa G., 2007. Honey bees as bioindicators of environmental contamination in the industrial and mining area of Sulcis-Iglesiente-Sardinia. *Redia*, XC, 115-119.
- Massoli-Novelli R., Palmerini V., 1970. Studio mineralogico e sedimentologico di alcune litofacies sedimentarie delle zone di Sarroch-Pula e del Cixerri (Sardegna Sud-Occidentale) *Rendiconti del Seminario della Facolta di Scienze della Universita di Cagliari*, vol. 40, 3-4, 426-451.
- Mast M. A., Turk J.T., Ingersoll G.P., Clow D.W., Kester C.L., 2001. Use of stable sulfur isotopes to identify sources of sulfate in Rocky Mountain snowpacks. *Atmospheric Environment* 35, 3303-3313.
- Moncaster S.J., Bottrell S.H., Tellam J.H., Lloyd J.W., Konhauser K.O., 2000. Migration and attenuation of agrochemical pollutants: insight from isotopic analyses of groundwater sulphate. *J Contam Hydrol* 43:147–163.
- Mongelli G., Monni S., Oggiano G., Paternoster M., & Sinisi R., 2013. Tracing groundwater salinization processes in coastal aquifers: a hydrogeochemical and isotopic approach in the Na-Cl brackish waters of northwestern Sardinia, Italy. *Hydrology and Earth System Sciences*, 17(7), 2917-2928.

- Morra V., Secchi F.A., Assorgia A., 1994. Petrogenetic significance of peralkaline rocks from Cenozoic calc-alkaline volcanism from SW Sardinia, Italy. *Chemical Geology*, Vol 118, 1-4, 109-142.
- Mortimer L., Aydin A., Simmons C.T., Love A.J., 2011. Is in situ stress important to groundwater flow in shallow fractured rock aquifers, *J Hydrol* 399:185–200.
- Mulas G., Taccori A., Pilintus G., Fois D., Porcu D.M., Cosseddu G., Canino G., Cipolla G., Biggio M.L., Vinci D., Dessì R., 2016. Piano Urbanistico Comunale in Adeguamento dal PPR al PAI, Studio di Compatibilità Geologica e Geotecnica, Relazione di Compatibilità geologica e geotecnica. Comune di Portoscuso.
- Murru M., Salvadori A., 1987. Ricerche stratigrafiche sul bacino paleogenico del Sulcis (Sardegna sud-occidentale). *Geologica Romana*, 26, 149-165.
- Neuman S.P., 2005. Trends, prospects and challenges in quantifying flow and transport through fractured rocks. *Hydrogeol* 13:124–147.
- Nordstrom D.K., 1977. Thermochemical redox equilibria of Zobell's solution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 1835-1841.
- Norman A.L., Anlauf K., Hayden K., Thompson B., Brook Jeffrey R., Li Shao-Meng, Bottenheim J., 2006. Aerosol sulphate and its oxidation on the Pacific NW coast: S and O isotopes in PM2.5 *Atmospheric Environment*, 40, 2676–2689.
- Otero N., Soler A., 2002. Sulphur isotopes as tracers of the influence of potash mining in groundwater salinisation in the Llobregat Basin (NE Spain). *Water Research*, 36, 3989–4000.
- Otelli L., 2002. Studio situazione attuale della falda idrica nel sottosuolo dello stabilimento dell'Eurallumina S.p.A. di Portovesme. Report Eurallumina.
- Ottonello G., 1996. Principi di geochimica. Zanichelli editore S.p.A., Bologna, 708 p.
- Pecorini G., Pomesano Cherchi A., 1969. Ricerche geologiche e biostratigrafiche sul Campidano meridionale, (Sardegna). *Mem. Soc. geol. It.*, 8, 422-450.
- Petitta M., Primavera P., Tuccimei P., & Aravena R., 2011. Interaction between deep and shallow groundwater systems in areas affected by Quaternary tectonics (Central Italy): a geochemical and isotope approach. *Environmental earth sciences*, 63(1), 11-30.
- Petrini R., Pennisi M., Antisari L. V., Cidu R., Vianello G., & Aviani U., 2014. Geochemistry and stable isotope composition of surface waters from the Ravenna plain (Italy): implications for the management of water resources in agricultural lands. *Environmental earth sciences*, 71(12), 5099-5111.
- Piper, A.M., 1953. A graphic procedure in geochemical interpretation of water analysis. In: *USGS Groundwater Note*. vol. 12. pp. 63 (USA).

- Piras P. L., Mulas G. F., 2011. Exposure assessment to food contaminants on edible fish, clams and crustaceans in a coastal environment facing a mining and industrial area in Sardinia (Sulcis-Iglesiente). *Italian Journal of Food Safety*, 1(2), 61-69.
- Pittalis D., Carrey R., Da Pelo S., Carletti A., Biddau R., Cidu R., ... & Ghiglieri, G., 2018. Hydrogeological and multi-isotopic approach to define nitrate pollution and denitrification processes in a coastal aquifer (Sardinia, Italy). *Hydrogeology Journal*, 1-20.
- Porru M.C., 2015. Caratterizzazione idrogeologica e idrogeochimica degli acquiferi di Portoscuso con particolare riferimento alle concentrazioni del manganese. Tesi di Laurea inedita. Università degli studi di Cagliari, 60 p.
- Rasmussen T.C., 1988. Fluid flow and solute transport through three-dimensional networks of variably saturated discrete fractures, Ph.D. Dissertation, Department of Hydrology and Water Resources, University of Arizona.
- Reeves D. M., Parashar R., Pohll G., Carroll R., Badger T., Willoughby K., 2013. The use of discrete fracture network simulations in the design of horizontal hillslope drainage networks in fractured rock. *Engineering Geology*, 163, 132-143.
- Ronga F., 2010. Petrogenesi delle vulcaniti del Sulcis (Sardegna Sud-occidentale). Università degli studi di Catania in consorzio con Università degli studi di Napoli "Federico II", 159 p.
- Saras Ricerche, 2006. Integrazione al Piano di Caratterizzazione DM 471/99. Stabilimento di Portovesme. Report Eurallumina.
- Scesi L., Gattinoni P., 2007. La circolazione idrica negli ammassi rocciosi. CEA., 150 p.
- Shapiro A., Andersson J., 1983. Steady state fluid response in fractured rock: a boundary element solution for a coupled, discrete fracture continuum model, *Water Resources Res.*, 19 (4), pp. 959-969.
- SIMAM, 2012. Impianto mobile modulare per il trattamento delle acque di falda. Bacino dei Fanghi Rossi Eurallumina S.p.A. Località Sa Foxi - Comune di Portoscuso, Severn Trent Water Purification S.p.A. Sistemi di campionamento Acque di falda Metodo low-flow (campionamento a basso flusso), 147 p.
- Soler A., Canals A., Goldstein S. L., Otero N., Antich, N., & Spangenberg J., 2002. Sulfur and strontium isotope composition of the Llobregat River (NE Spain): tracers of natural and anthropogenic chemicals in stream waters. *Water, Air, and Soil Pollution*, 136(1-4), 207-224.
- Tamburo E., Varrica D., Dongarrà G., Alaimo M., Monna F., Losno R., ...Valenza M., 2017. Lead isotopes in biological matrices to identify potential sources of contamination: the case study of Sulcis-Iglesiente district (SW Sardinia, Italy). In *Geosciences: a tool in a changing world*. IT., 630 p.
- Tamburrini D., Uras I., 1967. Le mineralizzazioni a Barite e Fluorite nella zona di Mont Ega (Sulcis). *Res. Ass. Min. Sarda*, 72 (7): 21-54.

