



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI CAGLIARI
FACOLTA' DI SCIENZE
LAUREA MAGISTRALE IN SCIENZE E TECNOLOGIE GEOLOGICHE

APPLICAZIONE DI TECNICHE DI TRACCIAMENTO IDROGEOLOGICO:
IL CASO DELLA MINIERA DI S'ACQUA BONA

Tesi di Laurea di Francesco Putzolu

Relatore: Prof. Giovanni Battista De Giudici

Correlatore: Francesca Podda

Anno accademico 2018 – 2019

Sommario

| | |
|---|----|
| INTRODUZIONE | 4 |
| INQUADRAMENTO GEOGRAFICO E GEOLOGICO | 7 |
| Il Plutone | 11 |
| I Giacimenti Piombo Zinciferi del Campo Filoniano dell'Arburese | 14 |
| Area di Montevecchio | 16 |
| I filoni di Pinadeddu | 16 |
| I Filoni meridionali | 16 |
| Cenni Storici | 18 |
| SORGENTE..... | 21 |
| Concessione S'Acqua Bona | 21 |
| PERCORSO | 28 |
| Principali fattori che controllano la mobilità degli elementi | 28 |
| Il percorso | 31 |
| BERSAGLIO | 31 |
| METODOLOGIE SPERIMENTALI..... | 32 |
| Condizionamento dei contenitori | 32 |
| La campagna di campionamento | 33 |
| Il Tracciamento | 36 |
| Misura della portata | 38 |
| Misura del carico | 42 |
| MISURE EFFETTUATE IN SITU | 44 |
| Conducibilità..... | 44 |
| Determinazione dell'alcalinità | 44 |
| Misura del pH | 45 |
| Misura del potenziale di ossido-riduzione (Eh) | 45 |

| | |
|--|----|
| Misura di ossigeno disciolto | 45 |
| MISURE IN LABORATORIO | 46 |
| Spettrometria di Emissione Atomica (AES) | 46 |
| Strategia di analisi..... | 48 |
| Spettrometria di Massa con Sorgente di Plasma ad Accoppiamento Induttivo (ICP–MS)..... | 49 |
| Cromatografia Ionica | 51 |
| Controlli analitici | 52 |
| RISULTATI E DISCUSSIONE | 53 |
| Dati analitici..... | 53 |
| Dati conducibilità..... | 53 |
| Potenziale di Ossido – Riduzione..... | 54 |
| Valori del pH..... | 54 |
| Concentrazione del Bromuro e Portata del fiume | 55 |
| Concentrazione Elementi..... | 56 |
| Carico Elementi | 62 |
| Discussione | 66 |
| Portata | 66 |
| Il paradigma sorgente-percorso-bersaglio..... | 67 |
| Ipotesi di intervento | 70 |
| CONCLUSIONE | 71 |
| APPENDICE..... | 78 |

INTRODUZIONE

La Terra è entrata in una nuova epoca, l'Antropocene, in cui l'uomo costituisce uno dei motori dominanti del cambiamento del Sistema Terra (Crutzen, 2002; Steffen, Crutzen, & McNeill, 2007). È quindi importante riuscire a stabilire dei limiti di azione entro i quali l'uomo possa operare senza compromettere gli equilibri interni che caratterizzano l'ecosistema incrementando le proprie conoscenze sulle sorgenti di inquinamento future e passate in maniera tale da predisporre degli interventi mirati ed efficaci volti all'eliminazione della sorgente di inquinamento e al risanamento dell'area bersaglio. Sebbene l'impronta delle prime attività umane possa talvolta essere vista alla scala regionale (ad esempio, regimi di fuoco alterati, estinzioni di megafauna), non vi è alcuna chiara evidenza che gli esseri umani abbiano influenzato il funzionamento del Sistema Terra a livello globale fino a poco tempo fa (Steffen, Crutzen, & McNeill, 2007).

Rockström et al. (2009) nella ricerca *Planetary Boundaries: Exploring the Safe Operating Space for Humanity* affermano:

“Le pressioni antropogeniche sul Sistema Terra hanno raggiunto una scala in cui non è più possibile escludere bruschi cambiamenti ambientali globali”.

Rockström et alii (2009) individuano nove parametri critiche delimitano i confini di sicurezza dell'ambiente a livello planetario. Essi comprendono i cicli biogeochimici globali di azoto, fosforo, carbonio e acqua; i principali sistemi di circolazione fisica del pianeta (il clima, la stratosfera, i sistemi oceanici); caratteristiche biofisiche della Terra che contribuiscono alla resilienza alla base della sua capacità di autoregolamentazione (marina e biodiversità terrestre, sistemi terrestri); e due caratteristiche critiche associate al cambiamento globale antropogenico (carico di aerosol e inquinamento chimico). Il superamento di uno o più valori soglia dei parametri definiti da Rockström et al. può essere deleterio o addirittura catastrofico e può condurre a cambiamenti ambientali non lineari e improvvisi, all'interno del continente e su sistemi a scala planetaria. Per 7 dei 9 parametri critici sono stati individuati dei valori soglia sulla base delle attuali conoscenze scientifiche e sono state proposte delle quantificazioni per sette di essi (Figura 1). I due valori soglia planetari per i quali non è ancora stato determinato un livello limite sono l'inquinamento chimico e il carico di aerosol atmosferico.

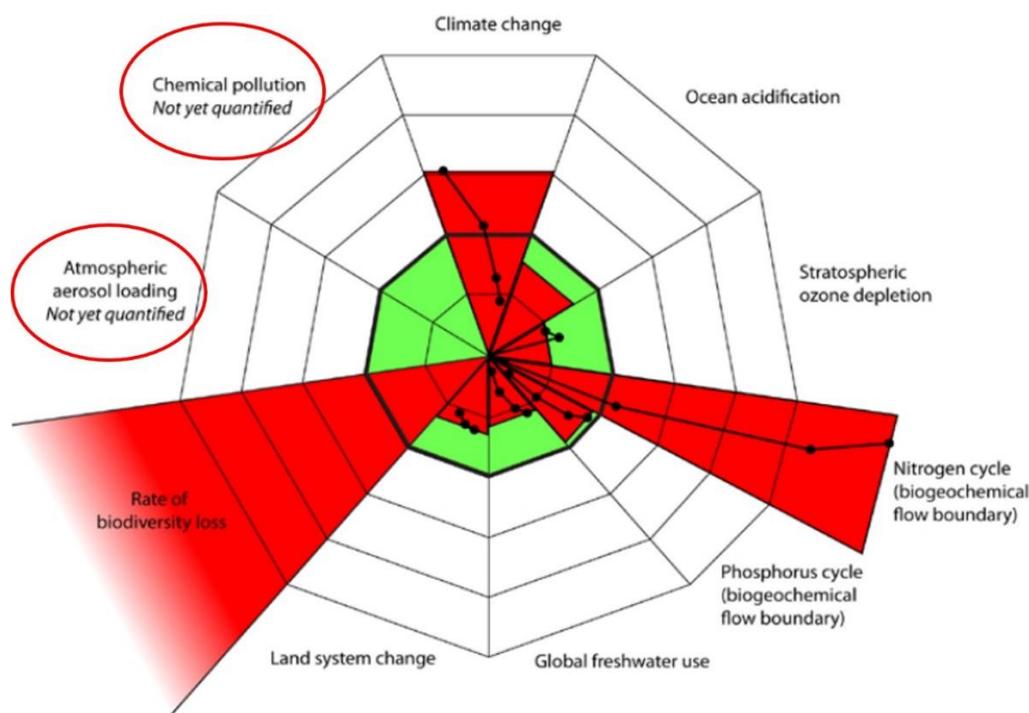


Figura 1 - Nell'immagine è mostrato il nonagono. Questo stima l'evoluzione delle variabili di controllo proposte dalla ricerca Rockström, et al. (2009) per sette confini planetari dai livelli preindustriali al presente. Il nonagono interno (verde) rappresenta lo spazio operativo entro il quale lo sfruttamento delle risorse non intaccherebbe la resilienza del sistema, mentre l'estensione dei cunei per ciascun limite mostra la stima della posizione corrente della variabile di controllo e se questa ha superato o meno i limiti di sicurezza dell'ambiente a livello planetario. Come evidenziato dall'immagine non sono ancora state quantificate le pressioni prodotte dall'inquinamento chimico e il carico di aerosol atmosferico. I punti mostrano la traiettoria recente stimata (dal 1950 al presente) di ciascuna variabile di controllo; from: (Rockström, et al., 2009).

La crescente pressione umana sul pianeta (Vitousek, Mooney, J, & J, 1997; Millennium Ecosystem Assessment, 2005a) richiede attenzione ad altri processi biofisici che sono di significato per la resilienza dei sottosistemi della Terra (Holling, 1973; Folke, et al., 2004; Gordon, Peterson, & Bennett, 2008) e il Sistema Terra nel suo complesso.

Alcuni processi del sistema terrestre, come il cambiamento dell'uso del suolo, non sono associati a soglie note su scala continentale-globale, ma possono, attraverso il continuo declino di funzioni ecologiche chiave (come il sequestro del carbonio), causare collassi funzionali, generando risposte che scatenano o aumentano la probabilità di una soglia globale in altri processi (come i cambiamenti climatici) (Rockström, et al., 2009).

L'inquinamento chimico influisce negativamente sulla salute umana e degli ecosistemi, ciò è stato osservato più chiaramente a livello locale e regionale, ma è ora evidente su scala globale. L'obiettivo di questo lavoro di tesi è poter fornire in futuro ulteriori dati, utili al miglioramento delle conoscenze sull'inquinamento minerario, all'individuazione delle pressioni ed una maggiore consapevolezza sui rischi a cui l'ecosistema va incontro, definendo in termini quantitativi l'impatto sulla qualità delle acque di un tratto del fiume Rio Melis, il quale risente della vicinanza della miniera di S'Acqua Bona.

Questo complesso minerario fa parte del distretto piombo-zincifero di Montevecchio -Ingurtosu - Gennamari, i cui problemi ambientali sono noti e studiati da tempo (Fanfani, 1996; Da Pelo, 1998; Caboi, Cidu, Fanfani, Lattanzi, & Zuddas, 1999; Biddau, De Pelo, & Dadea, 2001)

È già noto come in passato la scarsa sensibilità ambientale e la mancanza di precise normative hanno determinato consistenti fenomeni d'inquinamento in varie aree della Sardegna (Caboi, Cidu, Fanfani, Lattanzi, & Zuddas, 1999; Fanfani, et al., 2001; Frau & Arda, 2003).

La coltivazione dei giacimenti, la creazione di discariche nelle quali venivano e vengono raccolti i materiali di scarto frutto delle lavorazioni di arricchimento e di separazione dello sterile (ganga) dall'utile e il successivo abbandono di questo tipo di attività e dei complessi vanno a compromettere la qualità dell'ecosistema.

Questa ricerca è stata effettuata mediante una tecnica sviluppata a partire dal 1986 dal Dr. Briant Kimball e da altri studiosi dell'USGS. Essa si basa sulla misura della portata mediante l'immissione di traccianti specifici (Tracer Injection), sul rilevamento delle concentrazioni degli inquinanti mediante campionamento sinottico (Synoptic Sampling), e sulla successiva quantificazione del carico dei metalli trasportati dal corso d'acqua. Scelto il tratto di fiume da analizzare sono stati individuati 13 siti di campionamento, lungo il Rio Melis a quali si sono aggiunti 3 siti di campionamento per i 3 affluenti presenti all'interno del tratto di fiume scelto. I campionamenti hanno quindi consentito di stabilire un ipotetico ordine di priorità negli interventi di ripristino ambientale futuri in funzione del contributo specifico apportato dai tributari e dai fenomeni di ruscellamento ed erosione cui sono soggette le discariche presenti nell'area.

INQUADRAMENTO GEOGRAFICO E GEOLOGICO

Il presente studio interessa un'area del territorio comunale di Fluminimaggiore (Prov. di CA.) che si colloca nella parte sud-occidentale della Sardegna. La miniera di S'Acqua Bona è facilmente raggiungibile dalla S.S. 126 (Figura 2), all'altezza del chilometro 69 della Statale, una deviazione in forte pendenza immette su una carrareccia che nel giro di due chilometri porta direttamente al complesso minerario.

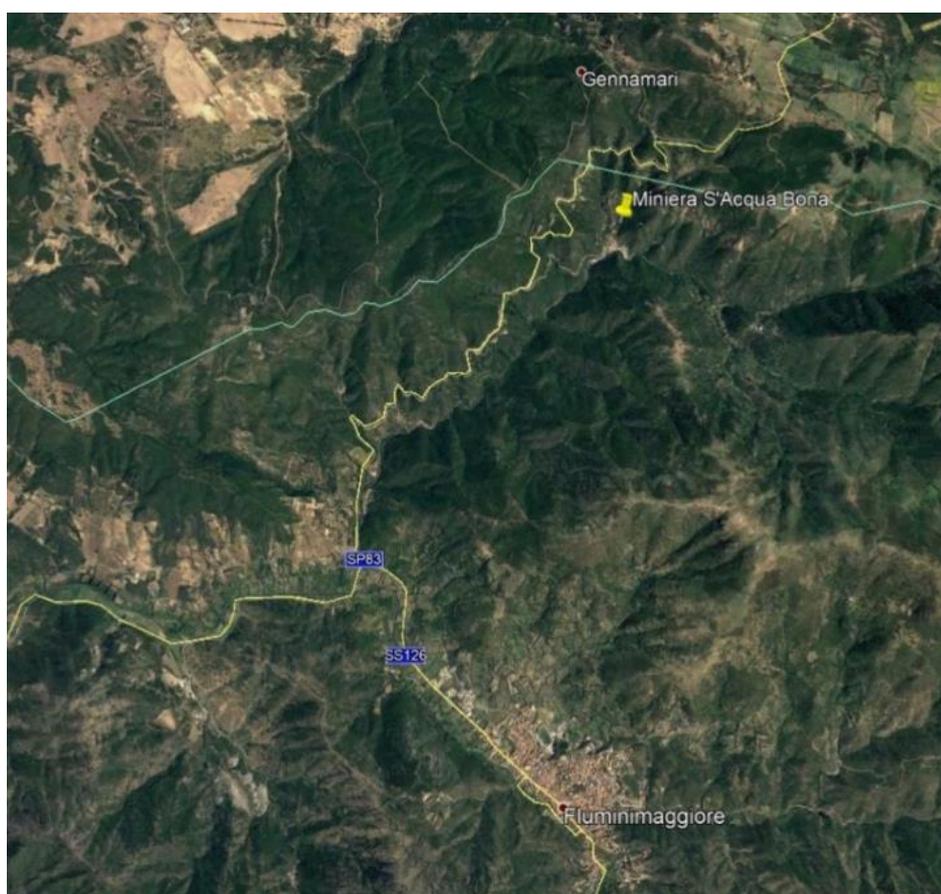


Figura 2 – Visuale della posizione della miniera di S'Acqua Bona rispetto al centro abitato di Fluminimaggiore.

Le immagini da Google Earth mostrano l'insieme dei fabbricati esterni di S'Acqua Bona e la loro collocazione rispetto al fiume Rio Melis oggetto di studio.

Essi comprendono la laveria, la galleria principale dalla quale si accedeva al Ribasso Fortuna, la torretta dell'argano che portava alla laveria il materiale estratto dai pozzi superiori, i dormitori per i dirigenti e quelli per gli operai (Figura 3).

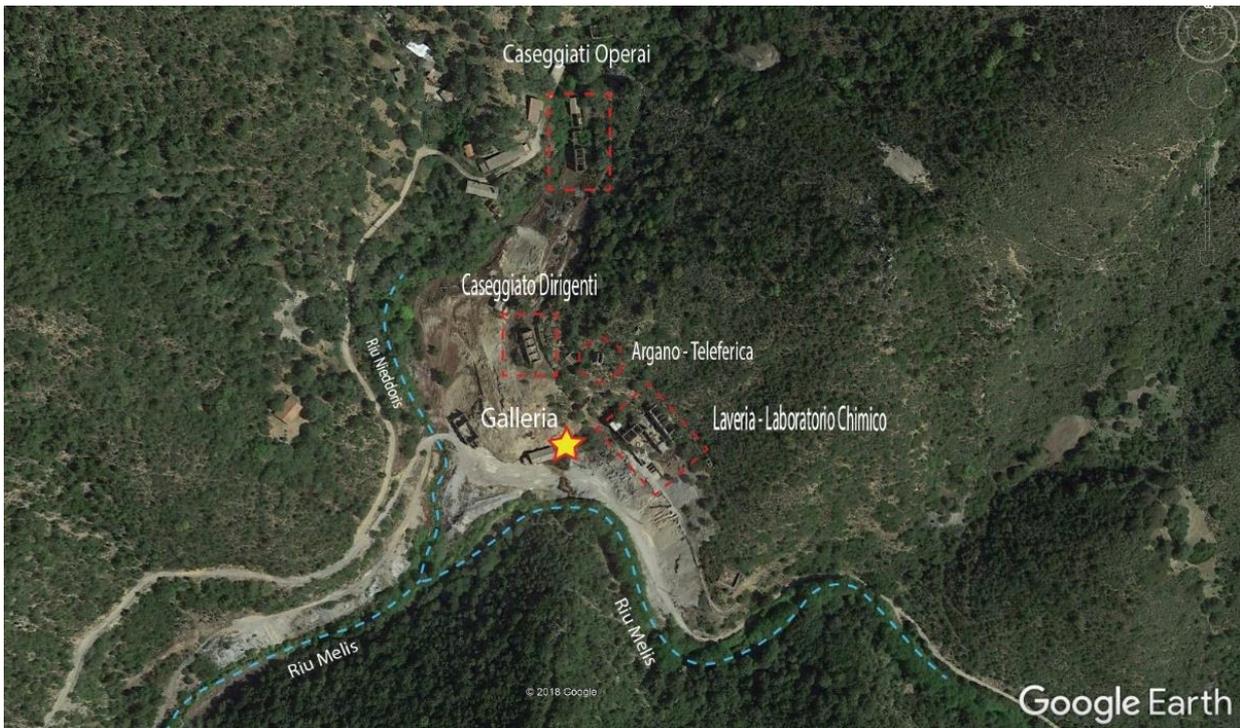


Figura 3 – Immagine da Google Earth che inquadra la posizione della miniera di S'Acqua Bona all'interno della valle con l'individuazione dei caseggiati della galleria rispetto ai fiumi Rio Melis e Rio Nieddoris.

L'area è compresa nei Foglio 224 - 225 Capo Pecora – Guspini della Carta Geologica D'Italia I.G.M. 1:100.000 (Figura 4).

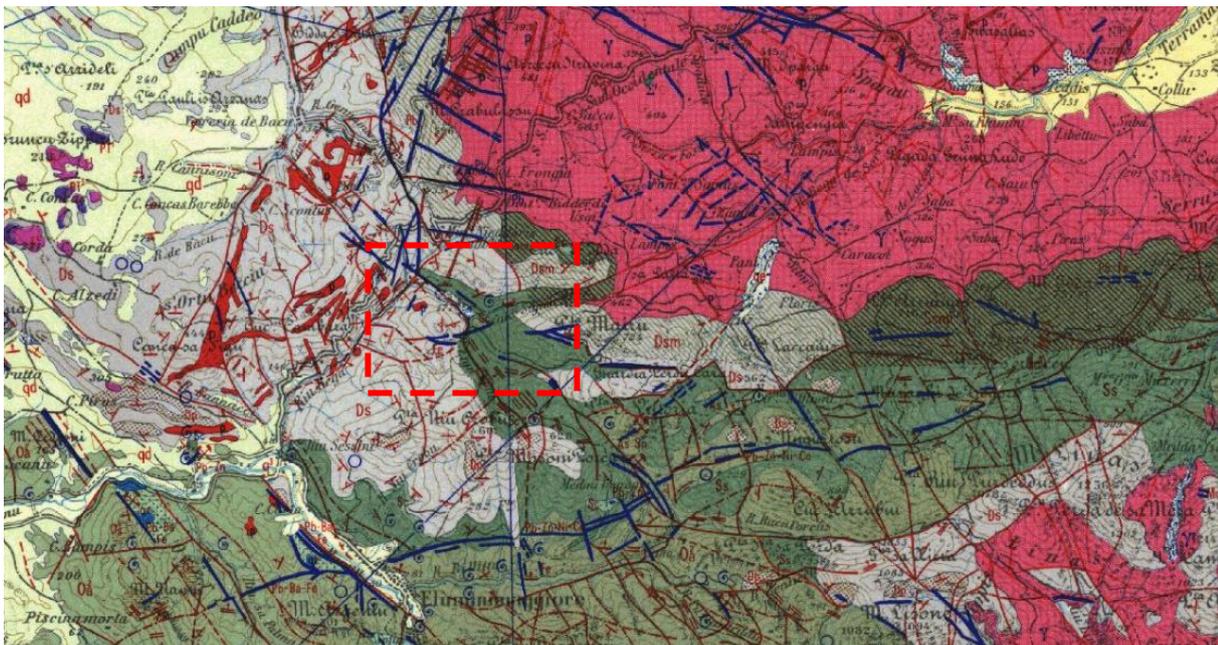


Figura 4 - Foglio 224 - 225 Capo Pecora – Guspini della Carta Geologica D'Italia I.G.M. 1:100.000.

LEGENDA:

Ciclo Magmatico Ercinico

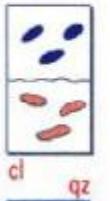


"Graniti" composti fundamentalmente da granitite normale di color rosa più o meno intenso (Y¹); spesso lungo i contatti col mantello incassante passano a facies differenziate di vario tipo e, precisamente:

- a) grano-dioriti e tonaliti (Y¹), generalmente ricche di segregazioni basiche o di inclusi metamorfici (F.º 225 III SE; F.º 224 II NE).
- b) facies iperacide biancastre, spesso autometamorfiche o pegmatitiche (Y²) localmente con Mo, W, Ni, Co, (F.º 225 III NE); non sempre sono riportabili sulla carta perchè di limitato spessore ed estensione.



Filoni e mineralizzazioni a quarzo prevalente, con minerali di Pb, Zn, Fe; localmente con Ba, Mo, Sn, W, Co, Ni, As, ecc.. Filoni e lenti di calcite (cc).



Mineralizzazioni di contatto, a stockwerk, di disseminazione, ecc., con Fe, Pb, Zn, Mo, Cu, ecc..

Ammassi calaminari e ferruginosi, con piccole quantità di piombo, formazioni lenticolari di solfuri misti disseminati nei calcari e nelle dolomie del "gruppo del metallifero" cambrico CME per alterazione di precedenti livelli lenticolari a solfuri di Zn e Fe, concentrati lungo determinati banchi o penetrati per ricircolazione lungo fratture, in tasche, cavità, ecc. (cl).



Quarzo concrezionare, espansioni di quarzo, (in spaccature e lungo i contatti, soprattutto tettonici), spesso mineralizzati a Pb, Zn, Fe, Cu, con ganghe di Ca e Ba.

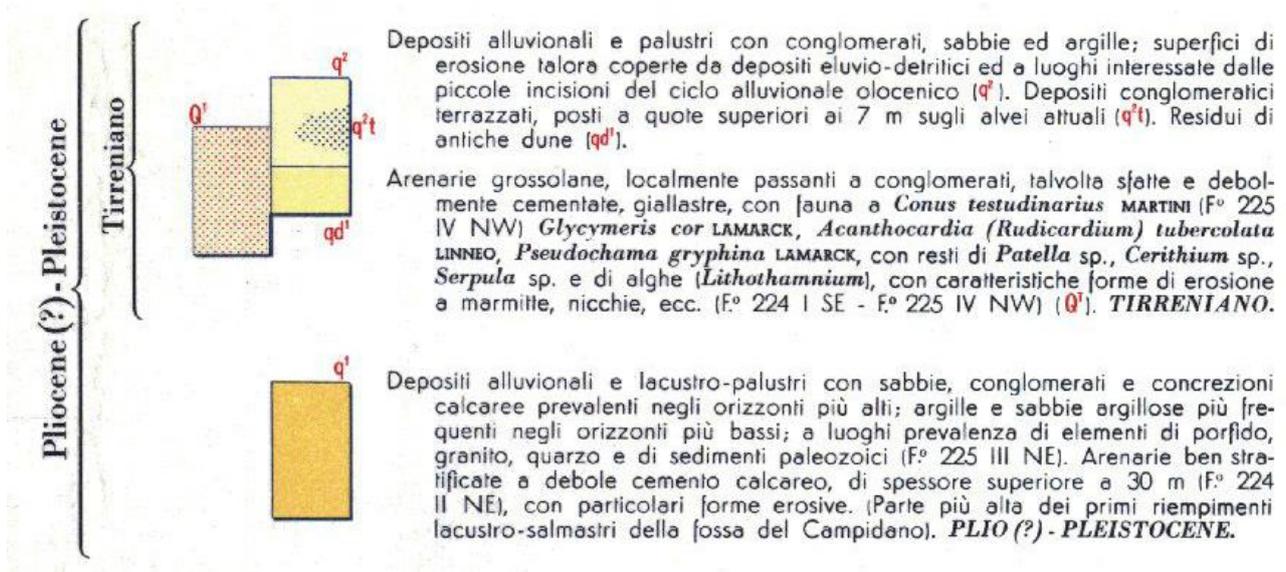
Devoniano

Devoniano-
Carbonifero (?)