- Tazioli A., Boschi G., Carlini A., 2002. Monitoraggio dell'inquinamento da discariche: metodi isotopici per individuare la presenza di contaminazione delle acque sotterranee. *Giornale di Geologia Applicata*, 2, 130-136.
- Therrien R., 1992. «Three dimensional analysis of variably-saturated flow and solute transport in discretely-fractured porous media», Ph.D. Thesis, Department of Earth Sciences, University of Waterloo.
- U.S. Geological Survey., 2002. *Compilation of Minimum and Maximum Isotope ratios of selected elements in naturally occurring terrestrial materials and reagents*. Reston, Virginia.
- Varrica D., Tamburo E., Milia N., Vallascas E., Cortimiglia V., De Giudici G., ... Losno R., 2014. Metals and metalloids in hair samples of children living near the abandoned mine sites of Sulcis-Inglesiente (Sardinia, Italy). *Environmental research*, 134, 366-374.
- Vecchio, A., Guerra, M., Mulas, G., 2012. Manganese and Sulphate Background in Groundwater at Portoscuso (Sardinia): A Tool for Water Management in a Large Contaminated Area. In *Clean Soil and Safe Water* Springer, Dordrecht, pp. 77-90.
- Voeckler H., Allen D. M., 2012. Estimating regional-scale fractured bedrock hydraulic conductivity using discrete fracture network (DFN) modeling. *Hydrogeology Journal*, 20(6), 1081-1100.
- Wang M., Kulatilake P., Um J., Narvaiz J., 2002. Estimation of REV size and three-dimensional hydraulic conductivity tensor for a fractured rock mass through a single well packer test and discrete fracture fluid flow modeling. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 39(7), 887-904.
- Widory D., Kloppmann W., Chery L., Bonnin J., Rochdi H., & Guinamant J. L., 2004) Nitrate in groundwater: an isotopic multi-tracer approach. *Journal of contaminant hydrology*, 72(1-4), 165-188.
- Yamanaka M., & Kumagai Y., 2006. Sulfur isotope constraint on the provenance of salinity in a confined aquifer system of the southwestern Nobi Plain, central Japan. *Journal of hydrology*, 325(1), 35-55.
- Zapponi G. A., Marconi A., 2003. Inquinamento da particelle fini aerodisperse e stime di rischio sanitario. *ANNALI-ISTITUTO SUPERIORE DI SANITA*, 39(3), 387-394.

http://venus.unive.it/miche/cicli_ecosis/0036.htm

http://www.difesambiente.it/geosfera/ciclo_zolfo.aspx

<http://www.museosulphur.it/cose/>

<http://www.scienze-naturali.com/il-ciclo-dello-zolfo/1266>

Ringraziamenti

Si ringrazia:

-Il Comune di Portoscuso e il Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche dell'Università di Cagliari per i dati non pubblicati messi a disposizione e per il supporto finanziario e logistico,

- la Società aQa Srl per le attrezzature messe a disposizione durante le attività di campionamento e Marco Pilia per l'aiuto,

-ARPAS, per la collaborazione durante le attività di campionamento,

-Carbosulcis per l'accesso al pozzo minerario,

- sia per tutto l'aiuto offerto che per la grande simpatia, Cristina Buttau, Francesca Podda, Riccardo Biddau, Salvatore Vacca, Giorgio Ghiglieri e Antonio Funedda.

-Il professor Gargini per la sua disponibilità e il suo impegno. Grazie per aver reso possibile questa collaborazione tra due Università che mi hanno dato tanto.

Un grazie speciale alla professoressa Stefania Da Pelo, che ancora una volta, si è dimostrata la relatrice che tutti vorrebbero avere! Grazie per averci riaccolto a braccia aperte, per avermi fatto sentire in famiglia, grazie per il sostegno, la pazienza, la simpatia, per l'immensa disponibilità dimostrata e per la sua grande umanità. Grazie per tutte le cose che mi ha insegnato.

Desidero ringraziare tutte le persone che mi hanno sostenuto con il loro affetto:

Le "Belle rischiose", compagne di studio e di risate, grazie per tutti i bei momenti trascorsi insieme. Un grande grazie a Giorgia per aver stampato e consegnato questa tesi (se mi sto laureando lo devo anche alla tua super gentilezza).

I miei amici, a quelli che ci sono da sempre e a quelli che ho incontrato in questo percorso.

In particolare ad Alice, amica, coinquilina, compagna di esami, di tesi e di divertimento, grazie per tutto il cibo condivo sia nei momenti di felicità che di disperazione.

Grazie di CUORE a Daniele per il sostegno, l'aiuto, la serenità e per tutto quello che non riesco a esprimere con le parole.

Un grazie IMMENSO alla mia famiglia che mi ha supportato e sopportato, grazie a babbo per tutti i deliziosi manicaretti, grazie a mamma per avermi concesso il pieno possesso della Pandina gialla, che ringrazio a sua volta per avermi accompagnato in tutti i mesi di tesi.

Indice degli allegati

Allegato 1: Dati piezometri	3
Allegato 2: Risultati indagini idrogeologiche	5
Allegato 3: Carte piezometriche	7
Allegato 4: Risultati indagini idrochimiche	8
Allegato 5: Tecniche analitiche utilizzate	10
Allegato 6: Qualità analitica cationi maggiori.....	11
Allegato 7: Qualità analitica elementi minori.....	12
Allegato 8: Concentrazione elementi minori (2018)	13
Allegato 9: Concentrazione elementi minori (2015)	14
Allegato 10: Concentrazione elementi minori nelle acque piovane.....	16
Allegato 11: Risultati analisi isotopiche $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ e $\delta^2\text{H-H}_2\text{O}$	17
Allegato 12: Dati chimismo acque 2018.....	18
Allegato 13: Dati chimismo acque 2015.....	19
Allegato 14. Dati confronto chimismo 2015 vs 2018.....	20

Allegato 1: Dati piezometri

Dati dei piezometri rilevati nella campagna piezometrica. In verde sono colorati i pozzi filtrati solo nelle vulcaniti, in arancione quelli filtrati solo nelle sabbie, in blu quelli filtrati in entrambi, in nero quelli in cui il tratto filtrato è ignoto. Nell'ultima colonna è riportata l'unità su cui è stato impostato il tratto filtrato dei piezometri e la profondità in m. (es: il tratto filtrato del PS01 va da 13 m fino a 18 m da p.c. e risulta collocato nell'unità CBU). Legenda (dalla più recente alla più antica): Sb= sabbie, NUR=rioliti di Nuraxi, CBU= rioliti di Monte Crobu, SRC= rioliti di Seruci, PRU= rioliti di Paringianu, ULM= comenditi di Monte Ulmus, CDT= unità comenditiche.

Well Name	Coordinate Gauss-Boaga		Quota (m s.l.m.)	Prof. pozzo (m)	Elevazione Boccapozzo (m su p.c.)	Tratto fenestrato (m da p.c.)
	E	N				
PS01	1449363	4342727	108.66	20.00	0.00	CBU (13-18)
PS02	1449534	4341587	105.41	15.00	0.25	NUR (5-14)
PS04	1449747	4340568	66.67	15.00	0.20	NUR (4-14)
PS05	1449578	4339794	34.68	15.00	0.31	NUR (5-15)
PS05C(PZ2)	1449519	4339571	20.42	18.00	0.00	NUR
PS05D(PZ1)	1449424	4339509	18.36	18.00	0.00	NUR
PS07	1450881	4338830	68.79	15.00	0.33	NUR (8-13)
PS09	1450498	4338646	52.46	15.00	0.27	NUR (6-12)
PS10	1449791	4338474	26.63	15.00	0.35	NUR (6-14)
PS11	1450022	4338165	29.72	15.00	0.20	NUR (9-14)
PS12	1450797	4338094	40.45	15.00	0.30	NUR (9-14)
PS13	1450369	4337799	24.15	15.00	0.25	NUR (3-8)
PS14	1451757	4337661	45.34	15.00	0.25	PRU (6-14)
PS20	1452245	4336864	48.59	15.00	0.25	PRU (3-13)
PS21	1449782	4339232	35.77	15.00	0.22	NUR (8-13)
PS24	1449030	4341256	72.14	15.00	0.25	NUR (4-14)
PS25	1447554	4341545	46.69	15.00	0.00	Sb+NUR (8-14)
PS26	1449487	4340038	45.67	15.00	0.17	NUR (3-13)
PS29	1446059	4340452	22.86	15.00	0.25	Sb (3-15)
PS30	1450802	4336466	14.93	15.00	0.00	Sb+PRU (4-13.20)
PS31	1450810	4335558	23.21	15.00	0.00	PRU (7-13)
PS33	1451286	4334765	5.62	15.00	0.00	Sb (4-13)
PS34	1447736	4344062	113.04	15.00	0.23	CBU+SER (5-10)
PS35	1448525	4343245	133.58	15.00	0.33	NUR (8-14)
PS36	1448449	4342698	114.33	15.00	0.24	Sb (3-12)
PS37	1448902	4342290	128.02	15.00	0.37	NUR (7-13)
PS38	1446632	4339692	14.87	15.00	0.28	NUR (4-9)
PS39	1451237	4335998	9.38	20.00	0.10	Sb (3-17)
PZ_BC1	1450216	4335738	2.46	7.00	0.11	Sb
Pz_BC2	1450007	4336270	3.86	7.00	0.36	Sb
Pz_BC3	1449255	4336313	2.51	6.00	0.30	Sb
PZP01	1449293	4342152	122.17	25.00	0.30	NUR+CBU (7-16)
PZP02	1449784	4341076	87.73	32.00	0.30	NUR+CBU (18-29)
PZP03	1449944	4340048	44.10	69.00	0.00	NUR+CBU (38.80-8.80)
PZP06	1450128	4338963	39.51	36.00	0.27	NUR+CBU (24.50-5.50)

Well Name	Coordinate Gauss-Boaga		Quota (m s.l.m.)	Prof. pozzo (m)	Elevazione Boccapozzo (m su p.c.)	Tratto fenestrato (m da p.c.)
	E	N				
PZP07	1450640	4338936	64.18	20.00	0.27	NUR (5.30-14.30)
PZP08	1450615	4338216	41.06	20.00	0.25	NUR+CBU (4-14)
PZP09	1451943	4337612	47.25	85.00	0.25	ULM+CDT (33-83)
PZP10	1448184	4343774	134.72	32.00	0.30	NUR+CBU (4-19)
PZP11	1450911	4337077	34.13	90.00	0.37	ULM+CDT (56-87)
PZP12	1452051	4336293	40.67	133.00	0.35	ULM (58-130)
PZP13	1452876	4336254	40.63	80.00	0.25	ULM+CDT (28-78)
PZP14	1446038	4342258	97.40	43.50	0.25	NUR (20.50-40.50)
PZP15	1448252	4343014	126.71	25.00	0.25	NUR (7-23)
PZP16	1446133	4341054	42.78	34.50	0.50	NUR+CBU (15-32)
PZP18	1448565	4341679	79.85	20.00	0.29	NUR (6-15)
PZP19	1446340	4340198	22.82	31.00	0.29	NUR (16-29)
PZP24	1447281	4343634	76.59	40.00	0.23	NUR (4-22)
PZP25	1447006	4342469	58.25	50.00	0.32	Sb+NUR+CBU (20-30)
SW01	1445726	4341025	24.00	12.60	0.23	Sb+NUR (2-13)
SW05	1446288	4341891	83.04	9.00	0.33	NUR (1-9)
SW09	1447420	4340701	39.42	9.50	0.31	NUR (1-9)
SW12	1448233	4341866	68.93	10.00	0.16	NUR (1-9)
SW14	1447967	4342223	51.67	10.00	0.27	NUR (1-10)
SW15	1447101	4342417	76.18	11.00	0.27	Sb (2-12)
SW18	1446494	4342955	60.00	7.50	0.25	CBU (1-5)
SW19	1446647	4343145	63.00	10.30	0.25	NUR (1-9)
SW20	1447267	4342932	58.04	15.00	0.15	CBU (1-12)
SW21	1448886	4341174	63.10	9.50	0.23	NUR (1-9)
SW22	1449826	4340499	63.10	13.00	0.21	NUR (1-14)
SW26	1451867	4335913	20.93	10.00	0.24	PRU (1-9)
SW27	1447740	4340759	31.26	15.00	0.30	Sb (2-14)
2762	1451341	4340764	99.00	Ignota	0.00	_
2777	1451606	4345458	118.00	Ignota	0.25	_
LCM	1448140	4344116	111.00	Laghetto	_	SRC+AQC
LPZ4	1448862	4339827	17.94	25.50	0.27	SRC+AQC
PCM	1448293	4344104	129.00	Ignota	0.10	SRC+AQC
PSRC	1449562	4343989	150.00	248.00	0.00	SRC+AQC
PZV6	1449200	4344483	167.00	48.60	0.23	SRC+AQC
SAC-PE1	1448779	4344525	127.00	22.00	0.40	SRC+AQC
SG	1447659	4344253	78.20	Sorgente_	_	SRC+AQC