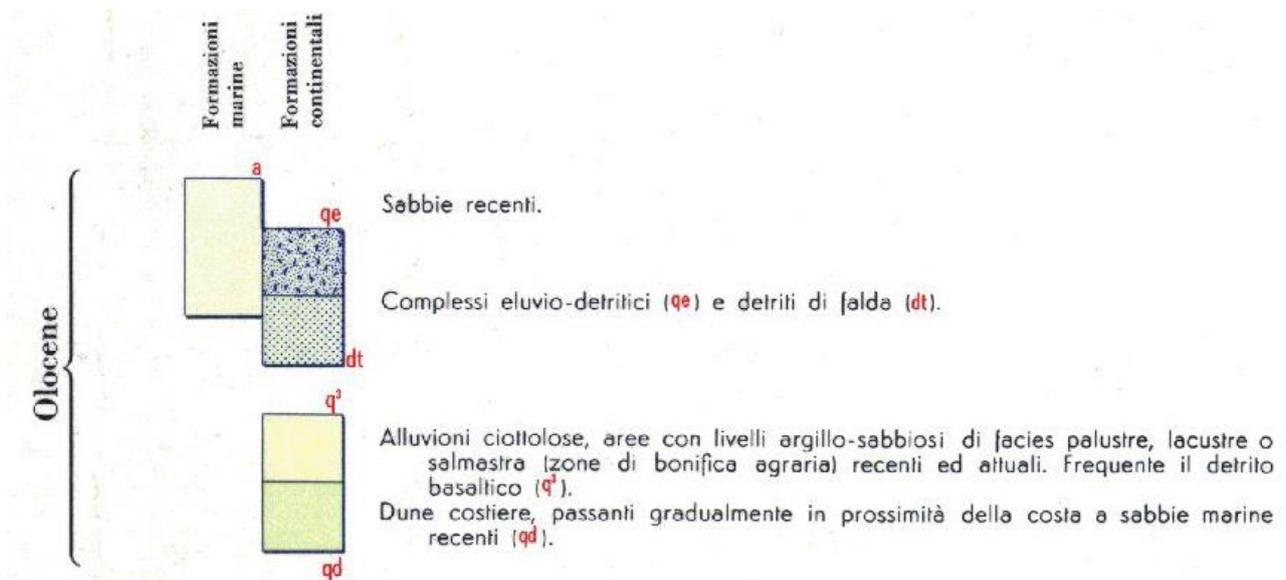


Arenarie, filladi, scisti e scisti silicificati (Postgotlandiano); complesso sviluppatosi a tetto del "Siluriano s.s." o, in sua assenza dell'Ordoviciano; composto da alternanze di argilloscisti grigi, marroni, verdastri, frequentemente nerastri, spesso filladici, con scisti arenacei marroni e grigio-chiari, spesso micacei e con intercalazioni lenticolari di quarziti e siliciti chiare (Ds); grosse lenti di formazioni puddingoidi e brecciformi, con elementi da minuti ("a grano di miglio") a medi, con cemento usualmente siliceo chiaro, assai duro, più frequenti nella parte inferiore della sequenza, e lenti conglomeratiche assai più grossolane, a frammenti maggiori di quarzo e di scisto, più frequenti nei livelli superiori (Dp). Sedimenti fortemente metamorfosati a contatto con i graniti (Dsm).

Neogene - Quaternario



Quaternario



Il Plutone

Il basamento paleozoico (Figura 5) della Sardegna fa parte della Cintura del Varisco Meridionale (Rossi, Oggiano, & Cocherie, 2009).

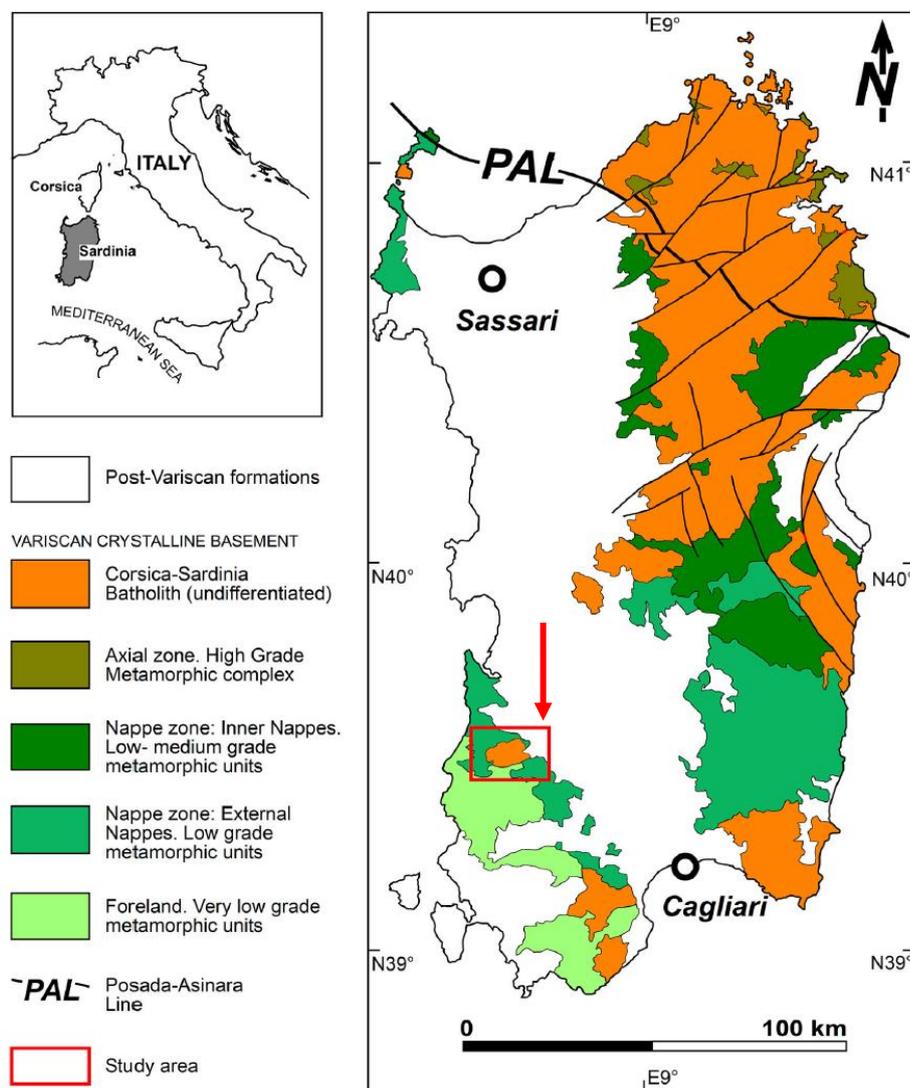


Figura 5 – Mappa indicante il basamento varisco, il quadrato in rosso indica l'area di studio (picture from: (Cuccuru, et al., 2016).

Alla fine dell'orogenesi, lo sviluppo di una grande anomalia termica probabilmente correlata al riscaldamento per taglio lungo faglie di scala litosferica (Casini, Puccini, Cuccuru, Maino, & Oggiano, 2013; Maino, et al., 2015) ha portato alla formazione di un gran numero di plutoni calco-alcalini che insieme formano il Batolite Sardo-Corso (Bralia, Ghezzi, Guasparri, & Sabatini, 1981; Carmignani, et al., 1994; Casini, Cuccuru, Puccini, Oggiano, & Rossi, 2015;

Ferré & Leake, 2001; Rossi & Cocherie, 1991) l'attività magmatica è durata tra 340 e 285 Ma (Cocherie, Rossi, Fanning, & Guerrot, 2005; Paquette, Ménot, Pin, & Orsini, 2003).

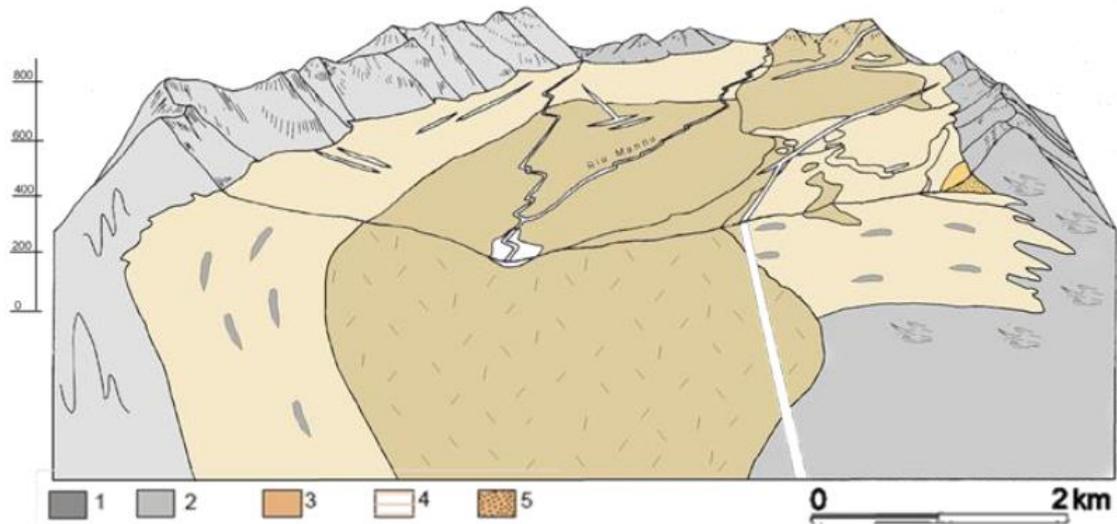
Secondo Cocherie et al. (2005), la costruzione del batolite prevede tre episodi principali corrispondenti a tre diverse suite magmatiche:

1. La più antica suite Mg-K (U1) formata tra 340 e 336 Ma.
2. La suite calco-alcaina (U2) tra 320 e 290 Ma (Casini, et al., 2015; Casini, Cuccuru, Maino, Oggiano, & Tiepolo, 2012).
3. Una suite composita tardo-varisica (U3) comprendente corpi tholeitici alcalini e stratificati, per lo più collocati intorno a 285 Ma (Casini, et al., 2015; Gaggero, Oggiano, Buzzi, Slejko, & Cortesogno, 2007; Paquette, Ménot, Pin, & Orsini, 2003)

Nonostante il recente miglioramento dei dati geocronologici e geochemici, la conoscenza della porzione di batolite della Sardegna è ancora lontana dall'essere completa, in quanto aree di grandi dimensioni mancano di una dettagliata mappatura geologica e strutturale.

Nella Sardegna sud-occidentale, un esempio di plutone composito è rappresentato dal plutone di Arbus. Studi precedenti (Secchi, Brotzu, & Callegari, 1991) hanno evidenziato un'evoluzione da mafica a felsica dominata dal frazionamento cristallo/liquido, in contrasto con i processi documentati per la maggior parte delle sequenze ignee del Nord Sardegna (Bralia, Ghezzi, Guasparri, & Sabatini, 1981; Poli, Ghezzi, & Conticelli, 1989; Zorpi, Coulon, & Orsini, 1991). Il plutone di Arbus si è collocato a bassi livelli crostali alla fine dell'Orogenesi Varisica, lungo una zona di taglio con direzione E-W situata nella zona esterna del basamento sardo.

La sua architettura è approssimativamente concentrica con un nucleo di leucograniti portatori di cordierite e un guscio esterno composto da granodioriti di pirosseno e orneblenda (Figura 6).



Modificato da Secchi, 1989. 1-2: Basamento metamorfico. (1) Unità alloctona dell'Arburese; (2) Parautoctono. 3-5: Unità intrusive del plutone di Arbus: (3) quarzo monzogabbronoriti; (4) granodioriti; (5) leucograniti cordieritiferi

Figura 6 – Immagine in sezione del plutone di Arbus.

La nuova datazione U/Pb su zirconi di granodiorite indica un'età di $303,7 \pm 1,1$ Ma che migliora le precedenti datazioni Rb/Sr, che aveva fornito un'età di $(309 \pm 19$ Ma), ed Ar/Ar effettuata sulla muscovite che aveva ottenuto come risultati $(308 \pm 1$ Ma) (Cuccuru, et al., 2016).

Il plutone di Arbus è associato a una grande rete di vene idrotermali mineralizzati a blenda e galena, taluna delle quali di notevole importanza industriale (distretto Montevecchio–Ingurtosu–Gennamari), come già descritto in documenti dettagliati (Cavinato & Zuffardi, 1948; Dessau, 1935; Dessau, 1936; Zuffardi, 1958). Lungo il margine meridionale del batolite è stata riscontrata la presenza di filoni contenenti minerali di nichel e cobalto, uno dei pochi studi su questo tipo di mineralizzazioni per l'area considerata è fornito dalla pubblicazione di Dessau (1936).

Il batolite Arburese forma un ammasso circoscritto intruso nelle serie sedimentarie paleozoiche nelle quali ha sviluppato un importante metamorfismo di contatto. La maggior parte dei filoni di origine idrotermale (Salvadori & Zuffardi, 1973) risulta incassata, alla scala dell'affioramento, negli scisti del cosiddetto complesso scistoso-quarzitico *postgothlandiano Auctorum* (Unità dell'Arburese) e solo alcuni sono incassati nel granito.

Le coltivazioni minerarie che hanno interessato l'intera struttura filoniana, hanno uno sviluppo longitudinale di circa 12 Km lungo il bordo nord – occidentale del granito, e di 4-5 Km lungo quello sud-occidentale. Verso Nord Est queste mineralizzazioni sono interrotte e dislocate dalle faglie bordiere del Campidano, mentre lungo il bordo sudorientale del batolite di Arbus il loro sviluppo è di scarso interesse (PROGEMISA).

I filoni di Montevecchio–Ingurtosu–Gennamari (sono queste le località principali) sono insediati lungo una serie di fratture che si susseguono entro una fascia ben delimitabile che dista in affioramento qualche centinaio di metri dal granito.

Tale fascia ha una larghezza dell'ordine di 40-50 metri e può ospitare più vene mineralizzate tra loro subparallele. Quasi tutte le fratture principali ospitano corpi mineralizzati sfruttati economicamente nel passato con tenori in Pb + Zn non inferiori al 6% (Salvadori & Zuffardi, 1973).

I filoni mineralizzati hanno una propria individualità sia per quanto riguarda l'estensione in direzione e in profondità sia per quanto riguarda la mineralizzazione.

Alcuni filoni sono prevalentemente galenosi – quarzosi altri sono blendosi.

Dall'analisi geologico strutturale del campo filoniano emergono due tipologie filoniane:

- **Filoni radiali**, aventi direzioni in genere normali al contatto scisto–granito, i quali tagliano indifferentemente questi due litotipi.

- **Filoni periferici** interamente incassati negli scisti che bordano il batolite granitico.

Anche se entrambe le tipologie filoniane possono essere mineralizzate, i filoni periferici sono di gran lunga più rilevanti dal punto di vista economico.

Area di Montevecchio

I filoni di Montevecchio sono più o meno paralleli al bordo settentrionale del batolite granitico e quindi hanno un andamento praticamente Nord Est - Sud Ovest.

La loro appartenenza alla tipologia dei filoni periferici implica il fatto che siano interamente incassati negli scisti; si tratta di filoni molto potenti, senza salbande nettamente definite, spesso composti da più vene mineralizzate, almeno su una certa parte della loro estensione verticale e orizzontale. I filoni principali sono, procedendo da est verso ovest: S. Antonio, Piccalina, Sanna, Telle e Casargiu. Le caratteristiche composizionali della mineralizzazione piombifera e zincifera variano da un filone all'altro e talora anche nell'ambito dello stesso filone.

La natura dei minerali che formano la ganga è ugualmente variabile.

I filoni di Pinadeddu

Il gruppo dei filoni di Pinadeddu si sviluppa a Sud di Ingurtosu. Si tratta di tre filoni radiali di direzione da N70E a N85E con pendenza verso Nord di 60° - 70°.

Procedendo da Est verso Ovest abbiamo i filoni Robert, Cesare e Crabulazzu; la disposizione di questi filoni farebbe ipotizzare che possa trattarsi di un unico filone dislocato da faglie con rigetti dell'ordine di diverse centinaia di metri. I tre filoni radiali sono ben mineralizzati in maniera regolare a galena, la ganga è costituita da abbondante quarzo, siderite e barite subordinata; tuttavia il loro sviluppo in profondità è limitato a un centinaio di metri e la loro potenza è più ridotta di quella che in genere mostrano i filoni periferici e questo spiega la breve vita della miniera di Pinadeddu.

Oltre questi tre filoni è presente anche una vena N20E, il filone San Giorgio, verticale, sterile, che interrompe i lavori minerari verso Ovest e termina all'estremità Sud sul filone Santa Luisa. Una seconda vena N40E, pendenza 70° W, incrocia il Robert senza produrre dislocazioni in quest'ultimo.

I Filoni meridionali

Il campo filoniano dell'Arburese continua dopo Gennamari lungo il bordo meridionale del granito. L'andamento del campo filoniano si mantiene identico a quello descritto finora.

Si notano sempre due tipi di filoni, radiali e periferici, tuttavia l'importanza economica dei filoni diventa modesta ed ha dato luogo a piccoli lavori minerari condotti con metodi artigianali.

Solo la miniera di Nieddorì a sud di Gennamari ha avuto un qualche sviluppo.

Alcuni filoni periferici che vanno da Perdas de Fogu (Fluminimaggiore) a Fenugu Sibiri sono stati coltivati per cobalto, nichel, argento e piombo. Tali mineralizzazioni a solfuri di cobalto e nichel sono associate a una ganga quarzosa.

La composizione mineralogica dei filoni che concorrono a formare il campo filoniano dell'Arburese mostra grandi variazioni da un filone all'altro ed anche nell'ambito dello stesso filone; inoltre si possono avere anche nello stesso filone paragenesi mineralogiche variabili sia in direzione che in profondità.

I minerali utili coltivati sono la galena e la blenda mentre la pirite, presente in quantità non coltivabili, e la calcopirite, presente in quantità molto inferiori alla pirite ma rilevabili macroscopicamente, restano di gran lunga subordinate rispetto ai solfuri di piombo e zinco.

La consistenza di questi giacimenti, valutata complessivamente da alcuni autori in 50-60 milioni di tonnellate di minerale (galena + blenda) con un tenore medio dell'ordine del 10 - 11 % di piombo + zinco (5-6 milioni di tonnellate di metallo Pb + Zn), li pone tra i più grandi d'Europa.

La galena delle coltivazioni più recenti (anni Sessanta–Settanta) contiene tenori in argento dell'ordine dei 650 gr/t e di antimonio dell'ordine dei 4200 gr/t; questi elementi insieme a modeste quantità d'oro venivano recuperati nei processi metallurgici concorrendo con la loro presenza ad aumentare il valore economico del minerale. La blenda mostra contenuti in cadmio recuperabili dell'ordine dei 10.000 gr/t. I minerali di ganga sono rappresentati da quarzo, carbonati (siderite, dolomite più o meno ferrifera, calcite), barite, rara nell'area di Ingurtosu e relativamente abbondante nel filone S. Antonio a Montevecchio. Il quarzo spesso si presenta impuro (quarzo grigio) a causa di residui scistosi non assimilati o incompletamente assimilati (es. filone Brassey) mentre in altri casi si presenta bianco, compatto e finemente cristallizzato. Nelle parti alte dei filoni mineralizzati è spesso presente una fascia di alterazione superficiale di potenza variabile, talora si tratta di varie decine di metri, che si manifesta per la presenza del caratteristico “brucione” formato da ossidati di ferro cui si associano dei minerali caratteristici di ambiente supergenico formati a spese dell'ossidazione dei minerali originari del filone.

In questo modo, dall'alterazione della galena, dei minerali argentiferi e antimoniferi in essa contenuti, della blenda, della pirite e della calcopirite si formano dei minerali caratteristici di ambiente ossidante che solo nel caso della cerussite ($PbCO_3$) sono stati oggetto di coltivazione mineraria.

Cenni Storici

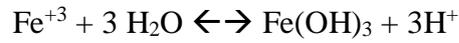
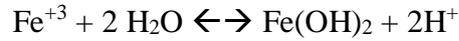
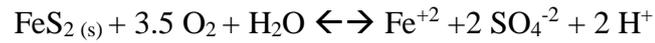
Alcuni dei filoni di questo campo filoniano, in particolare quelli ricchi in piombo, sono conosciuti e coltivati sin dal periodo punico e romano anche se non sembra che queste antiche coltivazioni abbiano raggiunto nel loro insieme lo stesso sviluppo delle miniere dell'Iglesiente. Recenti indagini archeometriche su scorie di fusione e piombo di età punico – romana (IV sec. a.C. – II sec. d.C.) rinvenuti in località Bocche di Sciria (a Sud di Montevecchio) confermano per tale periodo un'attività metallurgica volta all'estrazione dell'argento dalla galena (PROGEMISA).

Anche nell'Arburese come per la maggior parte delle miniere sarde, l'inizio delle coltivazioni moderne ha il suo esordio verso la metà del secolo scorso (1848). Fino agli anni Sessanta due società minerarie, la Montevecchio S.p.A. e la S.M.M. Pertusola sono state titolari delle concessioni per la coltivazione dei giacimenti a piombo e zinco dell'intero campo filoniano.

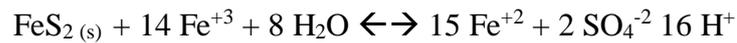
Dopo il 1964 le concessioni sono passate alla Monteponi - Montevecchio S.p.A.

Negli anni Settanta era coltivata solo la parte del campo filoniano situata a nord del batolite granitico, mentre nel bordo occidentale del batolite la miniera di Gennamari era stata chiusa nel 1963, seguita nel 1975 dalla chiusura definitiva di S'Acqua Bona e quella di Pinadeddu aveva cessato l'attività intorno al 1925. Gli effetti ambientali dell'estrazione mineraria e della mineralizzazione sono stati ampiamente studiati. Quando le discariche ma anche i medesimi depositi, come i filoni non sfruttati sono esposti alla circolazione di acque meteoriche e a condizioni ossidanti subiscono la dissoluzione dei solfuri, i quali se in quantità sufficienti possono produrre acque solfatiche acide, ricche in metalli. Questo processo viene chiamato drenaggio acido (ARD, acid rock drainage). Il drenaggio acido delle miniere si verifica in seguito all'ossidazione di minerali come la pirite, quando questo avviene le acque diventano fortemente acide.

REAZIONI CHE COINVOLGONO I SOLFURI:



Velocità di reazione più alta in presenza di batteri.



La dissoluzione della pirite ad opera delle condizioni ossidanti e della presenza di acqua porta alla liberazione di ioni Fe^{+2} , SO_4^{-2} , H^+ . Lo ione Fe^{+2} non essendo stabile reagisce con l'ossigeno presente e si ossida, una volta ossidato reagisce con l'acqua e precipita sotto forma di ossidi e idrossidi secondari (Figura 8) liberando così nuovi ioni H^+ i quali portano ad un ulteriore abbassamento nei valori del pH.



Figura 8 – Nell'immagine si può osservare la precipitazione di minerali ricchi in ossidi di ferro.

L'acqua acida prodotta da queste reazioni scioglie altri minerali di zolfo e i minerali che formano la roccia, lisciviando elementi adsorbiti sulle superfici di argille e altri minerali scarsamente cristallizzati, aumentando così il contenuto di elementi in traccia contenuti nei fiumi.

Quando le acque superficiali e sotterranee ricche in ossigeno interagiscono con la roccia, determinano la lisciviazione di ferro, manganese, piombo, rame, zinco e cadmio dalla roccia con cui stanno interagendo, causando così numerosi problemi ambientali, uno dei quali è l'effetto sulla fauna selvatica, sul pesce, sulla vegetazione circostante nonché sull'uomo.