Allegato 2: Risultati indagini idrogeologiche

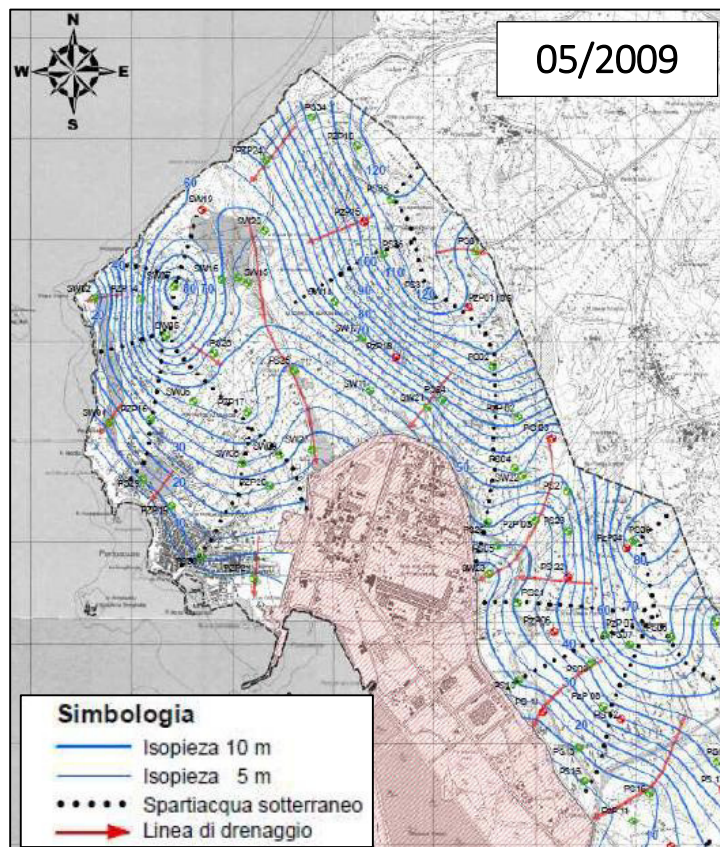
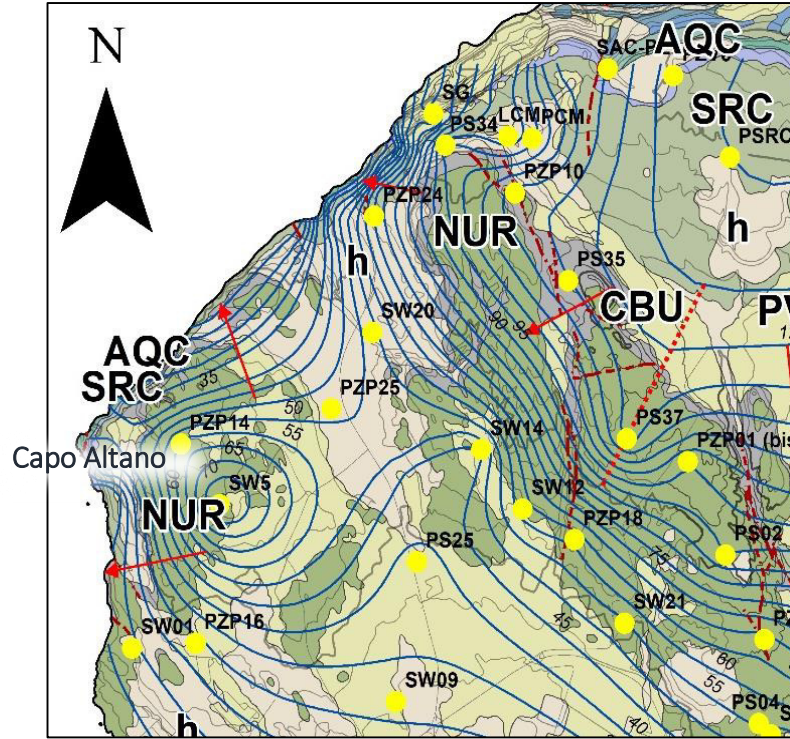
Risultati indagini idrogeologiche. Nella seconda colonna è stato indicato quali punti sono stati utilizzati per la costruzione delle isofreatiche. Nell'ultima colonna è riportata l'Unità su cui è stato impostato il tratto filtrato dei piezometri e la profondità in m. (es: il tratto filtrato del PS01 va da 13 m fino a 18 m e risulta collocato nell'Unità CBU). Legenda dalla più recente alla più antica: Sb= Sabbie, NUR=Rioliti di Nuraxi, CBU= Rioliti di Monte Crobu, SRC= Rioliti di Seruci, PRU= Rioliti di Paringianu, ULM= Comenditi di Monte Ulmus, CDT= Unità comenditiche