Tuttavia, la presenza di calcite o altri minerali neutralizzanti formati come prodotto dell'alterazione o naturalmente presenti come minerale di ganga nelle discariche, possono tamponare la raggiuta di pH acidi, ma alte concentrazioni di alcuni metalli, in particolare Zn e Cd, possono persistere nel drenaggio andando quindi ad inficiare sulla qualità delle acque (Day & Howell, 2005)

Da questi dati si evince come l'acqua sia dunque una risorsa fondamentale, quindi da preservare, e come presenti un ruolo fondamentale nella mobilità degli elementi rivestendo quindi un ruolo centrale nel paradigma: SORGENTE – PERCORSO – BERSAGLIO.

La definizione di questo paradigma è regolata dal *Decreto legge del 2006 N° 152* (con successive integrazioni) e riporta a seconda dell'elemento preso in considerazione i valori soglia.

SORGENTE

Concessione S'Acqua Bona

L'area si imposta lungo il margine meridionale del massiccio granitico di Arbus negli scisti siluriani metamorfici che contornano il batolite (Figura 9). Vi si conoscono: il filone Speranza (noto anche come filone S'Acqua Bona), il filone Nieddorris, il filone Pibico e i secondari S'Acqua Bona o San Giuseppe e Santa Luisa

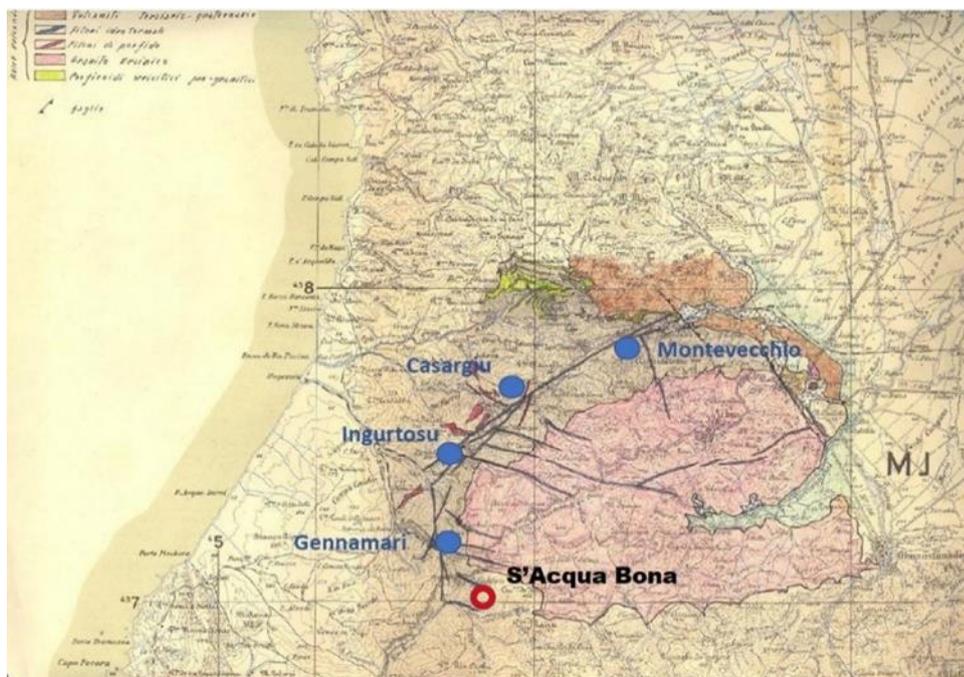


Figura 9 – Nell'immagine si evidenzia la posizione della miniera di S'Acqua Bona rispetto al plutone di Arbus e le concessioni minerarie più importanti.

Il **filone Speranza** (Figura 16), diretto NW-SE con immersione 65° SW è conosciuto su una lunghezza di 500 m e risulta mineralizzato a blenda con ganga di quarzo e siderite con una potenza che in alcuni tratti raggiunge i 3-4 m. La galena si ritrova sparsa irregolarmente salvo una discreta concentrazione nei cantieri alti, presso la faglia che limita il filone a ponente (Binetti, 1938).

Il filone è stato coltivato nelle parti alte attraverso le gallerie San Giuseppe, Bartolucci e Speranza e successivamente dalla galleria Ribasso Fortuna, che si trova a una quota indicata di 80 m.s.l.m. Il Ribasso fortuna era accessibile attraverso il traverso di banco che trova il suo imbocco alla confluenza del Rio Nieddorris con il Rio Melis. Secondo il rapporto di Binetti del 1938 il filone verso Est si perde negli scisti e questo risulterebbe confermato da successive ricerche del proseguimento del filone.

Il **filone Nieddoris** (Figura 17), che tra i due e quello più prossimo al batolite granitico, presenta una direzione NW-SE risultando quindi approssimativamente parallelo al filone Speranza e si colloca circa 700 m più a Nord di quest'ultimo (Binetti, 1938). Rispetto al filone sottostante esso si caratterizza per mineralizzazioni con galena in ganga di quarzo e siderite e vi si ritrovano anche minerali di nichel e cobalto. Sotto la zona affiorante esso risulta esplorato attraverso le gallerie S. Etienne e Genna S'Acqua e trammite il Ribasso Nieddoris (quota indicata 293 m.s.l.m.) che comunica con il Pozzo Nieddoris e si sviluppa rispetto ad esso in direzione Est – Ovest. La galleria Lucifero (270 m.s.l.m.) attraversata dal pozzo Nieddoris risulta essere messa in comunicazione col Ribasso Lucifero. Il filone Pibico i cui affioramenti erano osservabili a monte della strada provinciale 126 è stato riscontrato sterile o con tenori molto bassi di sola blenda. Binetti nel rapporto del 1938 sul il filone Speranza stima una resa di zinco del 12 - 14% rivedendo al ribasso i precedenti calcoli effettuati dall' Ing. Borgesan che stimava una resa di 3.6 Tonn. per mq. di filone con una resa del 28.5% di Zinco. Per il filone Nieddoris, in accordo con le stime di Borgesan, Binetti stima 5.600 Tonn. di galena estraibile. Una volta individuato un giacimento economicamente sfruttabile hanno inizio le fasi di estrazione alle quali seguono quelle di arricchimento, non si hanno informazioni specifiche per le tecniche di arricchimento utilizzate nel complesso di S'Acqua Bona tuttavia attraverso l'osservazione dei ruderi (Figura 10) e lo studio delle fonti bibliografiche si è individuata la presenza di una laveria, che al suo interno presentava un laboratorio chimico dove avveniva una prima separazione fra i minerali utili e la ganga (Figura 11).



Figura 10 – Vista laterale dei ruderi della laveria di S'Acqua Bona. In primo piano si possono osservare la canaletta di scolo del materiale e delle vasche di accumulo.



Figura 11 – Laboratorio chimico situato all' interno alla laveria.

La totale assenza di una normativa volta alla tutela del territorio negli anni di attività della miniera, ha senza dubbio permesso lo sversamento del materiale di risulta direttamente nel corso d'acqua, ed un suo accumulo non controllato nelle discariche che costeggiano il fiume Rio Melis (Figura 12).



Figura 12 – Nell'immagine si può osservare la posizione della discarica rispetto al fiume e ai caseggiati.

Nel rapporto di Binetti (1938) per la discarica di S'Acqua Bona (Figura 12 - Figura 13) si stima un contenuto di 50.000 Tonn. di materiale di lavorazione con tenori di zinco di circa 6 – 7%.



Figura 13 – Le aree tratteggiate evidenziano la posizione delle discariche.

Nel piano di bonifica dei siti inquinati della Regione Sardegna (2003) sono state effettuate ulteriori stime sugli scavi effettuati e sulla quantità effettiva degli abbancamenti dei materiali come osservabile dalla tabella 1.

Tabella 1 – Stime effettuate dalla Regione Sardegna (2003) sugli scavi effettuati e sulla quantità degli abbancamenti.

| Miniera S'Acqua Bona | | | | | | | |
|----------------------|----------------|----------------------|----------------|----------------|----------------|-------------------|----------------|
| Scavi a cielo aperto | | Discariche minerarie | | Bacini fanghi | | Abbancamenti fini | |
| m ² | m ³ | m ² | m ³ | m ² | m ³ | m ² | m ³ |
| 11.923 | 23.846 | 0 | 0 | 0 | 0 | 84.866 | 594.062 |

L'intero complesso, come la maggior parte delle miniere presenti nell'area, in seguito all'interruzione delle attività estrattive ha risentito di un progressivo abbandono risentendo in maniera considerevole dell'azione degli agenti atmosferici. Costeggiando i margini della discarica è ben evidente l'azione erosiva che sta portando avanti il Rio Melis ai piedi degli abbancamenti confinanti con quest'ultimo (Figura 14). L'azione erosiva del fiume già in passato è stata fra le maggiori cause di dispersione degli elementi nel sistema.



Figura 14 – Vista laterale della discarica la quale risente dell'azione erosiva e di trasporto da parte del fiume.

A questo processo si somma la confluenza al Rio Melis dell'affluente RBI-1 che nasce all'interno del sistema delle gallerie utilizzate per la coltivazione e si prende quindi carico di un ulteriore concentrazione di elementi che vanno ad immettersi nel sistema (Figura 15).



Figura 15 – Sbocco dell'affluente RBI-1 questo punto in passato è stato l'ingresso della galleria per accedere al filone Speranza si può osservare il processo di precipitazione del ferro, ancora più evidente alla confluenza con Rio Melis.

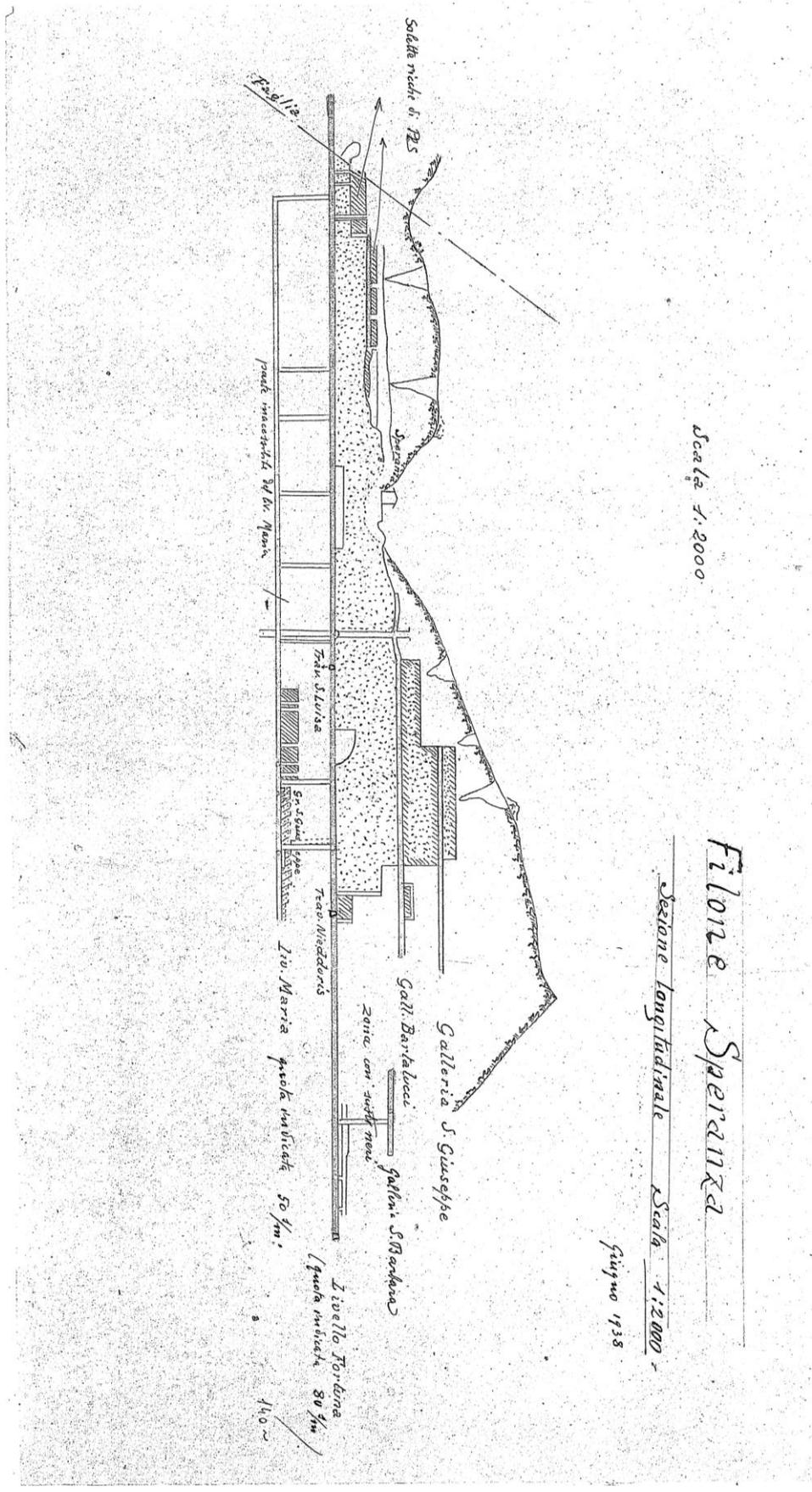


Figura 16 - Sezione Longitudinale "Filone Speranza". Scala 1:2000.

Filone Nieddoris - sviluppo longitudinale - scala 1:2000

cinque 1938

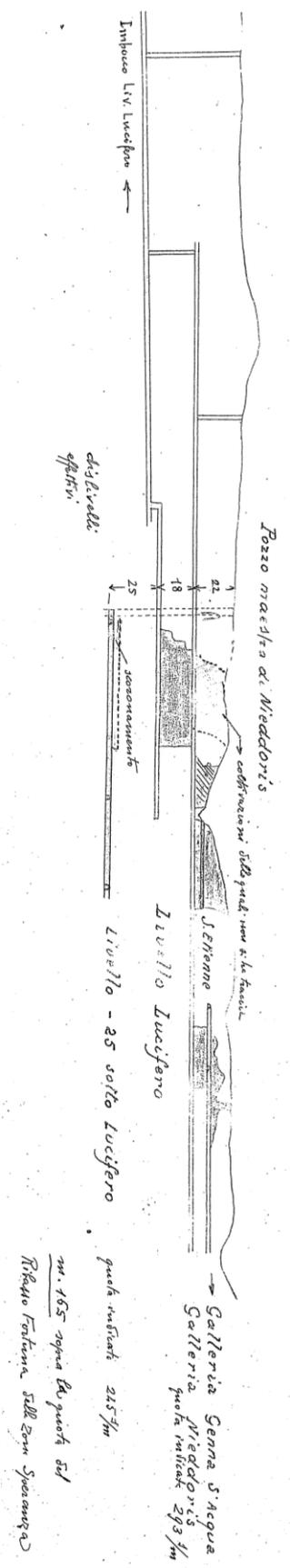


Figura 17 - Sezione Longitudinale "Filone Nieddoris". Scala 1:2000.

PERCORSO

Principali fattori che controllano la mobilità degli elementi

In prossimità della superficie terrestre, dove la circolazione delle acque meteoriche produce l'ossidazione e l'alterazione dei solfuri metalli, la mobilità geochimica dello zolfo e dei metalli risulta essere facilitata e porta alla dispersione di metalli e solfato.

I fattori che condizionano la mobilità geochimica di ogni elemento sono i seguenti

- dalle condizioni ambientali quali le condizioni climatiche,
- l'attività della biosfera,
- le condizioni idrologiche ed idrodinamiche,
- temperatura,
- pressione parziale dei gas,
- attività degli ioni disciolti,
- pH
- potenziale di ossido-riduzione (Eh)
- complessazione ionica;
- l'adsorbimento,
- tendenza a formare nuovi;
- la tossicità e biodisponibilità di metalli.

Alcuni parametri quali temperatura, pH, Eh e chimismo delle acque hanno un ruolo determinante nell'influenzare la stabilità dei minerali in contatto con le acque naturali.

L'uso dei diagrammi Eh-pH costituisce un punto di riferimento per comprendere la direzione/tendenza degli equilibri in funzione delle diverse condizioni chimico fisiche.

Ad esempio, Piombo, Rame, Zinco (Figura 18) e Cadmio (Figura 19) hanno diverse caratteristiche in comune. La specie dominante che si ritrova in soluzione è quella bivalente (libera o complessata).

In condizioni ossidanti i metalli succitati sono generalmente solubili a pH acidi, mentre in condizioni basiche tendono a formare minerali carbonati, ossidi o idrossidi.

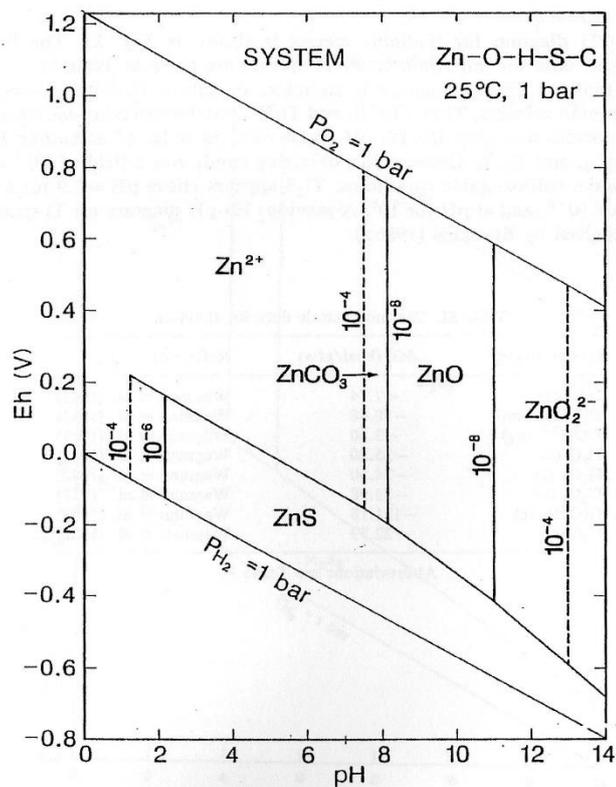


Figura 18 - Diagramma Eh-pH dello Zinco from: (Drever James, 1997).

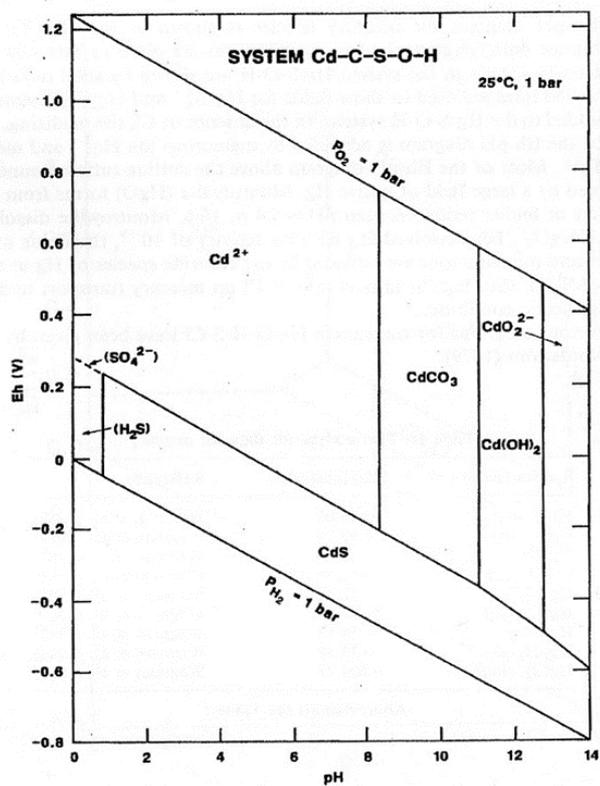


Figura 19 - Diagramma Eh-pH del Cadmio from: (Drever James, 1997).

In condizioni riducenti i metalli succitati, se in presenza di zolfo, tendono a formare solfuri. L'adsorbimento di ioni come Pb, Zn, Cd e Cu da parte degli ossidi e idrossidi di ferro e manganese può limitare la loro mobilità (Drever James, 1997). L'adsorbimento è un processo fortemente vincolato dai valori di pH e l'elemento che viene assorbito più facilmente ai valori più bassi del pH risulta essere il Pb seguito da Cu, Zn, Cd come mostrato dalla figura 20.

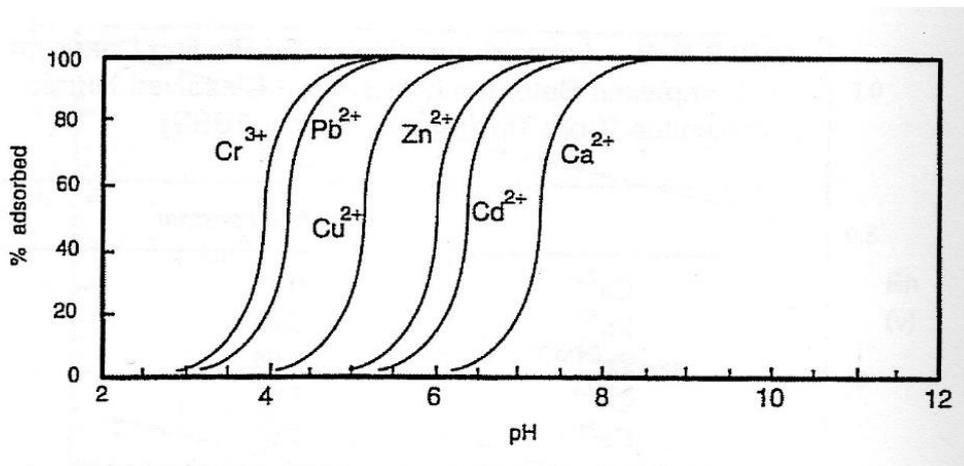


Figura 20 – Percentuale di adsorbimento di Cr^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} rapportato alla variazione del pH; from: (Drever James, 1997)

Il comportamento di Pb, Zn, Cd e Cu può essere riassunto come segue:

- in condizioni ossidanti ed a basso pH, sono solubili e mobili. All'aumentare del pH, le loro concentrazioni tendono a diminuire, dapprima a causa dell'adsorbimento in particolare per Pb e Cu, e quindi a causa della limitata solubilità di carbonati e ossidi/idrossidi.
- In condizioni riducenti ed in presenza di zolfo precipitano i solfuri; se lo zolfo è assente, zinco, cadmio e piombo sono mobili, il rame al contrario tende a formare rame nativo.

Il percorso

Il Rio Melis per la sua continua azione erosiva ai piedi delle discariche presenti nell'area, per la presenza di affluenti non visibili che ne alimentano il flusso solo dopo aver attraversato le discariche e per la confluenza dei tributari RBI-1 e RBI-2 costituisce il percorso principale attraverso cui si ha la dispersione maggiore degli elementi. Potenzialmente in assenza di fenomeni di attenuazione, non studiati in questo lavoro di tesi, il carico e le concentrazioni degli elementi possono avere un'area di dispersione elevata fino a raggiungere il mar Mediterraneo in prossimità della marina di Portisceddu.

Il trasporto in soluzione degli elementi da parte del Rio Melis non è da considerarsi l'unico processo di dispersione, infatti è da considerare anche l'azione di presa in carico da parte del vento per i materiali più fini che ne aumenta la dispersione areale.

BERSAGLIO

È risaputo come l'attività estrattiva con i relativi processi di arricchimento del minerale, l'accumulo delle ganghe nelle discariche e la variazione delle condizioni ambientali alle quali il deposito è soggetto: messa a giorno e maggiore esposizione ai processi di alterazione, porta allo sviluppo di nuove reazioni mineralogiche le quali possono anch'esse facilitare l'immissione nell'ecosistema di elementi potenzialmente dannosi per l'ambiente e l'uomo.

Nell'area oggetto in studio l'azione del Rio Melis e del vento portano ad una dispersione considerevole degli elementi.

Al deterioramento della qualità delle acque del Rio Melis, che possono essere individuate oltre che come percorso anche come primo bersaglio, si sommano gli effetti che queste hanno sulla flora e la fauna che trovano sostentamento delle acque del fiume, così come le attività agropastorali della zona e con un potenziale bersaglio individuabile anche nella fauna ittica e infine nell'uomo.

Per le conoscenze a disposizione non è possibile fornire una stima sulle conseguenze a medio e lungo termine della dispersione di questi elementi, tuttavia per i limiti di legge è comunque consigliato lo studio di interventi di bonifica.

METODOLOGIE SPERIMENTALI

Condizionamento dei contenitori

Il condizionamento è il processo mediante il quale i contenitori da 50 mL, che verranno successivamente utilizzati sul campo per la raccolta dei campioni, vengono ripuliti al fine di evitare possibili contaminazioni che creerebbero l'inquinamento del campione.

I contenitori da 50 mL, utilizzati sul campo per la raccolta dei campioni destinati all'analisi dei metalli sono stati condizionati prima dell'uso con la seguente metodica.

I contenitori sono stati riempiti con delle soluzioni acide HCl o HNO₃, a seconda del tipo di campione, e lasciati a condizionare per circa 72 ore.

Passate le 72 ore si procede con il risciacquo, le soluzioni acide vengono riutilizzate per condizionare dei nuovi contenitori, mentre sui contenitori già condizionati si effettuano 3 lavaggi con *Acqua Distillata* e 1 lavaggio con *Soluzione Milli – Q*.

In questa fase di laboratorio sono stati preparati un totale di 214 contenitori di cui:

- 160 Condizionati in HNO₃.
- 54 Condizionati in HCl.

In campagna, su ciascun contenitore è stata inserita la sigla dell'acido utilizzato per il condizionamento a cui successivamente si sono aggiunti i dati relativi al sito di prelievo del campione, l'ora di campionamento e se il campione è stato filtrato a 0.45 µm.

Il filtraggio è stato effettuato per permettere delle possibili variazioni nei contenuti degli elementi e se questi si ritrovano sottoforma di specie colloidale o come ioni completamente disciolti all'interno dell'acqua.

La campagna di campionamento

I bacini idrografici in cui si svolge, o si è svolta in passato, un'attività mineraria di una qualche importanza possono essere caratterizzati dalla presenza di una grande quantità di sorgenti di inquinamento le quali attraverso le acque superficiali e sotterranee possono essere rilasciate nel bacino. Le fonti di inquinamento possono essere puntuali o coprire aree più o meno estese in cui talvolta risulta difficile l'individuazione e la delimitazione.

In questo quadro si hanno quindi le seguenti necessità:

- a) individuare con precisione la possibile ubicazione della fonte di dispersione dell'inquinante, e riconoscere le fonti puntuali da quelle diffuse (SORGENTE);
- b) quantificare il contributo di ciascuna sorgente il relativo impatto sui corpi idrici principali con le relative modalità di dispersione in modo da stabilire un ordine di priorità nei futuri interventi (PERCORSO);
- c) comprendere il destino a valle dei contaminanti, in quanto le aree minerarie spesso occupano le porzioni montane dei bacini idrografici, e la loro interazione con flora e fauna (BERSAGLIO).

Dal 26/05/2018 al 29/05/2018 è stata effettuata una campagna di indagine per lo studio del trasporto dei metalli e altri elementi come possibile fonte di inquinamento del fiume Rio Melis di come questi possano variare le loro concentrazioni nel tempo e lungo la sezione indagata.

È stato quindi svolto un tracciamento idrogeologico che ha riguardato un'asta fluviale antistante i caseggiati ormai abbandonati della miniera di S'Acqua Bona.

I campionamenti hanno interessato oltre che l'acqua del corso principale, le acque di drenaggio provenienti dalla galleria mineraria e le acque percolanti dai depositi degli scarti di lavorazione del materiale presenti nell'area. Sono stati dunque individuati 17 punti di campionamento comprendenti 3 afflussi laterali denominati RBI che hanno consentito la suddivisione del fiume in 16 segmenti (Figura 21).



Figura 21 – Nell'immagine viene individuata la collocazione dei punti di campionamento lungo l'asta del fiume rispetto al sito di Injection e gli affluenti (RBI).

Il fiume nel settore studiato presenta 2 affluenti che, attraversate le due discariche presenti nell'area circostante, si riversano nel corso principale, ciascuno di questi 2 tributari è stato marcato con la sigla *RBI 1 or 2* (Right Bank Inflow, Figura 22) e così come la sezione indagata, sono stati oggetto del campionamento.



Figura 22 – *RBI-1* (Right Bank Inflow).

Un ulteriore campione rinominato RBI-4 (Figura 23) è stato prelevato ai piedi della discarica posizionata più a Sud rispetto alla miniera e non sembra fornire alcun apporto di acqua al fiume in quanto si presenta come un semplice punto di accumulo delle acque che percolano attraverso la discarica. Si è scelto di campionare questo sito per stimare se presenti l'entità della contaminazione laterale al Rio Melis attraverso infiltrazioni non visibili.



Figura 23 – Punto di prelievo campione RBI-4.

Il Tracciamento

L'utilizzo dei traccianti, nello studio dei sistemi acquiferi in genere, e di quelli fessurati e/o carsici in particolare, è senza dubbio un apporto indispensabile per individuare i limiti di una struttura idrogeologica e per comprendere il funzionamento di un dato sistema (Civita, 2005). Esaminando le modalità di restituzione del tracciante è infatti possibile raccogliere anche utili informazioni relative all'organizzazione della rete di drenaggio.

Le sostanze che possono essere utilizzate come tracciante devono presentare caratteristiche prossime a quelle di una tracciante ideale:

- ✓ Possedere un'altissima solubilità in acqua ed in tempi brevi al fine di poter considerare istantanea l'immissione
- ✓ Essere chimicamente neutro, non subire quindi fenomeni di adsorbimento o reazioni chimiche che ne diminuiscano la concentrazione
- ✓ Essere fisicamente neutro, quindi non separarsi per gravità o rimanere intrappolato nella matrice litologica
- ✓ Non modificare le caratteristiche dinamiche dell'acqua (viscosità, densità)
- ✓ Essere facilmente analizzabile con metodi semplici e poco costosi.

Le sostanze reperibili sul mercato sono:

Gli **isotopi radioattivi**, molto validi ma d'uso strettamente controllato da parte delle autorità sanitarie, tale che il loro impiego risulta poco pratico, a volte impossibile.

I **traccianti chimici** (cloruro di sodio, bromuri), che alterano le caratteristiche dinamiche dell'acqua e obbligano all'uso di rilevanti quantità.

I **traccianti biologici**, di difficile reperibilità in Italia, costosi e di difficile utilizzo.

I **traccianti fluorescenti**, più utilizzati seppur con alcuni inconvenienti (sospetta tossicità della rodamina B) e, più in particolare, per la loro eccessiva colorazione anche in concentrazioni basse. Nel corso di questo studio si è deciso di utilizzare un tracciante chimico, il ***Bromuro di Sodio (NaBr)***.

Al fine di disporre di un quadro conoscitivo di dettaglio, il Servizio Geologico degli Stati Uniti (U.S.G.S.) ha sviluppato una tecnica di indagine che permette di ricavare il carico (mass loading) di ogni contaminante (cioè il prodotto della concentrazione per la portata); questo parametro viene individuato come l'elemento principale attraverso cui dare risposta a ciascuno dei punti sopra citati.

L'approccio si basa sull'iniezione continua di un tracciante e di metodi di campionamento sinottico (Tracer Injection & Synoptic Sampling) che sono stati sviluppati in una serie di studi a St. Kevin Gulch (Colorado, USA) per determinare il carico di massa nei flussi di drenaggio delle miniere (Broshears, Bencala, Kimball, & McKnight, 1993; Kimball, Broshears, Bencala, & McKnight, 1994)

L'approccio inoltre fornisce anche un mezzo per quantificare l'entità delle reazioni biogeochimiche lungo il fiume (Kimball, Broshears, Bencala, & McKnight, 1994) In questo studio di Rio Melis, per ottenere un'immagine dettagliata sul carico di inquinanti presenti nel fiume e nel tentativo di individuarne le fonti si è utilizzata la tecnica della *continuous injection* si è andati quindi a iniettare nel fiume in maniera continua un tracciante, nello specifico *NaBr*, per un periodo di 48 ore.

Questo ha consentito di raggiungere una concentrazione stazionaria del sale lungo tutto il tratto investigato, permettendo di calcolare in seguito ai campionamenti parametri come portata del fiume e carico di massa.

Misura della portata

La misura della portata del corpo idrico viene ottenuta attraverso la rilevazione della concentrazione del tracciante $NaBr$ e permette di avere una misura continua in tutto il tratto considerato individuando dove presenti affluenti non visibili, inoltre lo studio della portata e delle concentrazioni degli elementi consente di ottenere informazioni riguardanti la collocazione delle sorgenti di inquinamento e comprendere i meccanismi della mobilità degli agenti inquinanti. Le normali tecniche di misura di portata con l'ausilio di mulinelli forniscono misure spesso sottostimate quando in presenza di un alveo ciottoloso (Figura 24) è difficile misurare con precisione l'area della sezione di flusso; inoltre vi è una consistente percentuale della portata che si muove nel subalveo.

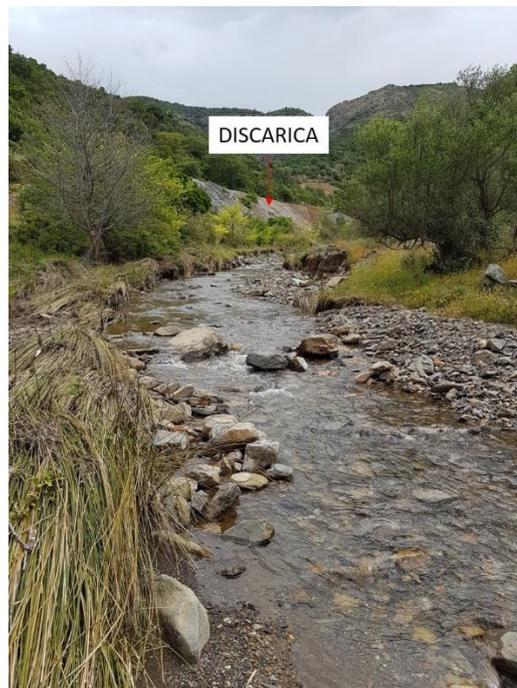


Figura 24 – Porzione del Rio Melis in cui si osserva l'alveo ciottoloso che caratterizza il corso d'acqua.

Il flusso nel subalveo è denominato flusso iporeico, che per definizione è quello comprendente acque che hanno almeno un 10% di acqua che ha partecipato a scambi con il deflusso superficiale.

Il metodo della misura della portata con i traccianti rileva un deflusso che comprende anche quello che si sviluppa al di sotto dell'alveo, che è importante per lo studio dei processi di trasporto e dispersione dei contaminanti, in quanto si ha un continuo scambio tra l'acqua in alveo e quella in subalveo con importanti fenomeni di residenza transitoria, di miscelazione locale e di reazione acqua-solido per i maggiori tempi di contatto.

Le tecniche di misura della portata mediante uso di traccianti sono due:

- un'immissione istantanea (*slug injection*)
- un'immissione continua (*continuous injection*).

La prima è più semplice sul piano realizzativo, ma il campionamento è più complesso perché il passaggio della nuvola di tracciante può essere veloce, in misura maggiore se il punto di misura è vicino al punto di immissione e vi sono quindi fenomeni di miscelazione laterale ancora in atto (Figura 26). La distanza di miscelazione è la distanza necessaria affinché l'iniettato si mescoli completamente con le acque correnti; cioè al punto "L", la concentrazione del tracciante è uniforme all'interno della sezione trasversale del flusso (Figura 25).



Figura 25 – Rappresentazione semplificata dell'immissione del tracciante con il posizionamento dei punti di campionamento e individuazione della distanza di miscelamento; modified from: (Kimball B. A., 2018).

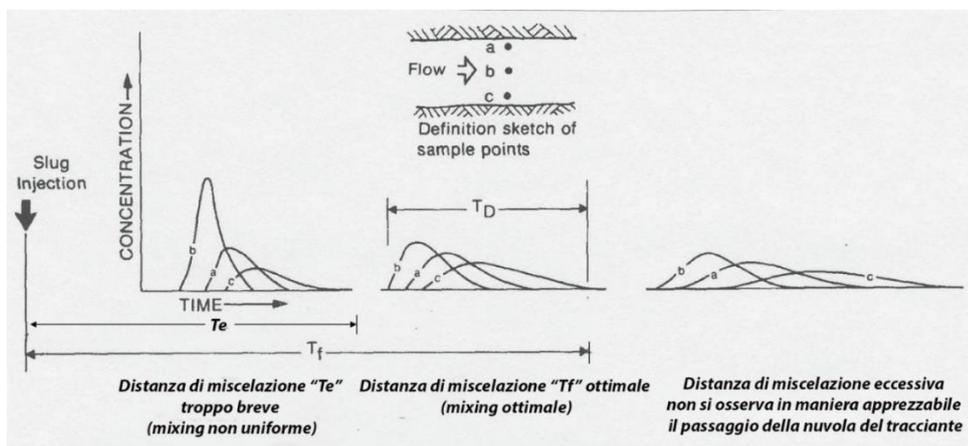


Figura 26 – Esempio di variazione laterale e longitudinale della concentrazione del tracciante al passaggio nei 3 punti di misura A-B-C in funzione di una differente scelta nella distanza di miscelazione; modified from: (Kimball B. A., 2018).

La seconda tecnica consente di superare i problemi legati al grado di diluizione del tracciante in quanto si basa su tempi di immissione prolungati (diverse ore/giorni) tali da permettere di raggiungere una concentrazione del tracciante stabile e quindi indipendente da fenomeni di mescolamento locale e residenza transitoria delle acque nelle zone di subalveo.

Il campionamento per la rilevazione della concentrazione del tracciante in ciascuno dei punti di misura (*transport sites*), ai fini del calcolo della portata viene eseguita quando la concentrazione del tracciante si è stabilizzata in ciascuno dei punti scelti per il campionamento.

Il raggiungimento di questa condizione stazionaria (concentrazione di plateau, Grafico 1) viene effettuata mediante un monitoraggio continuo con l'utilizzo di un elettrodo di bromuro che individua l'arrivo del tracciante ai vari punti di misura.

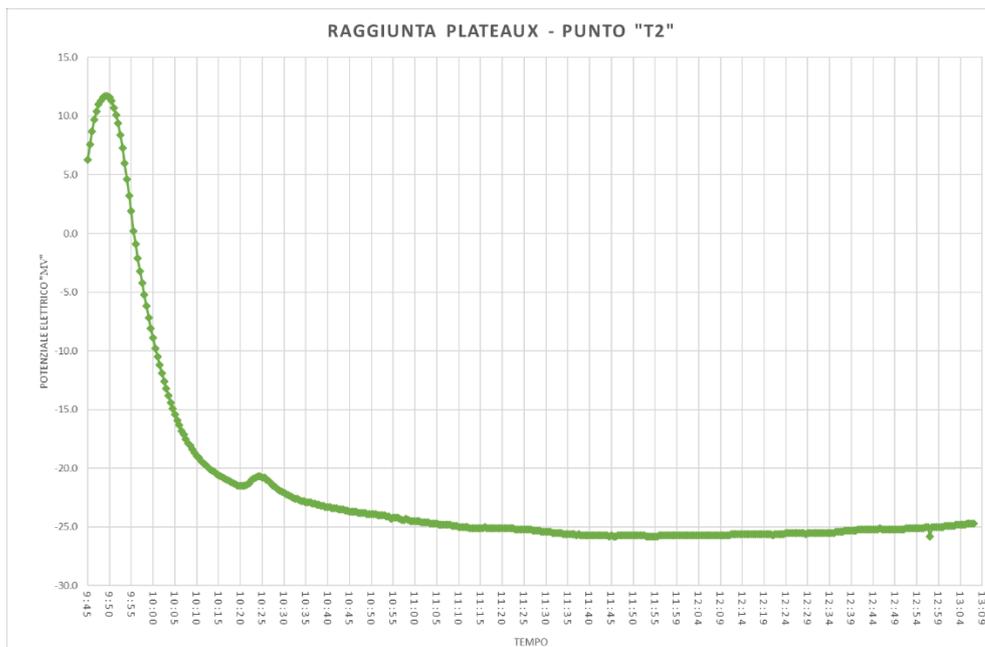


Grafico 1 - Raggiunta del plateau nelle concentrazioni del NaBr al sito "T2".

Mediante l'utilizzo di una cisterna (Figura 27) all'interno della quale è stato disciolto precedentemente il tracciante in concentrazioni sufficienti, da consentirne l'osservazione, la soluzione è immessa nel sistema ad un tasso costante attraverso l'utilizzo di una pompa (Figura 28).



Figura 27 – Settore “T1” punto in cui è avvenuta l’injection in foto si può osservare anche la cisterna da 100 litri in cui è stato disciolto il NaBr.



Figura 28 – Pompa utilizzata per l’injection.

Conoscendo la concentrazione del tracciante nei vari punti, la portata si ricava dalla seguente relazione:

$$Q_B = Q_{inj}(C_{inj} - CA) / (CB - CA) \quad (3)$$

Dove:

C_{inj} (mg/L) = Concentrazione sale "Inj Point".

Q_{inj} (L/min) = Portata Injection.

CB (mg/L) = Concentrazione sale al sito B.

Q_B = Portata al sito B.

CA (mg/L) = Concentrazione di Background Br.

Conoscendo la concentrazione del tracciante in ciascuno dei punti di campionamento è possibile ricostruire un profilo della portata, in cui gli incrementi sono dati da afflussi (affluenti, sorgenti, afflussi dall' acquifero), mentre eventuali decrementi di portata non sono misurabili, in quanto non hanno effetto sulla concentrazione del tracciante.

Misura del carico

Il secondo aspetto di questo metodo di indagine è costituito dal campionamento sinottico, cioè il prelievo di campioni di acqua da ciascuno dei 16 punti precedentemente individuati.

Questo campionamento deve essere eseguito nell'arco di poche ore e permette di ottenere un'immagine pressoché istantanea della concentrazione dei vari analiti nel tratto investigato.

Le concentrazioni potrebbero variare se nel fiume dovesse verificarsi un incremento o una riduzione della portata. I valori delle concentrazioni moltiplicati per la portata di ciascun punto consentono di stimare il carico di massa in ciascuno sito di campionamento (Tabella 2). Mediante un fattore di correzione fornito da Kimball (2018) il risultato è stato esprimibile in kg/giorno:

$$M_a = C_a Q_a (0.0864)$$

M_a = Carico di massa per il punto indagato, espresso in Kg/giorno.

C_a = Concentrazione dell'elemento, espressa in mg/L.

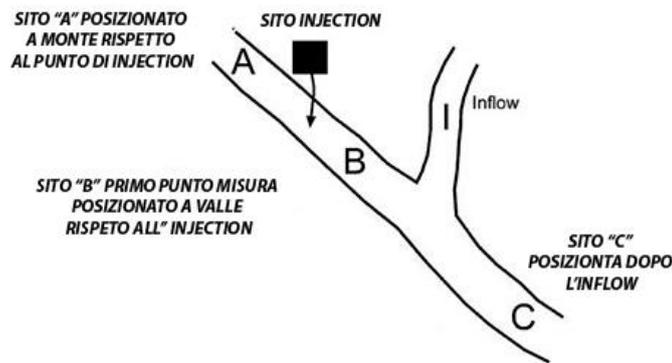
Q_a = Portata nel punto indagato, espressa in L/sec.

0.0864 = Fattore di conversione per ottenere il carico in Kg/giorno.

I dati di carico vengono riportati su grafico permettendo così di comprendere l'effetto dei singoli apporti, e quindi l'importanza relativa di ciascuno. Questo tipo di analisi permette inoltre di apprezzare il destino dei vari contaminanti lungo il corso d'acqua, in quanto evidenzia l'effetto di fenomeni di attenuazione spontanea (fenomeni di trasformazione, adsorbimento e co-precipitazione), o di fenomeni di rimobilizzazione conseguenti a mutate condizioni geochimiche.

La tecnica permette inoltre di valutare l'importanza di eventuali apporti diffusi, che non risultano campionati direttamente, ma il cui impatto è visibile sul carico totale del corso d'acqua.

Tabella 2 – Tabella contenente le equazioni per il carico di portata di massa in ciascuno dei punti di campionamento.



| QUANTITA' CALCOLATE | EQUAZIONI SULLA DILUIZIONE DEL TRACER | VARIABILI | |
|---|---|---|-------------------|
| Bilancio di Massa nei punti più a valle rispetto al sito di Injection | $M_B = C_B Q_B = C_A Q_A + C_{inj} Q_{inj}$ (1) | Concentrazione sale "Inj Point" | C_{inj} (mg/L) |
| | $Q_B = Q_A + Q_{inj}$ (2) | Portata Injection | Q_{inj} (L/min) |
| | | Concentrazione sale al sito B | C_B (mg/L) |
| Portata al primo punto più a valle rispetto al punto di Injection | $Q_B = Q_{inj} (C_{inj} - C_A) / (C_B - C_A)$ (3) | Portata al sito B | Q_B |
| | | Concentrazione di Background Br | C_A (mg/L) |
| Portata al seguente punto più a valle utilizzando le concentrazioni dell' Inflow presente | $Q_C = Q_B (C_B - C_1) / (C_C - C_1)$ (4) | Portata al sito A | Q_A |
| | | Carico di Massa al sito B | M_B |
| Portata al sito successivo considerando una concentrazione di Background uniforme | $Q_C = Q_{inj} (C_{inj} - C_A) / (C_C - C_A)$ (5) | Portata nei siti più a valle | Q_C |
| | | Concentrazione nei siti più a valle | C_C |
| | | Concentrazione del tracer negli Inflow | C_1 |
| EQUAZIONE SUL CARICO DEI SOLUTI | | | |
| Carico di massa nei punti successivi al primo sito di campionamento | $M_C = C_C Q_C = C_B Q_B + C_1^E (Q_C - Q_B)$ (6) | Carico al sito C o a siti successivi lungo il fiume | M_C |
| Concentrazione effettiva degli Inflow | $C_1^E = (C_C Q_C - C_B Q_B) / (Q_C - Q_B)$ (7) | Concentrazione effettiva degli Inflow | C_1^E |
| Variazione di carico dei punti campionati | $\Delta M_S = C_C Q_C - C_B Q_B$ (8) | Variazione netta del carico tra i siti B e C | ΔM_S |
| Variazione di carico nell' Inflow | $\Delta M_I = C_1 (Q_C - Q_B)$ (9) | Variazione netta del carico tra i siti B e C basandoci sulla concentrazione dell' Inflow campionato | ΔM_I |
| | | Concentrazione campionata dell' Inflow | C_1 |

MISURE EFFETTUATE IN SITU

I parametri fisico-chimici che possono subire variazioni durante il trasporto tra il punto di prelievo e il laboratorio devono essere misurati sul luogo di campionamento. Oltre la portata e la temperatura, vanno misurati conducibilità, alcalinità, pH, potenziale di ossido-riduzione (Eh) e ossigeno disciolto.

Conducibilità

Poiché la conducibilità elettrica è proporzionale alla quantità delle sostanze disciolte, la sua misura è utile per ottenere una, stima, seppur approssimata, del contenuto di sali disciolti in un'acqua minerale. La misura della conducibilità è stata fatta per mezzo di un conducimetro Hanna modello DIST3 avente un fondo scala di 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Determinazione dell'alcalinità

L' alcalinità può essere definita come la somma delle basi deboli presenti in soluzione titolabili sino a pH 4; in situ può essere misurata tramite una titolazione colorimetrica con l'ausilio di un microdosimetro. Si preleva accuratamente (con una micropipetta tarata) una quantità nota di campione da analizzare alla quale si aggiunge una goccia di indicatore (metilarancio).

Omogeneizzato l'indicatore con il campione all'interno di una piccola beuta, le aggiunte dell'acido HCl 0.1N (per concentrazioni elevate di alcalinità) o 0.01 N (per concentrazioni basse) vengono effettuate progressivamente tramite il microdosimetro fino all'osservazione del viraggio (passaggio dalla colorazione arancione a quella rosa persistente).

Il volume di acido aggiunto, letto sul microdosimetro, permetterà di determinare la concentrazione dell'alcalinità⁻, per mezzo della formula $\text{Alcalinità}_{\text{camp}} = (\text{N}_{\text{ac}} * \text{V}_{\text{ac}}) / \text{V}_{\text{camp}}$. Poiché ai valori di pH delle acque del Rio Melis l'alcalinità è fondamentalmente costituita dallo ione bicarbonato, l'alcalinità può essere espressa sotto forma di HCO_3^- .

Misura del pH

Il pH viene definito come il cologaritmo dell'attività degli ioni idrogeno: $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$.

La misura di pH si avvale di una cella che consiste di un elettrodo di vetro (generalmente Ag–AgCl) sensibile agli ioni H^+ ed un elettrodo di riferimento (generalmente Hg– Hg_2Cl_2 , calomelano) per completare il circuito.