Well Name	Utilizzato in carta	Soggiacenza	Quota Piezometrica
		m	m s.l.m.
PS01	Si	15.10	93.56
PS02	Si	10.69	94.72
PS04	Si	10.85	56.02
PS05	Si	7.11	27.88
PS05C(PZ2)	Si	8.29	12.13
PS05D(PZ1)	Si	8.69	9.67
PS07	Si	5.18	63.94
PS09	Si	15.20	37.53
PS10	Si	6.84	20.14
PS11	Si	15.05	14.87
PS12	Si	4.37	36.38
PS13	Si	15.00	9.15
PS14	No	15.00	30.34
PS20	No	Secco	
PS21(SI47)	Si	5.64	30.35
PS24	Si	Secco	
PS25	Si	8.93	37.76
PS26	Si	6.17	39.67
PS29	No	Secco	
PS30	No	9.50	5.43
PS31	No	Secco	
PS33	No	5.19	0.43
PS34	Si	10.42	102.85
PS35	Si	13.22	120.69
PS36	No	4.50	110.07
PS37	Si	5.40	123.00
PS38	Si	1.15	14.00
PS39	No	4.25	5.23
Pz_BC1	No	0.81	1.76
Pz_BC2	No	2.48	1.74
Pz_BC3	No	0.63	2.18
PZP01	No	22.57	99.90
PZP02	Si	19.68	68.35
PZP03	Si	11.65	32.45

Well name	Utilizzato in carta	Soggiacenza	Quota Piezometrica
		m	m s.l.m.
PZP06	Si	36.19	3.59
PZP07	Si	14.00	50.45
PZP08	Si	17.15	24.16
PZP09	Si	43.50	3.75
PZP10	Si	17.13	117.89
PZP11	Si	29.91	4.59
PZP12	Si	36.78	4.24
PZP13	Si	35.91	4.72
PZP14	Si	40.18	57.22
PZP15	Si	Secco	-
PZP16	Si	14.46	28.82
PZP18	Si	18.47	61.67
PZP19	Si	Secco	-
PZP24	Si	6.96	69.86
PZP25	Si	9.86	48.71
SW01	Si	5.24	18.99
SW05	Si	4.82	78.55
SW09	Si	7.79	31.94
SW12	Si	5.58	63.51
SW14	Si	6.18	45.76
SW15	No	9.53	66.92
SW18	No	Secco	-
SW19	No	Secco	-
SW20	Si	4.90	53.29
SW21	Si	9.42	53.91
SW22	Si	9.97	53.34
SW26	No	7.47	13.70
SW27	No	Secco	-
2762	Si	3.5	95.50
2777	No	5.58	112.42
LCM	Si	Laghetto	-
LPZ4	Si	11.14	7.07
PCM	Si	30.96	98.14
PSRC	Si	17.00	133.00
PZV6	Si	33.87	133.00
SAC-PE1	Si	7.15	120.00
SG	Si	Sorgente	-

Allegato 3: Carte piezometriche

Prima interpretazione Evidente anomalia in prossimità del SW 05. Eliminata nell'elaborazione finale.



Allegato 4: Risultati indagini idrochimiche

Risultati indagini idrochimiche. Misure effettuate nel mese di novembre. Nell'ultima colonna è indicato il tipo di acquifero intercettato (V=vulcanico, Sb=sabbie). In alcuni campi è riportata la sigla N.D (Non determinato), indica misure che per motivi tecnici non è stato possibile effettuare.

Well name	Quota Piezometrica (m s.l.m.)	pH	Cond (μ S)	T° °C	Tipo di acquifero (m)
PS01	93.56	6.51	>2	22	V
PS02	94.72	N.D	N.D	N.D	V
PS04	56.02	5.93	1780	21	V
PS05	27.88	6.94	710	21	V
PS05C(PZ2)	12.13	6.90	1411	21	V
PS05D(PZ1)	9.67	6.21	1695	21	V
PS07	63.94	6.30	>2	22	V
PS09	37.53	N.D	N.D	N.D	V
PS10	20.14	6.42	>2	22	V
PS11	14.87	N.D	N.D	N.D	V
PS12	36.38	7.35	1955	20	V
PS13	9.15	N.D	N.D	N.D	V
PS14	30.34	N.D	N.D	N.D	V
PS21(SI47)	30.35	6.60	1664	24	V
PS25	37.76	6.32	920	21	Sb+V
PS26	39.67	6.80	910	21	V
PS30	5.43	6.67	>2	23	Sb+V
PS33	0.43	6.97	1930	23	Sb
PS34	102.85	5.69	1589	25	V
PS35	120.69	6.54	942	20	V
PS36	110.07	N.D	N.D	N.D	Sb
PS37	122.99	6.67	740	24	V
PS38	14.00	7.27	>2	25	V
PS39	5.23	6.49	651	22	Sb
PZ_BC1	1.76	6.62	>2	17	Sb
Pz_BC2	1.74	7.04	>2	20	Sb
Pz_BC3	2.18	8.28	>2	19	Sb
PZP01 (bis)	99.90	N.D	N.D	N.D	V
PZP02	68.35	5.90	>2	21	V
PZP03	32.45	6.49	>2	22	V
PZP06	3.59	N.D	N.D	N.D	V
PZP07	50.45	6.31	>2	21	V
PZP08	24.16	6.20	>2	19	V
PZP09	3.75	N.D	N.D	N.D	V
PZP10	117.89	6.14	1904	22	V
PZP11	4.59	N.D	N.D	N.D	V
PZP12	4.24	N.D	N.D	N.D	V
PZP13	4.72	N.D	N.D	N.D	V

Well name	Quota Piezometrica (m s.l.m.)	pH	Cond (μ S)	T° °C	Tipo di acquifero (m)
PZP14	57.22	N.D	N.D	N.D	V
PZP16	28.82	6.93	1383	23	V
PZP18	61.67	6.71	757	20	V
PZP24	69.86	6.91	1610	21	V
PZP25	48.71	7.20	777	19	V
SW01	18.99	7.01	1688	22	V
SW05	78.55	N.D	N.D	N.D	V
SW09	31.94	6.86	1544	21	V
SW12	63.51	7.00	>2	21	V
SW14	45.76	6.82	>2	21	V
SW15	66.92	6.43	1725	23	Sb
SW20	53.29	6.38	>2	23	V
SW21	53.91	6.12	>2	21	V
SW22	53.34	6.29	1130	21	V
SW26	13.70	6.21	>2	21	Sb
2762	95.5	7.18	>2	22	V
2777	112.42	6.94	>2	20	V
LCM	Laghetto	8.14	>2	14	V
LPZ4	7.07	5.40	>2	21	V
PCM	98.14	6.00	>2	20	V
PSRC	90.00	7.50	1916	14	V
PZV6	133.00	6.80	>2	19	V
SAC-PE1	120.00	6.66	>2	17	V
SG	Sorgente	7.99	1463	12	V