L'elettrodo di riferimento ha un potenziale costante, mentre il potenziale dell'elettrodo di vetro varierà secondo a_{H^+} della soluzione test, quindi il voltaggio totale sarà funzione di a_{H^+} della soluzione. Attualmente si adoperano elettrodi combinati che assemblano in un unico corpo sia l'elettrodo di vetro che quello di riferimento. La misura del pH dei campioni è sempre preceduta dalla calibrazione dell'elettrodo per mezzo di soluzioni tampone.

Misura del potenziale di ossido-riduzione (Eh)

Il valore di Eh può fornire utili indicazioni sulla tendenza delle reazioni redox.

Lo studio e la misura del potenziale di ossido – riduzione (Eh) risulta molto utile perché permette di identificare la posizione del campione in un diagramma Eh – pH, consentendo di individuare in modo approssimato i possibili campi di stabilità delle specie presenti nella soluzione. Per la misura di Eh si usa comunemente un elettrodo di platino.

Il potenziale totale di ossido-riduzione della soluzione test sarà funzione dell'attività delle specie ossidate e ridotte presenti nella soluzione.

Il valore di Eh misurato nel campione è corretto sulla base della risposta dell'elettrodo per una soluzione (Zobell) con potenziale redox tamponato. Il valore di Eh teorico della soluzione di Zobell è noto e varia in funzione della temperatura (Nordstrom, 1977).

Lo scarto tra il valore teorico e quello misurato sulla soluzione di Zobell è così aggiunto al valore di Eh misurato nel campione per la correzione.

Misura di ossigeno disciolto

L'ossigeno disciolto è stato determinato con l'ausilio di un Kit speditivo da campagna della Carlo Erba Reagenti. mediante titolazione con tiosolfato di sodio (metodo di Winkler).

MISURE IN LABORATORIO

In laboratorio i campioni sono stati conservati alla temperatura di 4°C in attesa di essere analizzati. La determinazione degli anioni è stata fatta tramite cromatografia a scambio ionico (CI), mentre la determinazione dei cationi maggiori è stata effettuata, oltre che in CI, anche in spettroscopia di emissione atomica con sorgente di plasma accoppiato induttivamente (ICP–AES); gli elementi in traccia sono invece stati analizzati in spettroscopia di massa con sorgente di plasma accoppiato induttivamente (ICP – MS)

Spettrometria di Emissione Atomica (AES)

La spettroscopia di emissione atomica, spesso indicata con la sigla AES dall'inglese Atomic Emission Spectroscopy o OES da Optical Emission Spectroscopy, è una tecnica spettroscopica di emissione utilizzata in analisi chimica.

Essa sfrutta l'emissione degli spettri atomici prodotti da un campione per effettuare la sua analisi quantitativa. Gli spettri rappresentano l'insieme delle radiazioni propagate da atomi eccitati a ciascuna delle quali corrisponde una quantità di energia per unità di tempo (frequenza).

Prima di poter emettere una certa quantità di energia un atomo deve assorbirne una quantità corrispondente e il processo attraverso il quale si fornisce energia viene definito eccitazione.

Un atomo può raggiungere solo certi livelli di energia ben definiti, che dipendono dalla sua configurazione elettronica, qualsiasi scambio di energia può avvenire solo tra livelli quantizzati. Normalmente gli elettroni di un atomo si trovano nelle loro orbite originarie (stato stazionario), nel processo di eccitazione l'energia viene applicata in modo da far muovere gli elettroni tra le varie orbite, se un atomo possiede uno o più elettroni spostati in un'orbita più esterna rispetto a quella che occupano nello stato stazionario si dice che l'atomo è in uno stato eccitato (possiede un'energia superiore a quella dello stato stazionario).

Poiché ogni sistema tende a raggiungere uno stato di energia minimo, l'atomo eccitato ritorna in breve tempo (nanosecondi) allo stato stazionario emettendo sotto forma di radiazione l'energia precedentemente assorbita.

Ciascun elemento possiede una propria serie di lunghezze d'onda caratteristiche chiamata spettro, dove ciascuna lunghezza d'onda osservata in uno spettro emesso da un campione può essere associata ad un elemento chimico specifico, anche se sono frequenti sovrapposizioni poiché alcune lunghezze d'onda sono comuni per diversi elementi.

Questo problema viene risolto scegliendo per ciascun elemento una lunghezza d'onda priva d'interferenze spettrali.

L'intensità luminosa della lunghezza d'onda priva d'interferenze emessa nell'unità di tempo sarà funzione del numero di atomi dell'elemento da analizzare presenti nel campione, ovvero della concentrazione dell'elemento in questione.

Diverse sono i tipi di sorgente utilizzate per produrre l'eccitazione degli atomi; negli spettrometri da noi utilizzati la sorgente è un plasma accoppiato induttivamente prodotto con gas inerti (quale argon) e le temperature che raggiunge (fino a 10000°C) consentono di dissociare numerosi composti e di eccitare e/o ionizzare gli atomi.

Nella strumentazione ICP–AES il campione sotto forma di soluzione viene nebulizzato in un aerosol e introdotto nel plasma attraverso un flusso di argon.

Le funzioni del plasma sull'aerosol sono molteplici:

- L'elevata temperatura del plasma è in grado di rimuovere il solvente (evaporazione).
- Le particelle solide vengono vaporizzate e poi dissociate in atomi. Dopo il processo di atomizzazione il plasma ha ancora due possibili funzioni: l'eccitazione degli atomi liberi e la loro ionizzazione.

Le radiazioni emesse dal plasma vengono raccolte da un sistema ottico e focalizzate su una fenditura che raccoglie il fascio di radiazioni per essere separate secondo le lunghezze d'onda. La separazione avviene con un monocromatore che raccoglie una lunghezza d'onda per volta (analisi sequenziale). Il campo di lunghezze d'onda utilizzato in ICP–AES è compreso fra i 160–800 nm.

Effettuata la separazione delle lunghezze d'onda, le radiazioni corrispondenti vengono amplificate da un tubo fotomoltiplicatore e misurate da uno o più detector il cui segnale viene raccolto sotto forma di intensità convertibile via computer in concentrazione.

L'ambiente altamente energetico del sistema ICP costituisce il principale vantaggio di questa tecnica che permette di determinare anche elementi difficilmente ionizzabili.

Inoltre, la possibilità di analisi multi-elementare (che diminuisce i tempi d'analisi) e la risposta lineare per diversi ordini di grandezza (che evita la diluizione del campione) rendono questa tecnica particolarmente competitiva.

Strategia di analisi

Una volta effettuata la calibrazione e validata la retta corrispondente tramite la verifica del suo coefficiente di correlazione prossimo a 1, si passa alla fase analitica vera e propria con la lettura dei campioni, analizzati in ordine di salinità crescente.

Al fine di controllare e valutare la deriva strumentale, che costituisce uno dei maggiori inconvenienti delle tecniche ICP, si effettua una lettura ad intervallo di tempo regolari degli standard e dei bianchi di laboratorio, alternati alle letture dei campioni

La loro variazione nel tempo (scarto della lettura dello standard – letto come campione incognito – rispetto al suo valore nominale) ci fornisce la misura della variazione della risposta strumentale al passare del tempo. I dati analitici dei campioni verranno successivamente corretti, qualora necessario, tenendo conto del valore calcolato della deriva strumentale.

Le analisi in ICP-OES sono state eseguite su uno strumento della FISONIS modello ARL3520.

Spettrometria di Massa con Sorgente di Plasma ad Accoppiamento Induttivo (ICP-MS)

La tecnica analitica ICP-MS viene usata per la determinazione di oltre 70 elementi in una grande varietà di matrici. La strumentazione comprende 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 operatività.

Il sistema ICP è del tutto analogo a quello illustrato in precedenza. 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 e da qui viene fatta passare attraverso un sistema di lenti ioniche che focalizzano il fascio di ioni verso l'entrata dello spettrometro di massa.

Quest'ultimo, costituito da un quadrupolo e mantenuto ad una pressione inferiore a 10^{-5} torr, agisce come un filtro di massa e trasmette selettivamente gli ioni secondo il loro rapporto massa/carica; gli ioni a questo punto vengono quindi raccolti da un detector e quantificati.

I benefici analitici della tecnica ICP-MS sono legati alla possibilità di analisi multi-elementare con limiti di rivelabilità di gran lunga inferiori, per un gran numero di elementi, a quelli in ICP-OES. Come tutte le tecniche analitiche, anche la strumentazione ICP-MS presenta una serie di problemi: principalmente le interferenze dovute sia a sovrapposizioni isotopiche; che a ioni molecolari indotti dal plasma, dal solvente e dalla matrice del campione), la composizione del campione (soppressione del segnale in matrici complesse, limite dei solidi totali disciolti) ed l'instabilità (deriva) strumentale.

Le **interferenze** per sovrapposizioni isotopiche, meglio conosciute come interferenze isobariche, si verificano quando la massa di un isotopo di un primo elemento va a coincidere con quella di un isotopo di un secondo elemento. Queste raramente precludono una determinazione quantitativa. Poiché i rapporti isotopici sono stabili, ben conosciuti per la maggior parte degli elementi, queste interferenze sono prevedibili e le correzioni da apportare relativamente facili.

Infatti è sufficiente utilizzare per la determinazione del primo elemento un isotopo diverso per il quale non ci sia la sovrapposizione del rapporto m/z con altri isotopi.

Ad esempio, una interferenza di questo tipo può aversi con la determinazione del Ca al rapporto massa/carica=40, in quanto lo stesso rapporto m/z è presentato dallo isotopo di massa 40 dell'Ar

(sempre presente nel plasma); in questo caso, per la determinazione del Ca deve essere utilizzato un isotopo meno abbondante (^{42}Ca , ^{44}Ca) che non presenta interferenze isotopiche significative.

Gli **ioni poliatomici** si formano quando più ioni si associano in un unico gruppo poliatomico e il loro rapporto m/z va a coincidere con il rapporto m/z di un analita.

Ad esempio la coppia poliatomica $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ presenta un $m/z=75$ che va a coincidere con il m/z dell'arsenico. Questo comporta un grosso inconveniente in quanto la misura dell'arsenico al $m/z=75$ è fortemente interferito, a basse concentrazioni, dalla coppia poliatomica suddetta.

L'interferenza è tanto più importante tanto più è costituita da poliatomi costituiti da elementi maggiori, cioè che sono contenuti nel campione a livello di decine e anche centinaia di ppm, soprattutto se l'interferito è un elemento presente a livello di traccia o subtraccia.

Gli ioni poliatomici sono frequenti per $m/z < 80$ mentre al di sopra lo spettro di fondo è essenzialmente privo di interferenze poliatomiche.

Tuttavia, simili interferenze si possono verificare per elevate concentrazioni nella matrice, anche per $m/z > 80$. Queste interferenze possono essere minimizzate con l'ottimizzazione delle condizioni del plasma, rimuovendo parte del solvente da inviare al plasma, trattando la matrice prima dell'analisi o diluendo il campione. In molti strumenti le possibili interferenze derivate da ioni poliatomici sono memorizzate nel software e possono essere corrette automaticamente via computer.

Gli **effetti della matrice**, oltre ad interferenze spettrali, producono variazioni nell'intensità del segnale. In generale, un'elevata concentrazione di solidi disciolti si traduce in una soppressione del segnale, più raramente in un aumento. L'effetto risulta più evidente con elevate velocità di flusso al nebulizzatore. Gli effetti matrice possono essere minimizzati attraverso la diluizione del campione, con la conseguenza però di peggiorare i limiti di rivelabilità.

Gli **effetti memoria**, possono essere minimizzati usando opportuni tempi di lavaggio tra campioni successivi, prestando attenzione alla sequenza dei campioni da analizzare e possono essere tenuti sotto controllo attraverso la risposta del bianco.

La **deriva strumentale** è essenzialmente legata alle condizioni del plasma che mutano durante il ciclo analitico. Si valuta con la lettura ripetuta di soluzioni standard trattate come campioni; durante un ciclo analitico di 6-10 ore la risposta dello standard può risultare sensibilmente diversa, con differenze fino a $\pm 20\%$ rispetto al valore nominale.

L'uso corretto di standard interni opportuni consente di correggere efficacemente la deriva strumentale. L'uso corretto si riferisce sia alla scelta dell'elemento da usare come standard interno che alla preparazione dei campioni che talvolta devono essere diluiti.

La preparazione accurata dei campioni consiste nell'aggiungere a ciascuna soluzione (bianco, standard, campione) la stessa concentrazione (e.g. $10 \mu\text{gL}^{-1}$) dell'elemento scelto come standard interno, con operazioni il più possibile ripetitive (e.g. uguale volume di aggiunta, stessa pipetta, stesso operatore). Nell'ambito di questa tesi di laurea è stato utilizzato come standard interno il Rodio "Rh" con una concentrazione di $10 \mu\text{gL}^{-1}$.

Le analisi sono state condotte su un ICP-MS Perkin Elmer modello Elan DRC-e.

Cromatografia Ionica

La cromatografia è un metodo di separazione dei vari componenti chimici presenti in un campione.

Il campione viene introdotto in un fluido in movimento (fase mobile) e fatto passare in un mezzo separatore (fase stazionaria) dove i componenti individuali del campione vengono trattenuti in misura diversa a contatto con il mezzo separatore. Successivamente, i componenti separati durante il passaggio attraverso il mezzo separatore possono venire selettivamente eluiti e misurati.

I processi implicati non sono semplici e le condizioni operative devono essere spesso determinate sperimentalmente tenendo conto che il movimento del soluto dipende dalla capacità di adsorbimento della fase stazionaria per il soluto, dalla capacità di adsorbimento della fase stazionaria per il solvente e dalla solubilità del soluto nel solvente.

Considerando le proprietà fisiche e chimiche dei componenti che si vogliono separare, le fasi mobile e stazionaria possono essere scelte opportunamente per ottimizzare il processo di separazione.

Nella CI una volta separati i diversi ioni per mezzo della colonna cromatografica questi sono quantificati per mezzo di misure di conducibilità elettrica tramite una cella conduttimetrica, previa soppressione della conducibilità elettrica dell'eluente.

Il risultato è un cromatogramma che contiene diversi picchi, ognuno specifico per uno ione.

Le concentrazioni di ciascun ione sono calcolate sulla base delle aree dei picchi riportate sulle specifiche rette di calibrazione ottenute analizzando degli opportuni standards.

In questo lavoro di tesi sono state condotte in CI sia le analisi degli anioni (Cl, SO_4 , NO_3 , NO_2 , PO_4 , Br, F,) che dei cationi (Ca, Mg, Na, K e NH_4). Lo strumento utilizzato è un Dionex modello ICS 3000.

Controlli analitici

La determinazione di numerosi elementi con differenti metodologie analitiche ha permesso di poter effettuare una valutazione della bontà del dato analitico stesso.

Le concentrazioni dei cationi del chimismo di base (Ca, Mg, Na e K) determinate sia in ICP-OES che in CI mostrano una buona precisione; infatti lo scarto fra le due determinazioni non supera mai il 5%. Inoltre la bontà del dato analitico del chimismo di base è confermata dal bilancio delle cariche che, calcolato con la formula $\Delta\% = ((\Sigma\text{cat} - \Sigma\text{an}) / 0,5(\Sigma\text{cat} + \Sigma\text{an})) * 100$, risulta sempre inferiore al 5%.

Al fine di valutare la precisione e l'accuratezza dei dati analitici ottenuti per gli elementi minori e in traccia si è proceduto durante tutte le sedute analitiche in ICP-OES e in ICP-MS alla lettura ad intervalli regolari di tempo di campioni certificati, opportunamente diluiti di modo che la loro concentrazione fosse dello stesso ordine di grandezza di quello degli analiti dei campioni incogniti. Sono stati utilizzati due campioni certificati, prodotti dalla SCP Scienze, indicati per le analisi di acque sotterranee, lo EP-H-3 e lo EP-L-3.

I valori percentuali di precisione, calcolati come $\text{Prec \%} = (\text{DS} / \text{Valore}_{\text{medio}}) * 100$, ed accuratezza percentuale, calcolati come $\text{Acc\%} = ((\text{Val.}_{\text{medio}} - \text{Val.}_{\text{cert.}}) / \text{Val.}_{\text{cert.}}) * 100$, per i metalli analizzati in ICP-OES sono riportati in tabella 3.

Tabella 3 - Valori percentuali di precisione, ed accuratezza percentuale, sui campioni filtrati e acidificati per i metalli analizzati in ICP-OES

| ICP - OES | | | | | | | | | |
|----------------------|-----|-----|-----|------|-----|------|-----|-----|-----|
| Filtrati acidificati | | | | | | | | | |
| | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn |
| Precisione | 3.6 | 4.7 | 2.7 | 3.7 | 2.0 | 1.9 | 2.2 | 2.8 | 2.6 |
| Accuratezza | 7.9 | 2.0 | 2.6 | -3.0 | 7.8 | -0.2 | 2.9 | 2.6 | 5.0 |

Come si può osservare dall'analisi della tabella i valori di precisione e accuratezza sono ottimi, generalmente ben al di sotto del 10%.

Anche le determinazioni effettuate in ICP-MS mostrano in genere buoni valori di precisione e accuratezza.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Dati analitici

Nelle tabelle 4-5-6-7 (vedi appendice) sono riportati i dati analitici misurati durante le fasi di campagna e di laboratorio. Di seguito sono riportati i valori di portata, pH, potenziale di ossidazione e le concentrazioni di zinco, cadmio, cobalto, manganese, nichel, solfato, piombo.

Per zinco, cadmio, cobalto e manganese sono state osservate delle concentrazioni soglia di contaminazione (CSC) superiori a limiti individuati nel decreto legge n° 152 del 2006 (Tabella 8 - 9).

Dati conducibilità

Le misurazioni di conducibilità osservabili nel grafico 2 mostrano un valore massimo di 1176 $\mu\text{S}/\text{cm}$ in riferimento al tributario RBI-1, mentre per il tributario RBI-4 raggiungono il valore di 827 $\mu\text{S}/\text{cm}$. I valori medi per i campioni del letto del fiume si stabilizzano al di sotto dei 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

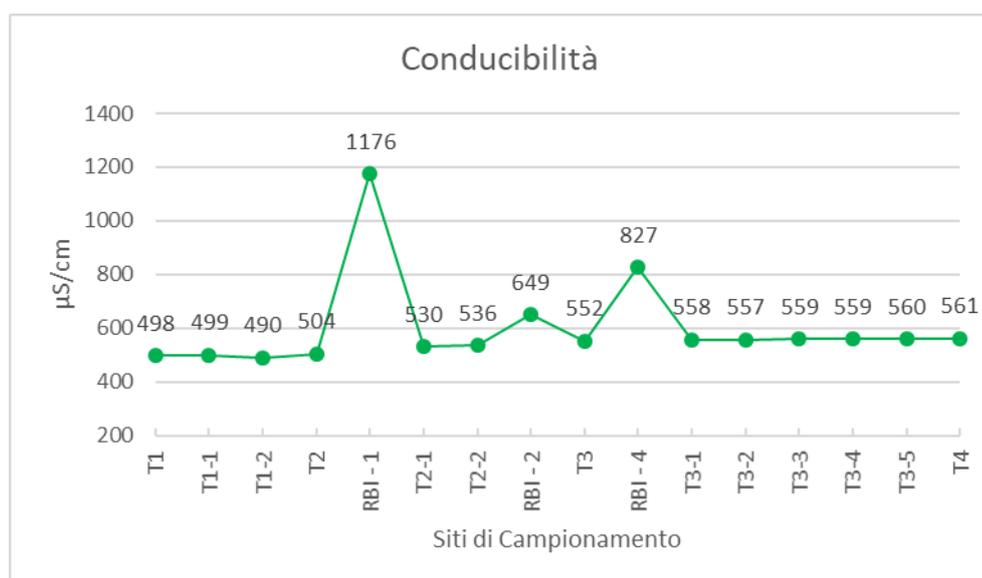


Grafico 2 – Il grafico mostra le variazioni di conducibilità per i campioni prelevati lungo i siti di campionamento.

Potenziale di Ossido – Riduzione

Considerando le condizioni del sistema analizzato, i valori registrati del potenziale di ossido-riduzione si ritrovano in accordo con le condizioni ossidanti misurate. I tributari presentano valori di ossidazione importanti malgrado, nello specifico, il tributario RBI-1 affronti un percorso in sotterranea, prima di fuoriuscire dalla galleria e successivamente immettersi nel fiume. Il range di valori misurati varia da 558 mV a 514mV.

Valori del pH

Le misurazioni del pH riportate nel grafico 3 riguardano i campionamenti effettuati in data 29/05/2018.

È importante sottolineare come l'attività degli ioni H^+ non presenti variazioni sensibili lungo tutto il tratto di fiume indagato ad eccezione del sito RBI-4, ma ciò nonostante si mantenga nel campo della neutralità. È importante sottolineare che il sito RBI-4 si differenzia dagli altri tributari presenti lungo il segmento di fiume indagato, in quanto è un punto di restituzione di acque che percolano attraverso la discarica a monte trovando un loro accumulo senza avere uno scambio diretto con le acque del fiume.

Per quanto riguarda il tributario RBI-1 si registra un lieve decremento nei valori di pH rispetto alla zona di iniezione, questo è giustificato dalla precipitazione di ossidi e idrossidi di ferro facilmente individuabili nel letto del tributario, mentre per il sito RBI-2 si mantiene il trend di incremento nei valori del pH.

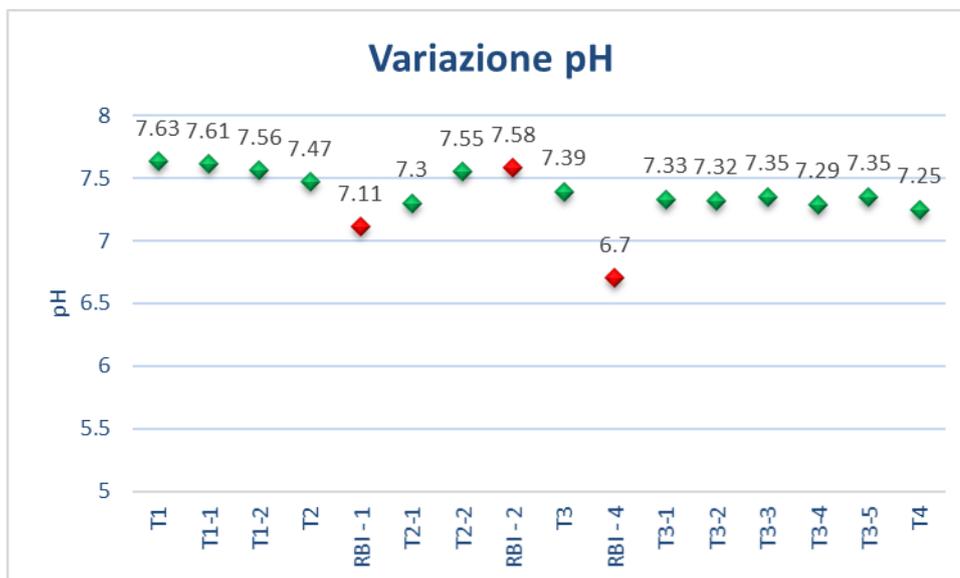


Grafico 3 – La figura mostra le variazioni del pH per i campioni prelevati alle ore 10:00 e 12:00 del 29-05-2018.

Concentrazione del Bromuro e Portata del fiume

Il grafico 4 a doppio asse mostrata l'andamento della concentrazione del tracciante (bromuro) e del valore di portata derivato tramite l'equazione 3.

Si può notare che il bromuro viene diluito lungo il segmento di fiume studiato diminuendo dal valore 4.3 mg/L al valore 3.5mg/L. Questa diluizione corrisponde ad un aumento di portata da 50 L/s (litri al secondo) per il primo punto di misura, fino a 65 L/s nell'ultimo punto di campionamento.

Un primo incremento significativo della portata pari a 5 L/s è stato osservato nella stazione T1 fino alla T1-2, col raggiungimento del valore di 55 L/sec che rimane costante fino alla stazione T2. La portata dei tributari RBI-2 e RBI-4 è trascurabile e non determina variazioni significative; solamente il tributario RBI-1 sviluppa un incremento osservabile nella portata del Rio Melis che passa da 55 L/s a 58 L/s.

Tra T3-1 e T4 si ha un ulteriore aumento di portata stimato in 8 L/s che permette di raggiungere i 65 L/s misurati.

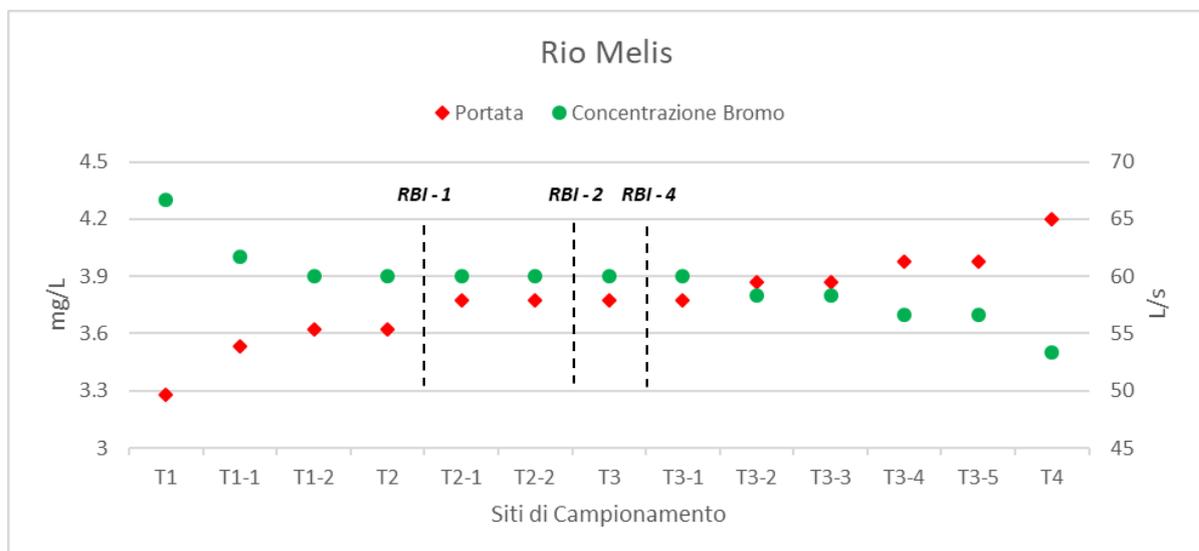


Grafico 4 – Variazioni della portata (L/s) e della concentrazione (mg/L) del tracciante lungo il Rio Melis.

Concentrazione Elementi

Zinco

Il grafico 5 mostra le concentrazioni dello zinco lungo il fiume per i campioni filtrati e non filtrati. I valori massimi di concentrazione sono stati osservati nei tributari RBI-1 e RBI-4, i quali si attestano rispettivamente a 64 mg/L e 73 mg/L, mentre non si registrano delle concentrazioni importanti per il sito RBI-2 seppur superiori alla CSC.

Secondo la tabella ministeriale il valore limite per lo zinco nelle acque superficiali deve essere $\leq 0,5$ mg/L, questo valore viene superato in tutti i siti a partire dal RBI-1.



Grafico 5 - Concentrazioni di zinco espresse in milligrammi/litro per ciascuno dei punti di campionamento.

Cadmio

Le concentrazioni di cadmio osservabili nella grafico 6 evidenziano come i quantitativi maggiori sono attribuibili ai tributari RBI-1 e RBI-4 rispettivamente 0.37 mg/L e 0.80 mg/L, mentre non vi siano concentrazioni rilevabili a partire dal sito T1 fino al sito T1-2.

Secondo la tabella ministeriale la concentrazione soglia del cadmio per le acque superficiali è $\leq 0,02$ mg/L. Solo i campioni dei siti che vanno dal punto T1 al T2 ed RBI-2 non superano la CSC.

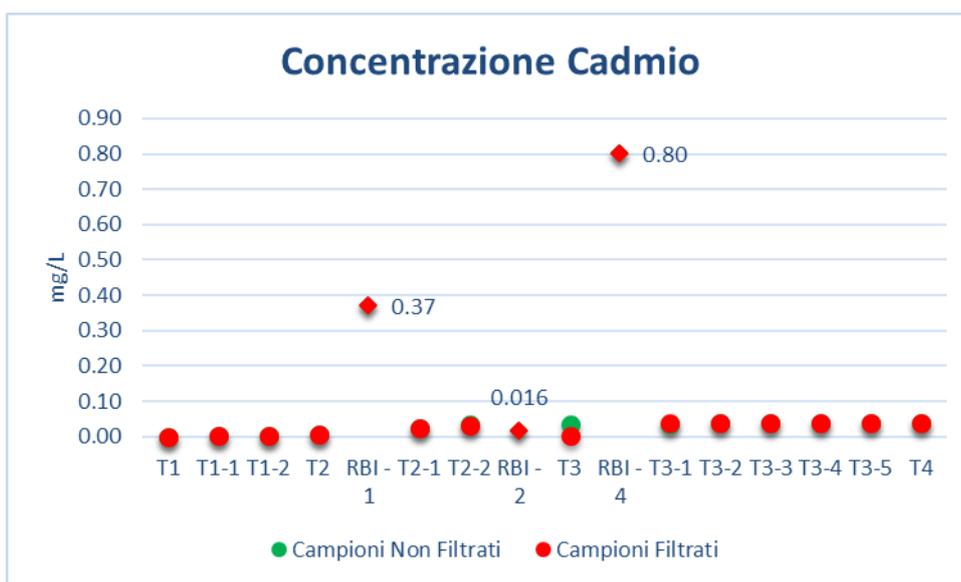


Grafico 6 – Concentrazioni di cadmio espresse in milligrammi/litro per ciascuno dei punti di campionamento.

Solfato

Il solfato presenta delle concentrazioni importanti che variano da 47.7 mg/L misurati al sito T1 a 450 mg/L misurati nel tributario RBI-1 (Grafico 7). Lungo tutto il tratto di fiume analizzato non vengono superate le concentrazioni soglia indicate nel *decreto legge n°152 del 2006*.

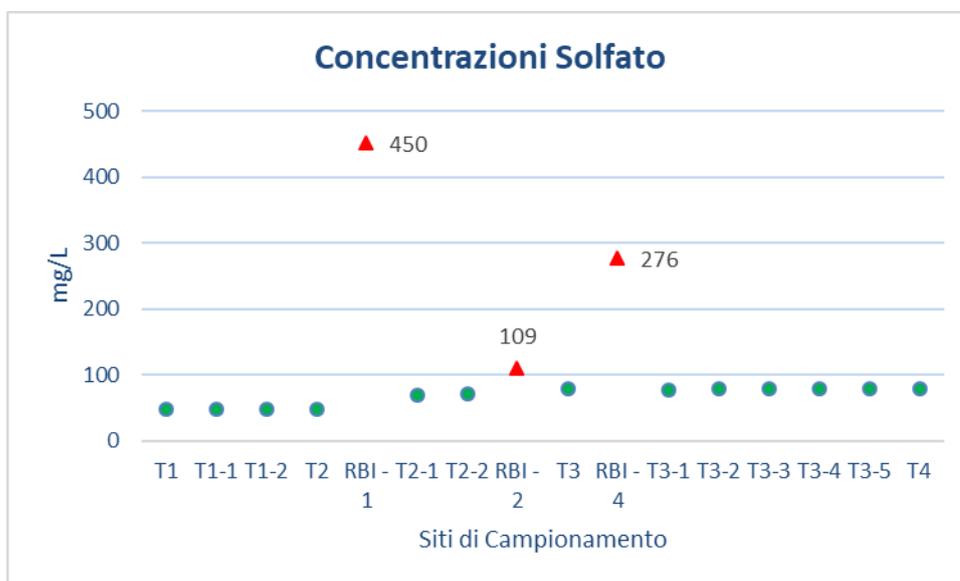


Grafico 7 - Concentrazioni di solfato espresse in milligrammi/litro per ciascuno dei punti di campionamento.

Cobalto

La concentrazione del cobalto varia tra un minimo di 0.0001 mg/L ed un massimo di 0.146 mg/L. Le concentrazioni maggiori (Grafico 8) sono state registrate nel tributario RBI-1 e si attestano a 0.146 mg/L con una CSC, per le acque sotterranee, fissata a 0.05 mg/L (Tabella 8) superata solamente da questo tributario.

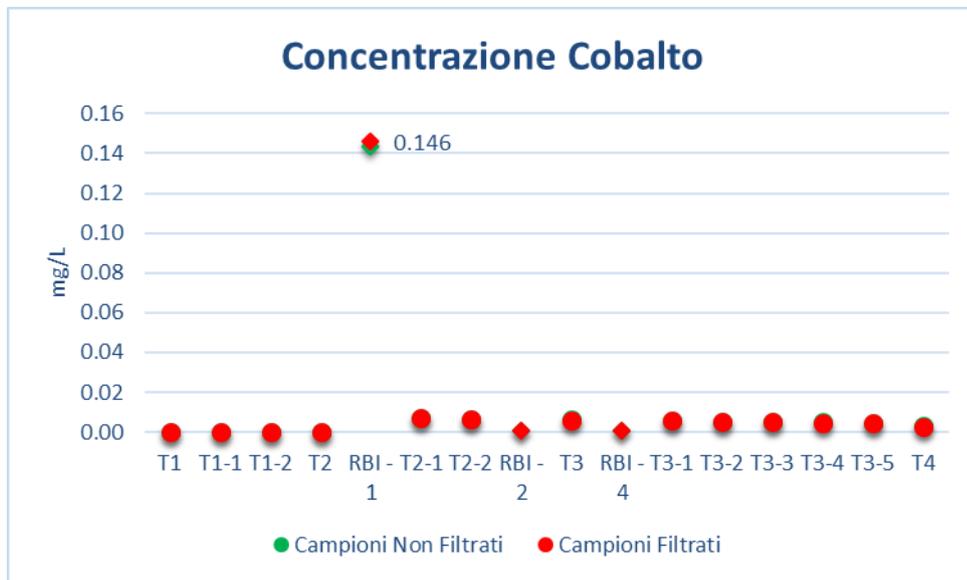


Grafico 8 - Concentrazioni di cobalto espresse in milligrammi/litro per ciascuno dei punti di campionamento.

Nichel

Il nichel presenta le sue concentrazioni maggiori all'uscita della galleria nel tributario RBI-1 con un valore di 0.45 mg/L (Grafico 9).

La CSC per le acque superficiali è pari a 2 mg/L, nessuno dei siti campionati supera questo valore.

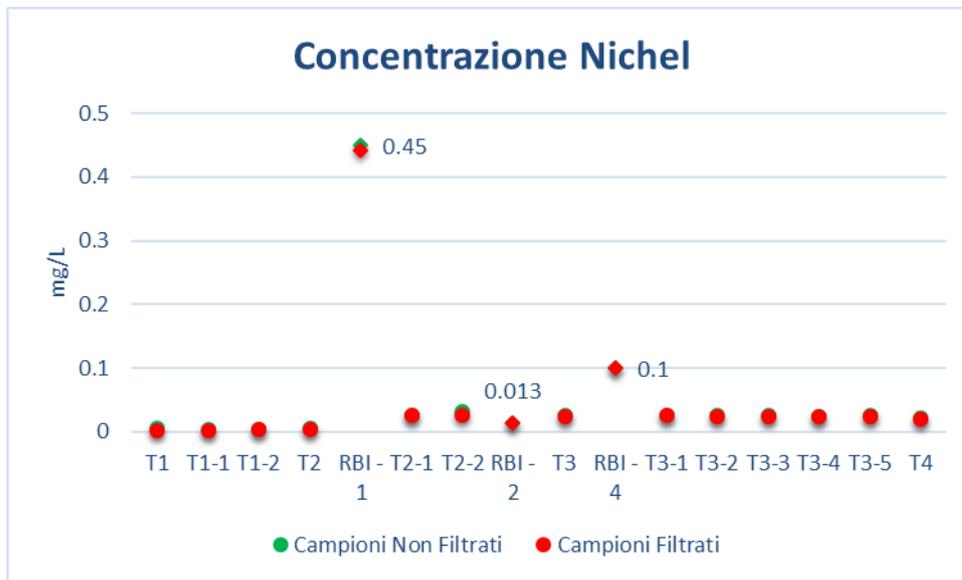


Grafico 9 - Concentrazioni di nichel espresse in milligrammi/litro per ciascuno dei punti di campionamento.

Manganese

Il manganese è stato misurato con una concentrazione che varia tra 0.00217 mg/L al sito T1-1 ed i 7.9 mg/L al sito RBI-1 (Grafico 10). Il *decreto legislativo n°152/2006 e successive integrazioni* pone la concentrazione soglia a 2 mg/L (Tabella 9). L'unico sito nell'area indagata che supera questo valore di 4 volte il limite stabilito è il tributario RBI-1.

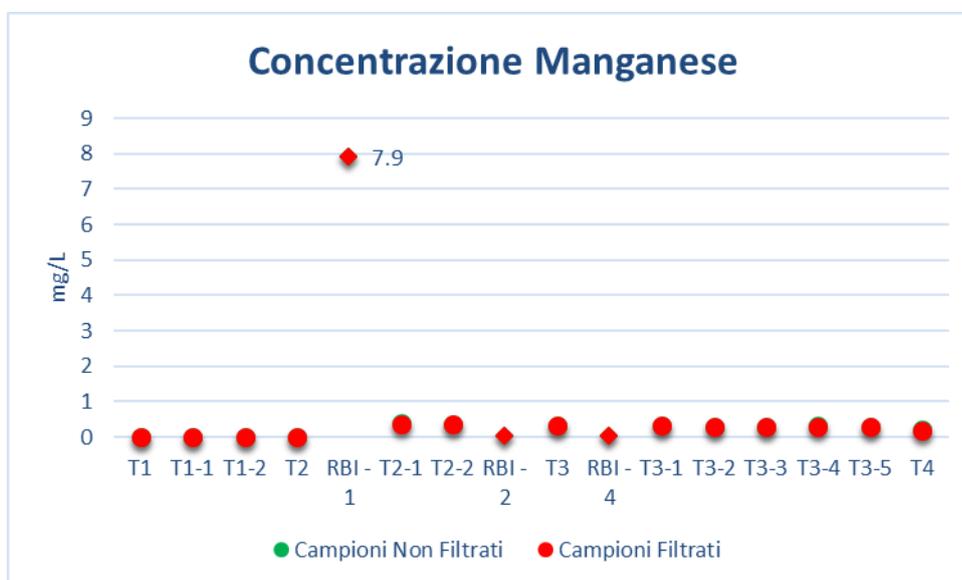


Grafico 10 - Concentrazioni di manganese espresse in milligrammi/litro per ciascuno dei punti di campionamento.

Carico Elementi

Sulla base dei valori di concentrazione e della portata, sono stati calcolati i valori del carico degli inquinanti in ciascuno punto di campionamento.

Zinco

L'apporto maggiore è risultato essere attribuibile al sito RBI-1 con 16 Kg/giorno. Complessivamente si ha un incremento del carico di zinco da 0.3 kg/giorno fino a 24.7 kg/giorno misurati presso la stazione T4. I tributari RBI-2 e RBI-4 invece non determinano incrementi significativi nel carico (Grafico 11).



Grafico 11 - Variazione del carico di massa dello zinco fra i campioni filtrati e i campioni non filtrati.

Cadmio

Il grafico 12 mostra come per il Cd sia presente un netto incremento nei contenuti successivamente al tributario RBI-1 sia per i campioni non filtrati che per quelli filtrati fino a raggiungere 220 g/giorno.

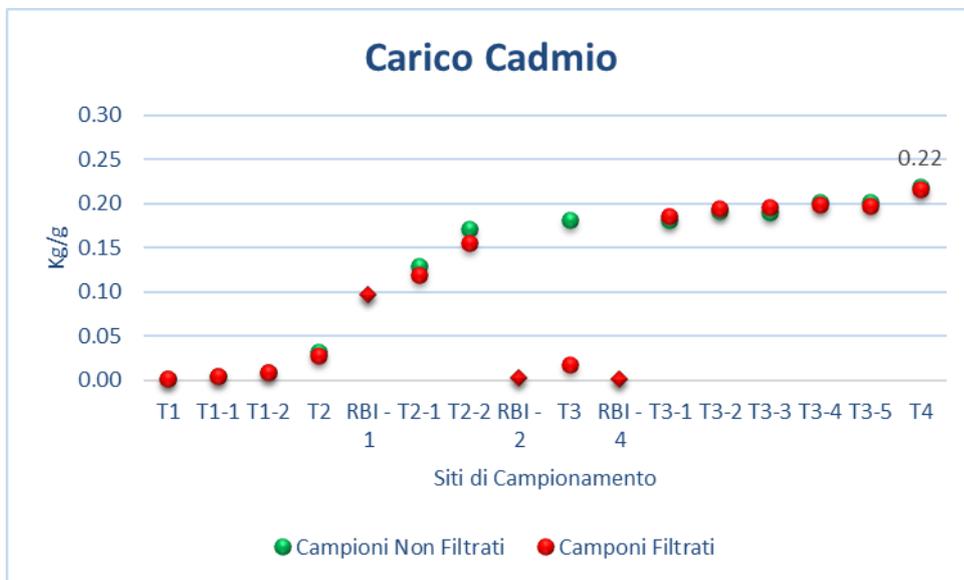


Grafico 12 - Variazione del carico di massa del cadmio fra i campioni filtrati e i campioni non filtrati.

Cobalto

Il carico massimo (Grafico 13) lo si registra in corrispondenza del sito RBI-1 con 38 g/giorno, mentre i tributari RBI-2 e RBI-4 non registrano un carico di cobalto.

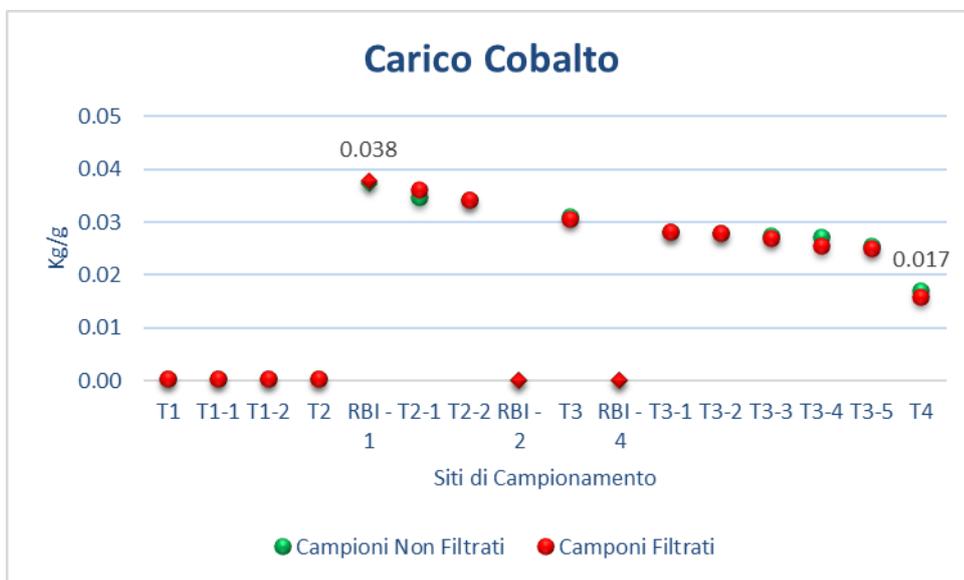


Grafico 13 - Variazione del carico di massa del cobalto fra i campioni filtrati e i campioni non filtrati.

Nichel

Il carico massimo è stato calcolato al sito T2-2 con 157 grammi/giorno.

Successivamente al sito T2-2 si ha la raggiunta di un plateau con un carico di poco inferiore ai 150 grammi/giorno indice, per questo elemento, di condizioni sufficientemente stabili da mantenere il carico costante lungo i successivi siti di campionamento del Rio Melis (Grafico 14).

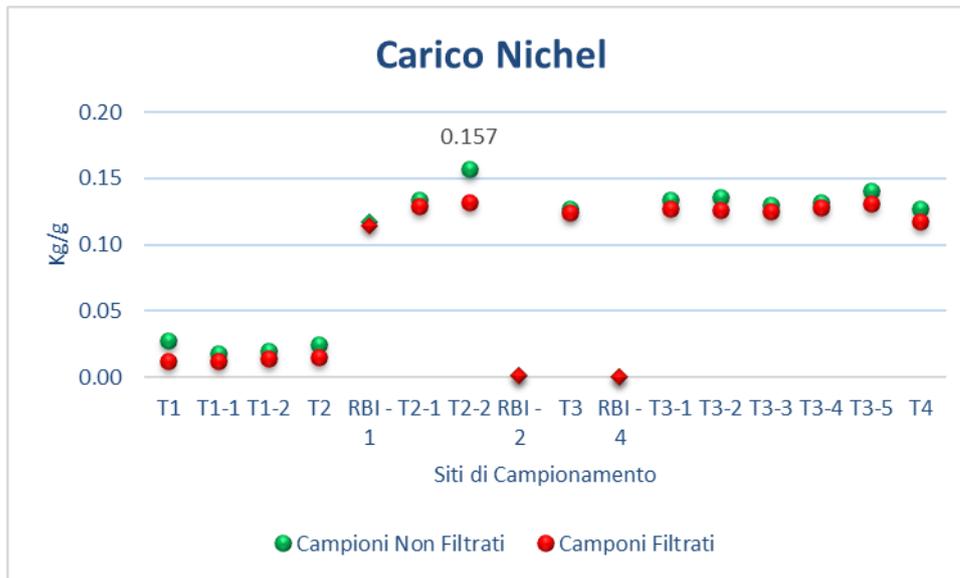


Grafico 14 - Variazione del carico di massa del nichel fra i campioni filtrati e i campioni non filtrati.

Manganese

Il carico massimo come osservabile nel grafico 15 è stato stimato al sito RBI-1 con 2.05 kg/giorno. L'elemento dopo il sito di campionamento RBI-1 mostra progressivo decremento nei carichi.

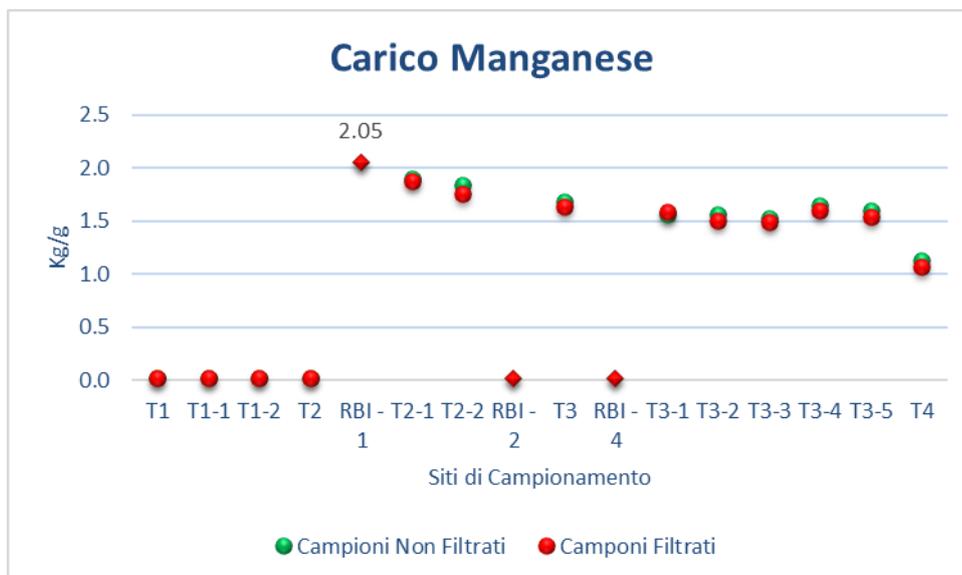


Grafico 15 - Variazione del carico di massa del manganese fra i campioni filtrati e i campioni non filtrati.

Discussione

I drenaggi che provengono dalle gallerie delle miniere e dagli abbancamenti dei residui minerari sono i principali veicoli della contaminazione mineraria in fase liquida.

In questo studio sono stati affrontati la misura della portata del Rio Melis in un segmento di fiume lungo circa 600 metri, prima e dopo la miniera di S'acqua Bona, e la definizione delle curve di carico dei metalli e del solfato.

In questo capitolo, discuteremo l'andamento del carico di metalli e solfati ed il loro significato rispetto alle potenziali azioni di bonifica.

Portata

I valori di portata ottenuti con i risultati del campionamento sinottico registrano un incremento da 50 L/sec calcolati al primo punto misura, fino al valore di 65 L/sec misurati nell'ultimo punto di campionamento. Come si può osservare nel grafico 16 la portata del Rio Melis presenta 4 gradini di incremento.