Allegato 5: Tecniche analitiche utilizzate

Analisi effettuate per ogni componente chimico

Elementi	IC	ICP-MS	ICP-OES
Ag		X	
Al		X	
As		X	
B		X	X
Ba		X	
Be		X	
Bi		X	
Br	X		
Ca			X
Cd		X	X
Cl	X		
Co		X	X
Cr		X	X
Cu		X	X
F	X		
Fe		X	X
Ga		X	
K			X
Li		X	
Mg			X
Mn		X	X
Mo		X	
Na			X
Ni		X	X
NO ₂	X		
NO ₃	X		
Pb		X	X
PO ₄	X		
Rb		X	
Rh		X	
S	X (Come SO ₄)		X
Sb		X	
Se		X	
Se		X	
Si			X
Sr		X	
Te		X	
Tl		X	
U		X	
V		X	
Zn		X	X
HCO ₃	Metodo di Gran		

Allegato 6: Qualità analitica cationi maggiori

LOQ e bontà analitica per gli elementi maggiori determinati in ICP-OES.

ICP-OES	Massa	LOQ	EP-H-3	Accuratezza
		mg/L	mg/L	%
Ca	50	0.11	50.90	10
K	39	2.36	29.65	23
Mg	24	0.09	16.55	15
Na	23	0.63	38.20	-1

Allegato 7: Qualità analitica elementi minori

LOQ e bontà analitica per gli elementi maggiori determinati in ICP-MS. In EP-H-3 sono riportati i valori certificati. In rosso sono evidenziati i valori con una precisione o accuratezza oltre il 10%.

ICP-MS	Massa	LOQ	EP-H-3	Acc.za	Prec.ne
	mg	µg/L	µg/L	%	%
Li	7	0.21	390.00	21.59	12.45
Be	9	0.06	48.80	8.99	10.00
B	11	9.16	3400.00	18.67	9.06
Al	27	1.45	296.00	13.58	5.45
V	51	0.61	376.00	6.35	3.49
Cr	52	0.23	242.00	6.65	2.62
Cr	53	7.59	242.00	7.65	2.83
Fe	54	9.04	469.00	8.34	2.88
Mn	55	1.48	109.00	2.99	3.23
Ni	58	0.16	242.00	3.83	3.35
Co	59	0.01	36.60	<LOQ	3.07
Ni	60	0.07	242.00	6.12	3.46
Cu	63	0.78	487.00	5.25	3.39
Cu	65	0.21	487.00	4.79	2.85
Zn	66	3.84	2420.00	7.58	1.61
Zn	68	3.65	2420.00	7.68	1.72
Ga	69	0.02	–	–	5.23
As corr	75	0.18	–	–	2.66
As	75	0.20	122.00	-3.83	2.48
Se	78	8.34	115.00	6.80	2.20
Se	82	0.64	115.00	10.19	3.43
Rb	85	0.05			1.06
Sr	88	1.20	363.00	10.44	2.01
Mo	98	0.24	197.00	0.06	0.85
Ag	107	0.02	–	–	–
Cd	114	0.15	49.00	7.96	3.75
Sb	121	0.02	50.50	-4.50	4.03
Sb	123	0.01	–	–	3.95
Te	128	0.03	–	–	–
Ba	138	0.14	–	–	–
Tl	205	0.06	79.40	14.70	5.98
Pb	208	0.06	193.00	14.34	5.86
Bi	209	0.16	–	–	–
U	238	0.02	19.20	<LOQ	6.47

Allegato 8: Concentrazione elementi minori (2018)

Concentrazione elementi minori in mg/l. I valori che superano i limiti delle acque sotterranee sono stati evidenziati in rosso, i valori che superano i limiti di potabilità sono stati evidenziati in blu. Gli elementi V, Ga, Se, Rb, Mo, Ag, Sb, Te, Tl sono sempre risultati inferiori al LOQ.

	Si	Li	Be	B	Al	Cr	Fe	Mn	Ni
	µg/L								
SAC-PE1	18500	125	<0.1	464	<3.6	<0.6	<10	2750	6
PZV6	30500	29	<0.1	96	7	3	<18	7	5
LCM	7900	21	<0.1	400	17	2	<40	45	5.5
LPZ4	29300	150	16	330	770	<0.5	50	14000	255
PCM	3250	14	<0.6	187	27	1	30	7	3
PSRC	17900	10	<0.1	150	1.5	4	<9	<2	1
SG	15500	6	<0.1	<70	<1	<0.2	<10	<2	0.5
D-LGS 152/06			4	1000	200		200	50	20
D-LGS 31/01					200		200	50	

	Co	Cu	Zn	As	Sr	Cd	Ba	Pb
	µg/L							
SAC-PE1	1	14	7849	8	3442	30	22	1
PZV6	1	6	40	6	3100	1	236	3
LCM	1	12	37	5	1572	7	67	5
LPZ4	80	47	6700	25	1960	28000	33	7
PCM	0.2	20	90	4	831.4	7	53	6
PSRC	0.1	<12	20	2	520	<0.15	40	1
SG	0.1	1.9	60	3	434	1	41	3
D-LGS 152/06	50		3000			5		10
D-LGS 31/01								10

Allegato 9: Concentrazione elementi minori (2015)

Concentrazione minori nei campioni del 2015. I valori che superano i limiti delle acque sotterranee sono stati evidenziati in rosso, i valori che superano i limiti di potabilità sono stati evidenziati in blu.

	Li	Be	B	Al	Si	Fe	Mn	Ni	Co
	µg/L								
PS04	N.D.	2	54	<3	N.D.	109	783	9	5
PS10	77	14	160	<39	62	<63	899	12	1
PS15	42	0.5	236	<15	47	<25	3	9	0.1
PS21	N.D.	0.2	50	20	N.D.	25	11	6	<0.1
PS30	6	<0.3	175	<15	25	<25	4	6	0.13
PS34	N.D.	0.3	98	<3	N.D.	15	2	4	<0.1
PZBC1	N.D.	<0.04	511	7	N.D.	189	471	4	4.9
PZBC2	N.D.	<0.04	143	9	N.D.	12	204	1	0.3
PZF/B	N.D.	0.06	2830	<3	N.D.	1330	952	<0.2	0.2
PZP02	N.D.	2	40	<3	N.D.	27	3	12	0.1
PZP08	N.D.	1	186	<3	N.D.	262	283	3	1.2
PZP10	N.D.	0.07	79	<3	N.D.	15	2	4	<0.1
PZP11	13	<0.29	226	<15	56	<25	4	1	0.06
PZP12	51	<1.4	475	<78	48	<127	1	7	0.3
PZP18	N.D.	0.1	34	<3	N.D.	9	<1	3	<0.1
PZP24	N.D.	0.2	90	9	N.D.	14	1	1	<0.1
SG09	N.D.	0.01	6070	<3	N.D.	2540	2900	<0.2	2.1
SW15	N.D.	<0.04	44	<3	N.D.	223	119	2	1
SW24	27	<0.7	454	<39	27	<63	767	10	10
SW26	N.D.	<1	596	<78	42	<127	2148	16	2
Limite ex D-LGS 152/06		4	1000	200		200	50	20	50
Limite D- LGS 31/01				200		200	50		