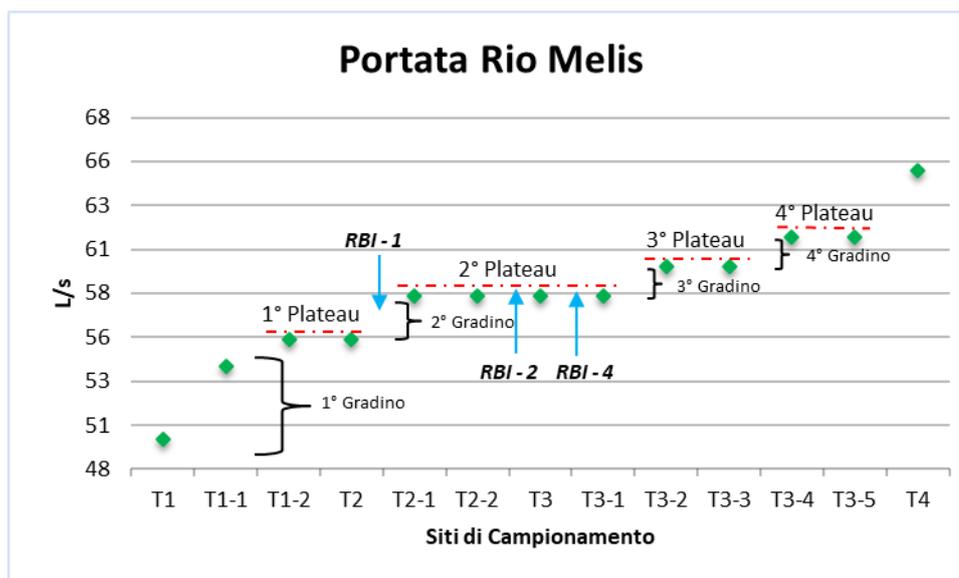


Grafico 16 – Variazione nelle portate del Rio Melis lungo i siti di campionamento con l'individuazione dei 4 gradini in cui si raggiunge la stazionarietà nei valori e la posizione dei tributari RBI.

1° Gradino. Al sito T1 è stata determinata una portata di 50 L/s. Questa registra subito un incremento nel sito T1-1, ed aumenta complessivamente di 5 L/s al sito T1-2 dove raggiunge il primo plateau. Tale andamento è da attribuire a degli afflussi laterali non visibili, infatti la

ricognizione visuale non permette di riconoscere alcuna presenza di affluenti laterali superficiali.

2° Gradino. Si sviluppa ad opera del tributario RBI-1, il cui arrivo determina un aumento della portata fino a 58 L/s, secondo plateau. È importante rimarcare come i restanti 2 tributari RBI-2 (Rio Nieddoris) e RBI-4 non determinano un incremento nelle portate.

3° - 4° Gradino. Così come il primo sono da imputare a delle alimentazioni laterali non visualmente riconoscibili: la portata passa dai 58 L/s del 2° plateau ai 60 L/s del terzo plateau e successivamente a i 61 L/s del quarto plateau.

Il paradigma sorgente-percorso-bersaglio

Numerosi sono gli studi già effettuati al fine di individuare le sorgenti di inquinamento o i percorsi dispersione principale delle sostanze inquinanti, per consentire una migliore programmazione ed efficacia nella realizzazione degli interventi di risanamento delle aree colpite dall'inquinamento. A tale scopo, le misure di portata fatte tramite applicazione di tecniche di tracciamento idrologico, e le misure di carico degli inquinanti derivate dal metodo, offrono la migliore precisione ed accuratezza possibile nell'individuazione delle sorgenti di inquinamento la loro gerarchizzazione (Kimball, Runkel, & Walton-Day, 2002; Runkel, Kimball, Walton-Day, Verplanck, & Broshears, 2011).

Le analisi effettuate sui campioni confermano la presenza di nichel e cobalto come elementi inquinanti nel Rio Melis assieme alla presenza di zinco, manganese, cadmio, piombo, rame. Attraverso il campionamento sinottico si è riusciti ad individuare l'esatta posizione della sorgente di ciascuno di questi elementi.

Lo *zinco* si è rivelato essere l'elemento più presente con un carico totale di 24.7 kg/g trasportati in soluzione dal Rio Melis. Di questi 24.7 Kg/g, il 67% viene conferito dal tributario RBI-1, mentre il restante 33% viene rilasciato in maniera pressoché uniforme lungo i margini della discarica nei punti successivi al sito di campionamento RBI-1. I tributari RBI-2 e RBI-4 invece non presentano carichi di zinco significativi.

Il *manganese* viene rilasciato interamente dal tributario RBI-1 con 2 Kg/g e così come per lo zinco non si osservano carichi nei tributari RBI-2 e RBI-4. Lungo il segmento del fiume indagato l'elemento mostra un progressivo decremento nel carico fino ad una riduzione di circa il 50%.

Il *cadmio* è l'unico elemento la cui sorgente è individuata in percentuali uguali sia nel tributario RBI-1 sia nelle infiltrazioni che hanno luogo lungo i margini delle discariche presenti nei punti

più a valle rispetto al tributario RBI-1. Anche per questo elemento non si registrano carichi nei restanti tributari.

Il *piombo* si contraddistingue nella sua sorgente perché, a differenza dei precedenti elementi, in tutti e 3 i tributari (RBI-1, RBI-2 e RBI-4) non si ha alcuno carico. L'80% del suo rilascio è attribuibile alle discariche lungo il fiume mentre il restante 20% risulta presente già a partire dal sito di iniezione del tracciante.

Così come il piombo il *rame* non ha carichi in tutti e 3 i tributari, tantomeno la sua presenza è attribuibile alle discariche presenti poiché la totalità del suo carico risulta pressoché costante sin dalla zona di iniezione del tracciante.

Il *solfato* è un elemento conservativo e mostra come il suo carico non sia strettamente connesso al tributario RBI-1, che contribuisce per il 30%, ma sia probabilmente causato da degli affluenti non visibili lungo i margini della discarica.

Il *nichel* è immesso nel sistema per il 72% dal tributario RBI-1 e per 17% dalle discariche; con percentuali ancora maggiori si riconosce il tributario RBI-1 come sorgente del *cobalto*, in quanto ne fornisce il 100% del carico (38 g/g). A valle di tributario RBI-1 l'elemento si riduce nei carichi fino ad un massimo del 50% con 17 g/g al sito T4.

È da osservare che, la presenza di nichel e cobalto con carichi e concentrazioni superiori nel tributario RBI-1, rispetto alle concentrazioni registrate nei campioni appartenenti ai restanti siti di campionamento risulta essere inattesa, per via della presenza di minerali di Ni e Co localizzata solo nel filone Nieddorís.

Infatti Dessau (1936) descrive il ritrovamento, solamente nel filone Nieddorís, di mineralizzazioni a nichel e cobalto che costituiscono un elemento fortemente distintivo rispetto al filone Speranza ed ai filoni galeniferi e zinciferi, che contornano il massiccio arburese nelle zone più settentrionali. Nel rapporto di Binetti (1938) è rimarcato come durante il periodo di attività si era avvalorata l'ipotesi di creare un ribasso per il Filone Nieddorís che si sarebbe sviluppato a partire dal Ribasso Fortuna (filone Speranza) posizionato più a valle.

Furono quindi iniziati due attacchi mediante la traversa Santa Luisa e tramite la traversa Nieddorís.

La comunicazione tra Nieddorís e Speranza non fu completata, afferma Binetti (1938), per il forte dislivello presente fra i due filoni e per la distanza fra le due gallerie.

Non si hanno ulteriori testimonianze del fatto che, il sistema di gallerie e traverse dal 1938 al 1975 (anno di chiusura della miniera di S'Acqua Bona) siano stati messi in comunicazione.

Il ritrovamento di nichel e cobalto nel tributario RBI-1 potrebbe quindi essere dovuto ad un flusso di acqua nelle gallerie da Nieddorris a Speranza.

Nel rapporto di Binetti (1938) è evidenziata la presenza di acqua in entrambe le aree coltivate con una portata di circa 3 L/s. Questo valore coincide con quello misurato in questo lavoro.

Un'ipotesi alternativa è che i minerali di Ni e Co siano presenti anche nel filone Speranza, nonostante l'assenza di indicazioni bibliografiche.

Ipotesi di intervento

La bonifica del sito minerario di S'Acqua Bona per quanto la sua estensione sia ridotta, sarebbe certamente un intervento utile verso la riduzione delle pressioni sull'ecosistema di quest'area che, nel corso degli anni per le sue risorse è stata interessata numerose attività estrattive.

Nel piano di bonifica dei siti inquinati della Regione Sardegna (2003) per il sito della miniera di S'Acqua Bona, il primo intervento proposto è a carattere puntuale e prevede la stabilizzazione statica degli abbancamenti presenti nell'area al fine di:

- Impedire smottamenti e frane dei rifiuti di estrazione

- Contenere la mobilità delle particelle degli inquinanti

Il tutto attraverso la realizzazione sistemi di contenimento al piede degli abbancamenti di fini minerari e con la realizzazione di coperture impermeabili.

In questa ricerca, basandoci sul rispetto dei valori limiti di emissione in acque superficiali e in fognatura *D. Lgs 152/06 (Parte terza, Allegato 5, Tabella 3.)* per gli elementi zinco, manganese, cadmio, piombo, rame, nichel e cobalto (per quest'ultimo il valore limite considerato è stato individuato all'interno della tabella riguardante le concentrazioni per le acque sotterranee) si individua come la priorità di bonifica debba riguardare in primo luogo il trattamento delle acque del tributario RBI – 1.

Questo consentirebbe di abbattere le emissioni superiori ai limiti di legge di manganese e cobalto in maniera definitiva e ridurre sensibilmente le concentrazioni e i carichi di zinco e cadmio che vengono immessi quotidianamente nel Rio Melis.

Zinco e cadmio tuttavia risultano presenti con concentrazioni superiori ai limiti di legge anche nei siti posizionati più a valle rispetto al tributario RBI–1, per questo motivo il trattamento dell'acqua che fuoriesce dalla galleria che alimenta il tributario RBI–1 non sarebbe sufficiente per portare sotto i limiti di legge le emissioni di questi 2 elementi. È quindi necessario l'utilizzo di opere di stabilizzazione statica previste dal piano di bonifica della Regione Sardegna (2003) al fine di ridurre gli smottamenti a cui la discarica è soggetta e attraverso l'impermeabilizzazione delle gabbionate e la presenza sistemi di canalizzazione sui fianchi e ai piedi della discarica si ridurrebbe il rilascio degli elementi inquinanti ai piedi della discarica.

CONCLUSIONE

Con la campagna di studio svolta nel Rio Melis dal 26/05/2018 al 29/05/2018 e lo sviluppo del campionamento sinottico con le successive analisi è stato possibile rispondere in maniera dettagliata ad alcuni quesiti che hanno permesso di conoscere meglio il sistema della miniera di S'Acqua Bona e di come essa interagisce con il Rio Melis.

- 1) Lo studio della portata lungo la sezione indagata del Rio Melis ha mostrato come i valori variano dai 50 L/s ai 65 L/s.
- 2) Il Rio Melis risulta essere il percorso principale attraverso il quale avviene la dispersione nell'ecosistema degli elementi inquinanti.
- 3) Attraverso il campionamento sinottico e le analisi strumentali sono stati calcolati i carichi degli elementi maggiori rilasciati nel fiume quotidianamente (kg/g):
 - Zinco 24.7 Kg/giorno.
 - Manganese raggiunge un carico di 2.05 Kg/giorno.
 - Cadmio 220 g/giorno.
 - Nichel 157 g/giorno.
 - Cobalto 38 g/giorno.
 - Rame 22 g/giorno.
 - Piombo 15 g/giorno.Mentre non è stato possibile quantificare la dispersione eolica.
- 4) I bersagli principali risultano essere:
 - Il degrado nella qualità delle acque.
 - Flora e fauna.
 - Attività agropastorali.
 - Uomo.
- 5) Attraverso l'osservazione delle concentrazioni degli elementi maggiori sono state individuate come principali sorgenti di inquinamento:
 - il tributario RBI-1 per gli elementi zinco, cadmio, manganese e cobalto
 - le discariche presenti nell'area per gli elementi zinco e cadmio.
- 6) Nichel, solfato, rame e piombo non superano i limiti di emissione previsti dal D. Lgs 152/06 per le acque superficiali e fognarie.
- 7) Per i dati evidenziati da questa ricerca, sulla distribuzione nelle concentrazioni degli elementi, la priorità di intervento per la bonifica del sito deve riguardare il trattamento delle acque che fuoriescono dalla galleria mineraria e che alimentano il tributario RBI-

1. Un secondo intervento dovrebbe riguardare le discariche presenti nell'area con opere di stabilizzazione e di controllo con il trattamento delle acque di percolazione.

BIBLIOGRAFIA

- Biddau, R., De Pelo, S., & Dadea, C. (2001). The abandoned mining area of Montevecchio-Ingurtosu. *WRI - 10 Mid - Session Field trip*, 13.
- Binetti. (1938). *Rapporto sulla visita eseguita alla miniera di S'Acqua Bona*. Società di Monteponi.
- Bralia, A., Ghezzi, C., Guasparri, G., & Sabatini, G. (1981). Aspetti genetici del batolite sardo-corso. *Rendiconti società italiana di mineralogia e petrografia*.
- Broshears, R., Bencala, K., Kimball, B., & McKnight, D. (1993). Tracer-dilution experiments and solute-transport simulations for a mountain stream, Saint Kevin Gulch, Colorado. *U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 92-4081*.
- Caboi, R., Cidu, R., Fanfani, L., Lattanzi, P., & Zuddas, P. (1999). Environmental mineralogy and geochemistry of the abandoned Pb-Zn Montevecchio-Ingurtosu mining district, Sardinia, Italy. *Chronique de la Recherche minière*.
- Carmignani, L., Carosi, R., Di Pisa, A., Gattiglio, M., Musumeci, G., Oggiano, G., & Pertusati, P. C. (1994). The Hercynian chain in Sardinia (Italy). *Geodinamica Acta*.
- Casini, L., Cuccuru, S., Maino, M., Oggiano, G., & Tiepolo, M. (2012). Emplacement of the Arzachena Pluton (Corsica–Sardinia Batholith) and the geodynamics of incoming Pangaea. *Tectonophysics*.
- Casini, L., Cuccuru, S., Maino, M., Oggiano, G., Puccini, A., & Rossi, P. (2015). Structural map of Variscan northern Sardinia (Italy). *Journal of Maps*.
- Casini, L., Cuccuru, S., Puccini, A., Oggiano, G., & Rossi, P. (2015). Evolution of the Corsica–Sardinia Batholith and late-orogenic shearing of the Variscides. *Tectonophysics*.
- Casini, L., Puccini, A., Cuccuru, S., Maino, M., & Oggiano, G. (2013). GEOTHERM: A finite difference code for testing metamorphic P–T–t paths and tectonic models. *Computers & Geosciences*.

- Cavinato, A., & Zuffardi, P. (1948). Geologia della miniera di Montevecchio. *In Società Italiana Piombo Zinco (Ed.), Notizie sull'industria del Piombo e dello Zinco*, 431–464.
- Civita, M. (2005). *Idrogeologia applicata e ambientale*. Casa Editrice Ambrosiana.
- Cocherie, A., Rossi, P., Fanning, C. M., & Guerrot, C. (2005). Comparative use of TIMS and SHRIMP for U–Pb zircon dating of A-type granites and mafic tholeiitic layered complexes and dykes from the Corsican Batholith (France). *Lithos*.
- Crutzen, P. J. (2002). *Geology of mankind: the Anthropocene*. Nature.
- Cuccuru, S., Naitza, S., Secchi, F., Puccini, A., Casini, L., Pavanetto, P., . . . Oggiano, G. (2016). Structural and metallogenic map of late Variscan Arbus Pluton (SW Sardinia, Italy). *Journal of Maps*.
- Da Pelo, S. (1998). Mineralogia e geochimica ambientale di aree minerarie attive e dismesse. *Dottorato di Ricerca in Scienze della Terra Consorzio Cagliari-Genova-Torino*.
- Day, S. J., & Bowell, R. J. (2005). Atypical and typical zinc geochemistry in a carbonate setting, Sä Dena Hes Mine, Yukon Territory, Canada. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*.
- Dessau, G. (1935). *Appunti sui giacimenti minerari di Gennamari-Ingurtosu*.
- Dessau, G. (1936). I minerali dei filoni a nichelio e cobalto dell'Arburese (Sardegna). *Periodico di Mineralogia*.
- Drever James, I. (1997). *The geochemistry of natural waters: urface and groundwaters enviroments*.
- Fanfani, L. (1996). Mobilizzazione di metalli pesanti nelle aree minerarie abbandonate. *Quaderni di Geologia Applicata 4 suppl.*
- Fanfani, L., Caboi, R., Cidu, R., Cristini, A., Frau, F., Lattanzi, P., & Zuddas, P. (2001). Impatto ambientale dell'attività mineraria in Sardegna: studi mineralogici e geochimici. *Rend. Semin. Fac. Sci. Univ. Cagliari 70 (suppl.)*, 249-264.

- Ferré, E. C., & Leake, B. E. (2001). Geodynamic significance of early orogenic high-K crustal and mantle melts: Example of the Corsica Batholith. *Lithos*.
- Folke, C., Carpenter, S. R., Walker, B., Scheffer, M., Elmqvist, T., Gunderson, L., & Holling, C. S. (2004). Regime shifts, resilience and biodiversity in ecosystem management. *Annual Review in Ecology, Evolution and Systematics*.
- Frau, F., & Ardaù, C. (2003). Geochemical controls on arsenic distribution in the Baccu Locci stream catchment (Sardinia, Italy) affected by past mining. *Appl. Geochem.* 18, 1373-1386.
- Gaggero, L., Oggiano, G., Buzzi, L., Slejko, F. F., & Cortesogno, L. (2007). Post-variscan mafic dikes from the late orogenic collapse to the Tethyan rift: Evidence from Sardinia. *Ofioliti*.
- Gordon, L., Peterson, G., & Bennett, E. (2008). Agricultural modifications of hydrological flows create ecological surprises. *Trends in Ecology and Evolution*.
- Holling, C. S. (1973). Resilience and stability of ecological systems. *Annual Review of Ecology and Systematics*.
- Kimball, B. A. (2018). *ESTIMATION OF CONSTITUENT LOADS IN SMALL WATERSHEDS: A PRIMER ON TRACER-DILUTION METHODS AND SYNOPTIC SAMPLING*. U.S. Geological Survey.
- Kimball, B. A., Runkel, R. L., & Walton-Day, K. (2002). An approach to quantify sources, seasonal change, and biogeochemical processes affecting metal loading in streams: Facilitating decisions for remediation of mine drainage. *Applied Geochemistry*.
- Kimball, B., Broshears, R., Bencala, K., & McKnight, D. (1994). Coupling of hydrologic transport and chemical reactions in a stream affected by acidmine drainage. *Environ.Sci. Technol.*, 2065–2073.
- Maino, M., Casini, L., Ceriani, A., Decarlis, A., Di Giulio, A., Seno, S., & ...Stuart, F. M. (2015). Dating shallow thrusts with zircon (U-Th)/He thermochronometry – The shear heating connection. *Geology*.

- Millennium Ecosystem Assessment . (2005a). *Ecosystems and human well-being: synthesis*. Washington, D.C., USA: Island Press.
- Nordstrom, D. K. (1977). Thermochemical redox equilibria of Zobell's solution. *Geochim. Cosmochim., Acta* 41, 1835-1841.
- Paquette, J. L., Ménot, R.-P., Pin, C., & Orsini, J. B. (2003). Episodic and short-lived granitic pulses in a post-collisional setting: Evidence from precise U–Pb zircon dating through a crustal cross-section in Corsica. *Chemical Geology*.
- Poli, G., Ghezzo, C., & Conticelli, S. (1989). Geochemistry of granitic rocks from the Hercynian Sardinia-Corsica batholith: Implication for magma genesis. *Lithos*.
- PROGEMISA. (s.d.). *L'Ambiente il territorio la miniera - Progetto Montevecchio Ingurtosu*. PROGETTO MONTEVECCHIO INGURTOSU.
- Rockström, J., Will, S., Kevin, N., Persson, Å., Chapin, F. S., Eric, L., . . . Foley, J. (2009). Planetary Boundaries: Exploring the Safe Operating Space for Humanity. *Ecology and Society*.
- Rossi, P., & Cocherie, A. (1991). Genesis of a Variscan batholith: Field, petrological and mineralogical evidence from the Corsica-Sardinia batholith. *Tectonophysics*.
- Rossi, P., Oggiano, G., & Cocherie, A. (2009). A restored section of the 'southern Variscan realm' across the Corsica–Sardinia microcontinent. *Comptes Rendus Geoscience*.
- Runkel, R., Kimball, B. A., Walton-Day, K., Verplanck, P. L., & Broshears, R. E. (2011). Evaluating Remedial Alternatives for an Acid Mine Drainage Stream: A Model Post Audit. *Environmental Science & Technology*.
- Salvadori, I., & Zuffardi, P. (1973). *Guida paer l'escursione a Montevecchio e all'Arcuentu*. EMSA 1973.
- Sardegna, R. A. (2003). *Piano regionale di gestione dei rifiuti - Piano di bonifica siti inquinati*.

- Secchi, F. A., Brotzu, P., & Callegari, E. (1991). The Arburese igneous complex (SW Sardinia, Italy) – An example of dominant igneous fractionation leading to peraluminous cordieritebearing leucogranites as residual melts. *Chemical Geology*.
- Steffen, W., Crutzen, P., & McNeill, J. R. (2007). *The Anthropocene: are humans now overwhelming the great forces of Nature*. *Ambio*.
- Vitousek, P. M., Mooney, H. A., J, L., & J, M. M. (1997). *Human domination of the Earth's ecosystems*. *Science*.
- Zorpi, M. J., Coulon, C., & Orsini, J. B. (1991). Hybridization between felsic and mafic magmas in calc-alkaline granitoids; A case study in northern Sardinia, Italy. *Chemical Geology*.
- Zuffardi, P. (1958). Su nuova segnalazione di cassiterite in Sardegna e sulla presenza di tracce di stagno in alcuni adunamenti idrotermali sardi. *Rendiconti associazione mineralogica sarda*, 27–38.

APPENDICE

Tabella 4

| sample | date | | pH | Conducibilità μS/cm | O ₂ mg/l | T °C | Eh | Ca mg/l | Mg mg/l | Na mg/l | K mg/l | HCO ₃ mg/l | Alcalinità |
|---------|----------|-------|------|------------------------|------------------------|---------|----------------|------------|------------|------------|-----------|--------------------------|------------|
| | | | | | | | corretto mV | | | | | | |
| T1 | 29.05.18 | 12.00 | 7.63 | 498 | 9.1 | 15 | 521 | 27 | 12.8 | 54.8 | 2.6 | 1.155 | 70.5 |
| T1-1 | 29.05.18 | 12.00 | 7.61 | 499 | 8 | 15 | 514 | 27 | 12.7 | 54.5 | 2.6 | 1.186 | 72.3 |
| T1-2 | 29.05.18 | 12.00 | 7.56 | 490 | 9.6 | 15 | 517 | 27 | 12.8 | 54.4 | 2.4 | 1.115 | 68 |
| T2 | 29.05.18 | 12.00 | 7.47 | 504 | 8.4 | 15 | 525 | 27 | 12.8 | 54.4 | 2.6 | 1.12 | 68.3 |
| RBI - 1 | 29.05.18 | 10.00 | 7.11 | 1176 | 8.2 | 19 | 535 | 98 | 52 | 66.0 | 5.2 | 2.21 | 134.8 |
| T2-1 | 29.05.18 | 12.00 | 7.3 | 530 | 9 | 15 | 537 | 31 | 14.8 | 55.0 | 2.7 | 1.21 | 73.8 |
| T2-2 | 29.05.18 | 12.00 | 7.55 | 536 | 9.6 | 15 | 541 | 31 | 15.4 | 55.0 | 2.9 | 1.183 | 72.2 |
| RBI - 2 | 29.05.18 | 10.00 | 7.58 | 649 | 8.6 | 14 | 541 | 37 | 22.4 | 63.0 | 5.5 | 1.39 | 84.8 |
| T3 | 29.05.18 | 12.00 | 7.39 | 552 | 8 | 15 | 558 | 33 | 15.2 | 55.0 | 3.4 | 1.19 | 72.6 |
| RBI - 4 | 29.05.18 | 10.00 | 6.7 | 827 | 7.2 | 17 | 544 | 48.7 | 22.7 | 51.5 | 4.2 | 0.765 | 46.7 |
| T3-1 | 29.05.18 | 12.00 | 7.33 | 558 | N.D. | 16 | 548 | 32.5 | 16.3 | 55.0 | 3.3 | 1.21 | 73.8 |
| T3-2 | 29.05.18 | 12.00 | 7.32 | 557 | N.D. | 16 | 541 | 33 | 15.8 | 55.0 | 3.3 | 1.235 | 75.3 |
| T3-3 | 29.05.18 | 12.00 | 7.35 | 559 | N.D. | 16 | 536 | 33 | 15.9 | 55.0 | 3.4 | 1.235 | 75.3 |
| T3-4 | 29.05.18 | 12.00 | 7.29 | 559 | N.D. | 16 | 540 | 32.5 | 15.8 | 55.0 | 3.3 | 1.2 | 73.2 |
| T3-5 | 29.05.18 | 12.00 | 7.35 | 560 | N.D. | 16 | 535 | 33.6 | 16 | 56.0 | 3.4 | 1.215 | 74.1 |
| T4 | 29.05.18 | 12.00 | 7.25 | 561 | N.D. | 16 | 538 | 32.7 | 15.8 | 55.0 | 3.6 | 1.22 | 74.4 |

Tabella 5

| sample | date | | Cl mg/l | SO ₄ mg/l | NO ₃ mg/l | NO ₂ mg/l | PO ₄ mg/l | NH ₄ mg/l | Br totale | F mg/l | SiO ₂ mg/l |
|---------|----------|-------|------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------|-----------|--------------------------|
| | | | | | | | | | mg/l | | |
| T1 | 29.05.18 | 12.00 | 90 | 47.7 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.05 | 4.3 | 0.2 | 15.81 |
| T1-1 | 29.05.18 | 12.00 | 91 | 47.5 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.05 | 4 | 0.2 | 15.69 |
| T1-2 | 29.05.18 | 12.00 | 90 | 47.6 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.05 | 3.9 | 0.2 | 15.64 |
| T2 | 29.05.18 | 12.00 | 91 | 48.6 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | 0.15 | 3.9 | 0.2 | 15.77 |
| RBI - 1 | 29.05.18 | 10.00 | 110 | 450 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.05 | 0.5 | 0.3 | 12.78 |
| T2-1 | 29.05.18 | 12.00 | 93 | 69 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.05 | 3.9 | 0.2 | 15.62 |
| T2-2 | 29.05.18 | 12.00 | 95 | 71 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.05 | 3.9 | 0.2 | 15.8 |
| RBI - 2 | 29.05.18 | 10.00 | 100 | 108.8 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.05 | 0.7 | 0.3 | 16.44 |
| T3 | 29.05.18 | 12.00 | 94 | 77.8 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.05 | 3.9 | 0.2 | 16.09 |
| RBI - 4 | 29.05.18 | 10.00 | 89 | 276 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.05 | 1.1 | 0.3 | 14.27 |
| T3-1 | 29.05.18 | 12.00 | 93 | 77 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.05 | 3.9 | 0.2 | 15.54 |
| T3-2 | 29.05.18 | 12.00 | 94 | 78 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.05 | 3.8 | 0.2 | 16.01 |
| T3-3 | 29.05.18 | 12.00 | 94 | 78 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.05 | 3.8 | 0.2 | 15.66 |
| T3-4 | 29.05.18 | 12.00 | 95 | 79 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.05 | 3.7 | 0.2 | 15.66 |
| T3-5 | 29.05.18 | 12.00 | 94 | 79 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.05 | 3.7 | 0.2 | 15.6 |
| T4 | 29.05.18 | 12.00 | 93 | 79 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.05 | 3.5 | 0.2 | 16.39 |

Tabella 6

| sample | date | | Li | | Rb | | Be | | B | | Al | | V | |
|---------|----------|-------|--------------|----------|--------------|----------|--------------|----------|--------------|----------|--------------|----------|--------------|----------|
| | | | µg/l | | µg/l | | µg/l | | µg/l | | µg/l | | µg/l | |
| | | | Non Filtrato | Filtrato |
| T1 | 29.05.18 | 12.00 | 18.7 | 17.3 | 1.8 | 1.6 | <0.2 | <0.2 | 38.6 | 38 | <32 | <32 | <7 | <7 |
| T1-1 | 29.05.18 | 12.00 | 18.6 | 18 | 1.7 | 1.6 | 0.03 | <0.02 | 39.6 | 38 | <32 | <32 | <7 | <7 |
| T1-2 | 29.05.18 | 12.00 | 19.5 | 19 | 1.7 | 1.6 | <0.2 | <0.2 | 40 | 39 | <32 | <32 | <7 | <7 |
| T2 | 29.05.18 | 12.00 | 19.3 | 19.6 | 1.7 | 1.6 | <0.2 | <0.2 | 41 | 40 | <32 | <32 | <7 | <7 |
| RBI - 1 | 29.05.18 | 10.00 | 45.6 | 46.9 | 9.8 | 10.0 | 0.52 | <0.2 | 48 | 50 | <32 | <32 | <7 | <7 |
| T2-1 | 29.05.18 | 12.00 | 20.2 | 20.8 | 2.1 | 2.1 | <0.2 | <0.2 | 41 | 41 | <32 | <32 | <7 | <7 |
| T2-2 | 29.05.18 | 12.00 | 21.3 | 22.5 | 2.3 | 2.1 | <0.2 | <0.2 | 44 | 41 | <32 | <32 | <7 | <7 |
| RBI - 2 | 29.05.18 | 10.00 | 22.1 | 19.0 | 4.0 | 4.0 | <0.2 | <0.2 | 52 | 51 | <32 | <32 | <7 | <7 |
| T3 | 29.05.18 | 12.00 | 21.1 | 19.8 | 2.2 | 2.2 | <0.2 | <0.2 | 46 | 43 | <32 | <32 | <7 | <7 |
| RBI - 4 | 29.05.18 | 10.00 | 32.5 | 31.1 | 2.8 | 2.8 | <0.2 | <0.2 | 40 | 40 | <32 | <32 | <7 | <7 |
| T3-1 | 29.05.18 | 12.00 | 20.7 | 20 | 2.3 | 2.3 | <0.2 | <0.2 | 45 | 44 | <32 | <32 | <7 | <7 |
| T3-2 | 29.05.18 | 12.00 | 21.8 | 20.5 | 2.4 | 2.3 | <0.2 | <0.2 | 46 | 44 | <32 | <32 | <7 | <7 |
| T3-3 | 29.05.18 | 12.00 | 21.3 | 20.3 | 2.3 | 2.3 | <0.2 | <0.2 | 46 | 43 | <32 | <32 | <7 | <7 |
| T3-4 | 29.05.18 | 12.00 | 21.9 | 20.1 | 2.3 | 2.3 | <0.2 | <0.2 | 46 | 43 | <32 | <32 | <7 | <7 |
| T3-5 | 29.05.18 | 12.00 | 21.3 | 20.5 | 2.4 | 2.3 | <0.2 | <0.2 | 45 | 44 | <32 | <32 | <7 | <7 |
| T4 | 29.05.18 | 12.00 | 21.4 | 19.8 | 2.5 | 2.4 | <0.2 | <0.2 | 48 | 44 | <32 | <32 | <7 | <7 |
| sample | date | | Cr | | Mn | | Fe | | Co | | Ni | | Cu | |
| | | | µg/l | | µg/l | | µg/l | | µg/l | | µg/l | | µg/l | |
| | | | Non Filtrato | Filtrato |
| T1 | 29.05.18 | 12.00 | <0.5 | <0.5 | 3 | 2.8 | <21 | <11 | 0.08 | 0.06 | 6.4 | 2.7 | 5.2 | 1.7 |
| T1-1 | 29.05.18 | 12.00 | <0.5 | <0.5 | 2.5 | 2.2 | <21 | <11 | 0.06 | 0.06 | 3.8 | 2.6 | 1.5 | 1.2 |
| T1-2 | 29.05.18 | 12.00 | 0.83 | 0.84 | 2.8 | 2.4 | <21 | <11 | 0.07 | 0.07 | 4.0 | 3.0 | 1.7 | 1.5 |
| T2 | 29.05.18 | 12.00 | <0.5 | <0.5 | 2.6 | 3 | <21 | <11 | 0.08 | 0.08 | 5 | 3 | 1.73 | 1.0 |
| RBI - 1 | 29.05.18 | 10.00 | 0.38 | <0.5 | 7900 | 7900 | 550 | <110 | 143 | 146 | 450 | 440 | 9.9 | 6.8 |
| T2-1 | 29.05.18 | 12.00 | 1.1 | <0.5 | 380 | 375 | 40 | <11 | 6.9 | 7.2 | 27 | 26 | 1.7 | 2.1 |
| T2-2 | 29.05.18 | 12.00 | <0.5 | <0.5 | 367 | 350.0 | 32 | <11 | 6.80 | 6.80 | 31.4 | 26.4 | 2.4 | 1.6 |
| RBI - 2 | 29.05.18 | 10.00 | <0.5 | <0.5 | 9.0 | 8.0 | <21 | <11 | 0.12 | 0.11 | 13.3 | 12.7 | 3.7 | 3.8 |
| T3 | 29.05.18 | 12.00 | <0.5 | <0.5 | 335 | 325.0 | 32 | <11 | 6.20 | 6.10 | 25.4 | 24.7 | 2.1 | 2.0 |
| RBI - 4 | 29.05.18 | 10.00 | <0.5 | <0.5 | 12.8 | 10.4 | <211 | <110 | 0.38 | 0.38 | 100 | 100 | 6.6 | 5.7 |
| T3-1 | 29.05.18 | 12.00 | <1 | <1 | 312 | 315.0 | 32 | <11 | 5.60 | 5.60 | 26.7 | 25.3 | 2.5 | 2.2 |
| T3-2 | 29.05.18 | 12.00 | <2 | <2 | 304 | 292.0 | 33 | <11 | 5.40 | 5.40 | 26.3 | 24.5 | 4.2 | 1.8 |
| T3-3 | 29.05.18 | 12.00 | <0.5 | <0.5 | 295 | 288.0 | 39 | <11 | 5.30 | 5.20 | 25.2 | 24.3 | 2.4 | 2.4 |
| T3-4 | 29.05.18 | 12.00 | <0.5 | <0.5 | 310 | 300.0 | 33 | <11 | 5.10 | 4.80 | 24.8 | 24.1 | 2.1 | 2.0 |
| T3-5 | 29.05.18 | 12.00 | <0.5 | <0.5 | 300 | 290.0 | 34 | <11 | 4.80 | 4.70 | 26.5 | 24.6 | 2.6 | 2.1 |
| T4 | 29.05.18 | 12.00 | 1.1 | 0.9 | 200 | 190.0 | <21 | <11 | 3.00 | 2.80 | 22.6 | 20.9 | 3 | 2.6 |
| sample | date | | Zn | | Ga | | Sr | | Mo | | Ag | | Cd | |
| | | | µg/l | | µg/l | | µg/l | | µg/l | | µg/l | | µg/l | |
| | | | Non Filtrato | Filtrato |
| T1 | 29.05.18 | 12.00 | 75 | 73 | <0.1 | <0.1 | 121 | 118 | 0.89 | 0.89 | <0.06 | <0.06 | 0.09 | 0.09 |
| T1-1 | 29.05.18 | 12.00 | 73 | 70 | <0.07 | <0.07 | 124 | 119 | 0.86 | 0.91 | <0.06 | <0.06 | 0.86 | 0.81 |
| T1-2 | 29.05.18 | 12.00 | 160 | 150 | <0.07 | <0.07 | 121 | 120 | 0.9 | 0.9 | <0.06 | <0.06 | 1.6 | 1.6 |
| T2 | 29.05.18 | 12.00 | 520 | 460 | <0.07 | <0.07 | 118 | 121 | 0.9 | 1.0 | <0.06 | <0.06 | 6.7 | 5.7 |
| RBI - 1 | 29.05.18 | 10.00 | 64000 | 64000 | 0.21 | 0.19 | 250 | 260 | 1.2 | 1.3 | <0.06 | <0.06 | 370 | 370 |
| T2-1 | 29.05.18 | 12.00 | 3500 | 3490 | <0.07 | <0.07 | 124 | 124 | 0.9 | 0.87 | <0.06 | <0.06 | 25.6 | 23.8 |
| T2-2 | 29.05.18 | 12.00 | 4400 | 4280 | <0.07 | <0.07 | 128 | 127 | 0.86 | 0.87 | <0.06 | <0.06 | 34.00 | 31.00 |
| RBI - 2 | 29.05.18 | 10.00 | 1400 | 1330 | <0.07 | <0.07 | 180 | 168 | 0.6 | 0.6 | <0.06 | <0.06 | 15.2 | 15.8 |
| T3 | 29.05.18 | 12.00 | 4500 | 4400 | <0.07 | <0.07 | 129 | 128 | 0.8 | 0.85 | <0.06 | <0.06 | 36.00 | 3.40 |
| RBI - 4 | 29.05.18 | 10.00 | 73000 | 73000 | <0.07 | <0.07 | 137 | 136 | 0.5 | 0.5 | <0.06 | <0.06 | 800.00 | 800.00 |
| T3-1 | 29.05.18 | 12.00 | 4500 | 4500 | <0.07 | <0.07 | 127 | 133 | 0.8 | 0.89 | <0.06 | <0.06 | 36.00 | 37.00 |
| T3-2 | 29.05.18 | 12.00 | 4600 | 4500 | <0.07 | <0.07 | 134 | 134 | 0.81 | 0.9 | <0.06 | <0.06 | 37.00 | 37.60 |
| T3-3 | 29.05.18 | 12.00 | 4600 | 4500 | <0.07 | <0.07 | 130 | 133 | 0.8 | 0.88 | <0.06 | <0.06 | 36.90 | 37.90 |
| T3-4 | 29.05.18 | 12.00 | 4600 | 4500 | <0.07 | <0.07 | 133 | 133 | 0.79 | 0.85 | <0.06 | <0.06 | 38.00 | 37.40 |
| T3-5 | 29.05.18 | 12.00 | 4600 | 4400 | <0.07 | <0.07 | 134 | 135 | 0.81 | 0.85 | <0.06 | <0.06 | 38.00 | 37.00 |
| T4 | 29.05.18 | 12.00 | 4400 | 4200 | <0.07 | <0.07 | 136 | 132 | 0.88 | 0.89 | <0.06 | <0.06 | 38.80 | 38.30 |
| sample | date | | Te | | Ba | | Tl | | Pb | | Bi | | U | |
| | | | µg/l | | µg/l | | µg/l | | µg/l | | µg/l | | µg/l | |
| | | | Non Filtrato | Filtrato |
| T1 | 29.05.18 | 12.00 | <0.06 | <0.06 | 26.3 | 26.6 | <0.06 | <0.06 | 0.78 | 0.66 | <0.45 | <0.45 | 0.04 | 0.04 |
| T1-1 | 29.05.18 | 12.00 | <0.06 | <0.06 | 26 | 26.5 | <0.06 | <0.06 | 0.75 | 0.39 | <0.45 | <0.45 | 0.04 | 0.04 |
| T1-2 | 29.05.18 | 12.00 | <0.06 | <0.06 | 54 | 26 | <0.06 | <0.06 | 1.0 | 0.5 | <0.45 | <0.45 | 0.04 | 0.04 |
| T2 | 29.05.18 | 12.00 | <0.06 | <0.06 | 26.3 | 26 | <0.06 | <0.06 | 1 | 0.49 | <0.45 | <0.45 | 0.04 | 0.04 |
| RBI - 1 | 29.05.18 | 10.00 | <0.06 | <0.06 | 16.3 | 15.3 | 0.7 | 0.5 | 9.7 | 1.9 | <0.45 | <0.45 | 0.13 | 0.12 |
| T2-1 | 29.05.18 | 12.00 | <0.06 | <0.06 | 25.8 | 24.2 | <0.06 | <0.06 | 1.4 | 0.6 | <0.45 | <0.45 | 0.05 | 0.04 |
| T2-2 | 29.05.18 | 12.00 | <0.06 | <0.06 | 26 | 24.4 | 0.07 | <0.06 | 1.7 | 0.87 | <0.45 | <0.45 | 0.05 | 0.04 |
| RBI - 2 | 29.05.18 | 10.00 | <0.06 | <0.06 | 38 | 40 | 0.38 | 0.37 | 6.1 | 5.1 | <0.45 | <0.45 | 0.08 | 0.08 |
| T3 | 29.05.18 | 12.00 | <0.06 | <0.06 | 26.9 | 28.1 | 0.09 | <0.06 | 1.9 | 1.3 | <0.45 | <0.45 | 0.05 | 0.05 |
| RBI - 4 | 29.05.18 | 10.00 | <0.06 | <0.06 | 92 | 92 | 0.15 | 0.16 | 5.3 | 5.3 | <0.45 | <0.45 | <0.03 | <0.03 |
| T3-1 | 29.05.18 | 12.00 | <0.06 | <0.06 | 26.6 | 28.6 | 0.1 | 0.08 | 2 | 1.3 | <0.45 | <0.45 | 0.05 | 0.05 |
| T3-2 | 29.05.18 | 12.00 | <0.06 | <0.06 | 28 | 28.6 | 0.11 | 0.08 | 2.5 | 1.2 | <0.45 | <0.45 | 0.05 | 0.05 |
| T3-3 | 29.05.18 | 12.00 | <0.06 | <0.06 | 28.5 | 28.5 | 0.11 | 0.1 | 2.7 | 1.7 | <0.45 | <0.45 | 0.05 | 0.05 |
| T3-4 | 29.05.18 | 12.00 | <0.06 | <0.06 | 28.5 | 28.3 | 0.11 | 0.09 | 2.4 | 1.7 | <0.45 | <0.45 | 0.05 | 0.05 |
| T3-5 | 29.05.18 | 12.00 | <0.06 | <0.06 | 28.5 | 29.3 | 0.12 | 0.11 | 2.9 | 1.2 | <0.45 | <0.45 | 0.05 | 0.05 |
| T4 | 29.05.18 | 12.00 | <0.06 | <0.06 | 31.9 | 32.3 | 0.11 | 0.08 | 2.2 | 1 | <0.45 | <0.45 | 0.04 | 0.04 |

Tabella 7

| sample | date | | As | | Sb | | Se | |
|---------|----------|-------|--------------|----------|--------------|----------|--------------|----------|
| | | | µg/l | | µg/l | | µg/l | |
| | | | Non Filtrato | Filtrato | Non Filtrato | Filtrato | Non Filtrato | Filtrato |
| T1 | 29.05.18 | 12.00 | 1.2 | 1.0 | 0.8 | 0.8 | <5 | <5 |
| T1-1 | 29.05.18 | 12.00 | 1.2 | 1.0 | 0.8 | 0.8 | <5 | <5 |
| T1-2 | 29.05.18 | 12.00 | 1.2 | 1.1 | 0.9 | 0.8 | <5 | <5 |
| T2 | 29.05.18 | 12.00 | 1.2 | 1.2 | 0.8 | 0.8 | <5 | <5 |
| RBI - 1 | 29.05.18 | 10.00 | 4.3 | 1.2 | 1.4 | 1.2 | <5 | <5 |
| T2-1 | 29.05.18 | 12.00 | 1.4 | 1.2 | 0.9 | 0.8 | <5 | <5 |
| T2-2 | 29.05.18 | 12.00 | 1.4 | 1.2 | 0.9 | 0.9 | <5 | <5 |
| RBI - 2 | 29.05.18 | 10.00 | 2.6 | 2.7 | 2.4 | 2.5 | <5 | <5 |
| T3 | 29.05.18 | 12.00 | 1.3 | 1.3 | 1.1 | 1.1 | <5 | <5 |
| RBI - 4 | 29.05.18 | 10.00 | <0.5 | <0.5 | 1.3 | 1.4 | <5 | <5 |
| T3-1 | 29.05.18 | 12.00 | 1.4 | 1.3 | 1.1 | 1.1 | <5 | <5 |
| T3-2 | 29.05.18 | 12.00 | 1.5 | 1.3 | 1.2 | 1.2 | <5 | <5 |
| T3-3 | 29.05.18 | 12.00 | 1.4 | 1.3 | 1.1 | 1.1 | <5 | <5 |
| T3-4 | 29.05.18 | 12.00 | 1.4 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | <5 | <5 |
| T3-5 | 29.05.18 | 12.00 | 1.4 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | <5 | <5 |
| T4 | 29.05.18 | 12.00 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | <5 | <5 |

Tabella 8 – VALORI LIMITI DI EMISSIONE IN ACQUE SOTTERANEE D. Lgs 152/06

| N° ord | SOSTANZE | Valore limite (µ/l) |
|-----------------------|----------------|---------------------|
| METALLI | | |
| 1 | Alluminio | 200 |
| 2 | Antimonio | 5 |
| 3 | Argento | 10 |
| 4 | Arsenico | 10 |
| 5 | Berillio | 4 |
| 6 | Cadmio | 5 |
| 7 | Cobalto | 50 |
| 8 | Cromo totale | 50 |
| 9 | Cromo (VI) | 5 |
| 10 | Ferro | 200 |
| 11 | Mercurio | 1 |
| 12 | Nichel | 20 |
| 13 | Piombo | 10 |
| 14 | Rame | 1000 |
| 15 | Selenio | 10 |
| 16 | Manganese | 50 |
| 17 | Tallio | 2 |
| 18 | Zinco | 3000 |
| INQUINANTI INORGANICI | | |
| 19 | Boro | 1000 |
| 20 | Cianuri liberi | 50 |
| 21 | Fluoruri | 1500 |
| 22 | Nitriti | 500 |
| 23 | Solfati (mg/L) | 250 |

Tabella 9 - VALORI LIMITI DI EMISSIONE IN ACQUE SUPERFICIALI E IN FOGNATURA D. Lgs 152/06 (Parte terza, Allegato 5, Tabella 3.)

| Numero parametro | PARAMETRI | unità di misura | Scarico in acque superficiali | Scarico in rete fognaria (*) |
|------------------|----------------------------|-----------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 1 | pH | 5,5-9,5 | 5,5-9,5 | |
| 2 | Temperatura | °C | [1] | [1] |
| 3 | colore | | non percettibile con diluizione 1:20 | non percettibile con diluizione 1:40 |
| 4 | odore | | non deve essere causa di molestie | non deve essere causa di molestie |
| 5 | materiali grossolani | | assenti | assenti |
| 6 | Solidi speciali totali [2] | mg/L | ≤80 | ≤200 |
| 7 | BOD5 (come O2) [2] | mg/L | ≤40 | ≤250 |
| 8 | COD (come O2) [2] | mg/L | ≤160 | ≤500 |
| 9 | Alluminio | mg/L | ≤1 | ≤2,0 |
| 10 | Arsenico | mg/L | ≤0,5 | ≤0,5 |
| 11 | Bario | mg/L | ≤20 | - |
| 12 | Boro | mg/L | ≤2 | ≤4 |
| 13 | Cadmio | mg/L | ≤0,02 | ≤0,02 |
| 14 | Cromo totale | mg/L | ≤2 | ≤4 |
| 15 | Cromo VI | mg/L | ≤0,2 | ≤0,20 |
| 16 | Ferro | mg/L | ≤2 | ≤4 |
| 17 | Manganese | mg/L | ≤2 | ≤4 |
| 18 | Mercurio | mg/L | ≤0,005 | ≤0,005 |
| 19 | Nichel | mg/L | ≤2 | ≤4 |
| 20 | Piombo | mg/L | ≤0,2 | ≤0,3 |
| 21 | Rame | mg/L | ≤0,1 | ≤0,4 |
| 22 | Selenio | mg/L | ≤0,03 | ≤0,03 |
| 23 | Stagno | mg/L | ≤10 | |
| 24 | Zinco | mg/L | ≤0,5 | ≤1,0 |
| 25 | Cianuri totali come (CN) | mg/L | ≤0,5 | ≤1,0 |
| 26 | Cloro attivo libero | mg/L | ≤0,2 | ≤0,3 |
| 27 | Solfuri (come H2S) | mg/L | ≤1 | ≤2 |
| 28 | Solfiti (come SO3) | mg/L | ≤1 | ≤2 |
| 29 | Solfati (come SO4) [3] | mg/L | ≤1000 | ≤1000 |
| 30 | Cloruri [3] | mg/L | ≤1200 | ≤1200 |