	Zn	Sr	Cd	Sb	Ba	Pb	U
	µg/L						
PS04	31	N.D.	2	<0.1	N.D.	1	N.D.
PS10	182	943	3	0.6	145	2	<0.3
PS15	21	946	0.2	0.4	93	0.4	2.4
PS21	61	N.D.	<0.1	0.4	N.D.	2	N.D.
PS30	49	441	<0.1	0.1	51	<0.2	1
PS34	18	N.D.	<0.1	0.1	N.D.	1	N.D.
PZBC1	11	N.D.	0.9	0.3	N.D.	0.5	N.D.
PZBC2	23	N.D.	0.2	0.2	N.D.	1	N.D.
PZF/B	<2	N.D.	<0.1	0.2	N.D.	1	N.D.
PZP02	39	N.D.	0.4	0.3	N.D.	1	N.D.
PZP08	3	N.D.	<0.1	0.2	N.D.	1	N.D.
PZP10	7	N.D.	<0.1	0.2	N.D.	0.2	N.D.
PZP11	27	441	<0.13	0.3	74	<0.2	2
PZP12	70	5000	<0.7	<0.3	79	<1	31
PZP18	10	N.D.	0.1	0.3	N.D.	0.9	N.D.
PZP24	14	N.D.	0.1	0.1	N.D.	2	N.D.
SG09	44	N.D.	3.2	0.2	N.D.	<0.1	N.D.
SW15	3	N.D.	<0.1	0.1	N.D.	1	N.D.
SW24	43	2030	2	<0.3	105	<1	4
SW26	21	2420	2	<0.5	115	<1.06	5
LGS 152/06	3000					5	10
D-LGS 2/01							10

Allegato 10: Concentrazione elementi minori nelle acque piovane

Concentrazione elementi minori nelle acque piovane (P2, P3 e P11) e nelle soluzioni derivanti dalla lisciviazione dei filtri contenenti il particolato atmosferico (FU1, FU2)

	Li	Al	Cr	Fe	Mn	Ni	Co	Cu
	µg/L							
P2	0.91	<11	<0.2	<25	5.5	1	0.28	6.3
P3	<0.5	12	<0.2	<25	2.7	0.6	<0.1	4.1
P11	0.65	<11	<0.2	<25	1.3	0.4	<0.1	2.1
FU1	<3	4.7	1.4	<30	11	18	0.06	6.2
FU2	<3	4.1	1	<30	25	<5	0.1	6.9

	Zn	As	Rb	Sr	Mo	Cd	Sb	Ba	Pb
	µg/L								
P2	1108	3.2	0.68	42	<0.3	19	27	39	7.4
P3	384	1.9	0.51	24	<0.3	4	30	24	5.3
P11	265	<1.0	0.68	35	<0.3	3.6	4.2	29	1.6
FU1	53	<1	0.21	10	0.5	1	<0.1	4.4	1.1
FU2	217	3	0.17	5.5	0.8	10	0.6	7.4	7.1

Allegato 11: Risultati analisi isotopiche $\delta^{18}\text{O}\text{-H}_2\text{O}$ e $\delta^2\text{H}\text{-H}_2\text{O}$

Risultati analisi isotopiche di $\delta^{18}\text{O}\text{-H}_2\text{O}$ e $\delta^2\text{H}\text{-H}_2\text{O}$

Sample ID	$\delta^{18}\text{O}\text{-H}_2\text{O}$ vs. VSMOW (‰)	$\delta^2\text{H}\text{-H}_2\text{O}$ vs. Air (‰)
PS30	-5.9	-37.0
PZP11	-5.9	-35.3
PS15 / P2P22	-5.6	-31.8
PS10 11/03/15	-5.3	-31.4
SW24	-5.2	-31.8
SW26	-5.5	-31.8
PZP12	-5.7	-34.4
PzP02	-5.2	-29.5
PS04	-5.5	-31.2
Pzp18	-6.1	-36.1
Pzp10	-6.0	-35.0
PZP 08	-5.3	-33.0
PS 34	-5.9	-34.3
PZP 24	-5.8	-33.3
SW15	-5.6	-33.2
PZBC2	-5.6	-32.1
PzF/ B	-0.1	-2.8
SG9	0.9	3.2
Pz_BC1	-4.6	-26.3
PS_21	-5.5	-32.3
SG 8 27/5/16	1.3	0.2
SG8 15/06/16	1.5	7.9
SG 10	-1.2	-8.6
SG 11	-5.0	-27.6
PZP16	-5.8	-31.8
PZP 21	-5.9	-34.5
PZP 09	-5.8	-32.8
PZP 23	-5.9	-34.8
PZBC 3	0.7	5.4
PZ B	0.4	3.3
PZ1SP 28/05/16	-5.6	-31.5
PZP1SP 16/06/16	-5.6	-32.8
PS 06	-6.0	-34.5
PS 08	-5.5	-31.4
PS 10 12/05/15	-5.6	-31.8
PS 12	-5.8	-33.6
PS 16	-5.7	-39.6
PS 27	-6.0	-33.4
PS 28	-5.9	-33.1
PS 32	-5.0	-29.5
PS 33	-2.9	-17.5
PS 36	-6.0	-32.7
PS 38	-5.4	-30.1
PS 39	-6.0	-33.2

Allegato 12: Dati chimismo acque 2018

Dati concentrazioni utilizzate per la creazione del Diagramma di Piper. I campioni sono suddivisi in 8 gruppi: 1= Seruci, 2= Nuraxi, 3= Monte Crobu, 4=Paringianu, 5= pozzo marker industriale, 6=Sabbie, 7= acque piovane, 8=acqua di mare. Le concentrazioni in rosso sono quelle che superano i limiti

Nome	Analizzati da	Gruppo	Ca	Mg	Na	K	HCO ₃	Cl	SO ₄	NO ₃
			mg\l							
LCM	DSCG	1	250	176	634	31	230	780	1230	<0.2
LPZ4	DSCG	5	376	126	625	62	66	710	1600	23
P11	DSCG	7	7	4	32	2	20	61	13	4
P2	DSCG	7	10	5	36	2	18	73	15	6
P3	DSCG	7	5	3	21	1	13	41	8.95	3
PCM	DSCG	1	139	52	296	13	135	600	151	5
PS05	CHELAB	2	21	17	84	4	48	89	130	23
PS10	CHELAB	2	110	110	900	17	150	1600	480	<0.2
PS12	CHELAB	2	90	58	460	18	180	910	240	<0.2
PS15	CHELAB	3	130	79	390	21	140	960	310	3
PS21	CHELAB	2	35	24	220	10	87	370	150	<0.2
PS24	CHELAB	2	67	38	290	15	69	660	200	7
PS28	CHELAB	6	93	26	82	7	350	140	66	22
PS30	CHELAB	4	84	59	410	15	270	1000	210	16
PS34	CHELAB	1	29	24	230	18	63	430	110	2
PZ3	CHELAB	4	180	140	700	41	160	1400	660	16
PZBC1	CHELAB	6	220	140	950	26	640	1600	470	<0.2
PZBC2	CHELAB	6	150	64	310	12	350	680	290	2
PZBC3	CHELAB	6	67	170	15000	390	1000	23000	3800	<0.2
PZP 02	CHELAB	3	69	62	360	17	63	870	210	1
PZP 03	CHELAB	3	65	44	300	13	97	650	140	2
PZP 08	CHELAB	3	140	110	800	16	250	1400	630	2
PZP 10	CHELAB	3	35	40	300	10	67	340	450	<0.2
PZP 18	CHELAB	3	22	11	110	6	140	160	48	4
PZP 20	CHELAB	2	180	58	380	18	560	770	220	<0.2
PZP 22	CHELAB	4	190	33	130	6	170	300	390	<0.2
SW 02	CHELAB	1	340	180	1400	52	370	3300	450	4
SW14	CHELAB	2	35	19	94	6	110	160	59	2
SW15	CHELAB	6	210	36	65	6	570	92	360	<0.2
SW26	CHELAB	4	270	190	1300	45	450	2900	420	<0.2
PZV6	DSCG	1	419	188	578	28	219	1760	221	15
SAC-PE1	DSCG	1	540	220	1473	136	288	1230	3370	12
SG	DSCG	1	54	35	181	10	116	278	119	14
PSRC	DSCG	1	90	37	221	10	154	345	135	110
SW	Cherchi et al. 2009	8	466	1415	11020	457	142	20611	3788	

Allegato 13: Dati chimismo acque 2015

Dati utilizzati per la creazione del diagramma di Piper per le acque del 2015.

Nom		T°C	pH	Con.	Eh	Ca	Mg	Na	K	HCO ₃	Cl	SO ₄
		mg\l										
PS4	DSCG	21	6	1860	335	78	47	228	6	75	269	471
PS10	DSCG	22	6	5700	342	115	125	994	10	142	1600	525
PS15	DSCG	27	7	3080	307	134	81	364	16	204	773	281
PS21	DSCG	25	6	1740	345	42	31	262	8	101	375	219
PS30	DSCG	28	7	2200	362	79	53	285	11	304	471.4	163
PS34	DSCG	21	6	1650	368	21	27	248	15	65	423	117
PZBC1	DSCG	17	7	4940	223	102	125	780	14	411	1275	383
PZBC2	DSCG	19	8	2000	240	116	56	244	6	244	474	238
PZFB	DSCG	20	7	54100	-206	458	1200	12451	298	520	20350	2600
PZP02	DSCG	22	6	3120	376	68	69	440	9	61	872	195
PZP08	DSCG	20	6	5180	181	136	131	840	7	233	1333	631
PZP10	DSCG	23	7	2020	319	33	30	339	8	62	348	416
PZP11	SGS	27	8	2370	289	68	33	330	10	252	560	90
PZP12	SGS	22	7	18700	126	698	531	2565	56	466	6051	849
PZP18	DSCG	22	6	731	340	18	9	105	5	112	137	41
PZP24	DSCG	21	6	2320	359	67	43	316	11	65	591	218
SG09	DSCG	19	7	59400	-109	615	753	14862	207	881	22759	2531
SW15	DSCG	23	7	1410	125	136	39	63	3	188	99	409
SW24	DSCG	20	7	8890	348	373	259	1003	37	314	2531	604
SW26	DSCG	23	7	11600	186	340	265	1561	37	460	3488	568

Allegato 14. Dati confronto chimismo 2015 vs 2018.

I campioni sono stati suddivisi in due gruppi in base all'anno dell'effettuazione delle analisi.

Nome	Gruppo	Ca	Mg	Na	K	HCO ₃	Cl	SO ₄
		mg/l						
PS10	2015	115	125	994	9.8	142	1600	525
PS10	2018	110	110	900	17	150	1600	480
PS15	2015	134	81	364	16.1	204	773	281
PS15	2018	130	79	390	21	140	960	310
PS21	2015	42	31	262	8	101	375	219
PS21	2018	35	24	220	10	87	370	150
PS30	2015	79	53	285	11	304	471	163
PS30	2018	84	59	410	15	270	1000	210
PS34	2015	21	27	248	15	65	423	117
PS34	2018	29	24	230	18	63	430	110
PZBC1	2015	102	125	780	14	411	1275	383
PZBC1	2018	220	140	950	26	640	1600	470
PZBC2	2015	116	56	244	6	244	474	238
PZBC2	2018	150	64	310	12	350	680	290
PZP 02	2015	68	69	440	9	61	872	195
PZP 02	2018	69	62	360	17	63	870	210
PZP 10	2015	33	30	339	8	62	348	416
PZP 10	2018	35	40	300	9.8	67	340	450
PZP08	2015	136	131	840	7	233	1333	631
PZP08	2018	140	110	800	16	250	1400	630
PZP18	2015	18	9	105	5	112	137	41
PZP18	2018	22	11	110	6	140	160	48
SW15	2015	136	39	63	3	188	99	409
SW15	2018	210	36	65	5.9	570	92	360
SW26	2015	340	266	1561	37	460	3488	568
SW26	2018	270	190	1300	45	450	2900	420

