

Proposta di metodologia per la determinazione del fondo naturale ed esempio applicativo

Dott.Geol.N.Dotti-Responsabile Settore Geologia e Idrogeologia-ARPAL
Dott.Geol.G.Beccaris, Dott.Geol.V.Pucci-geologi ARPAL

Progetto realizzato dal Settore Geologia e Idrogeologia – Direzione Scientifica in collaborazione con i Dipartimenti ARPAL Provinciali di Genova, La Spezia, Savona e il DIP.TE.RIS. dell'Università di Genova.

Abstract

Nei rilievi alpino-appenninici del territorio ligure sono ben rappresentate le litologie ofiolitiche a diverso grado di metamorfismo. Geologicamente esse appartengono alle Unità Liguri-Piemontesi, in particolare si fa riferimento al complesso metaofiolitico del Gruppo di Voltri e all'Unità Bracco-Graveglia.

Lo studio in oggetto intende inserirsi come elemento di approfondimento delle attuali conoscenze geochemiche sulle ofioliti e relativa copertura sedimentaria e sui loro prodotti di alterazione, ai fini della individuazione della concentrazione naturale dei metalli nelle rocce, nei suoli e negli stream sediments, cui riferirsi nella valutazione di contaminazioni antropiche da metalli.

Il lavoro rappresenta quindi una proposta di metodologia atta a valutare in modo esaustivo le problematiche inerenti la geochemica del fondo naturale. Sono inoltre discussi i risultati che mostrano, per alcuni parametri, valori che possono superare i rispettivi limiti definiti nel D.M. 471/1999. Infine vengono proposti, alla luce dei dati raccolti e delle successive elaborazioni, nuovi valori di fondo naturale per i parametri "anomali" nell'area di studio.

Introduzione

L'attività si è rivolta allo studio del trend dei valori di concentrazione degli elementi Cr, Ni, V, Zn, Pb, Cu, Co, Cd, Mn, Cr VI e As contenuti naturalmente nelle rocce, nei terreni superficiali (coltri eluvio-colluviali di versante), nei sedimenti attivi d'alveo e litorali di quattro bacini, tre di pertinenza tirrenica (T.Lerone e T.Leira in Prov. di Genova e T. Rossola in Prov. di La Spezia) e uno di pertinenza adriatica (F.Bormida di Spigno in Prov. di Savona) al fine del confronto con i limiti di concentrazione ammissibili del D.M. 471/99, ad oggi rappresentante la normativa vigente in materia di bonifiche dei siti inquinati.

Ulteriori obiettivi sono stati quelli di evidenziare eventuali riscontri di contaminazione e la probabile provenienza (naturale o antropica), nonché la biodisponibilità degli elementi nelle matrici campionate, specie per quelli presenti con caratteristiche concentrazioni potenzialmente tossiche.

L'esecuzione del progetto, affidata dalla Regione Liguria alla Direzione Scientifica-UO2-Settore Geologia e Idrogeologia dell'Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente Ligure ed al Dipartimento Territorio e Risorse dell'Università di Genova, ha richiesto l'utilizzo di complesse tecniche analitiche chimiche, una pianificazione dei campionamenti in funzione delle realtà

geologiche, geomorfologiche e idrodinamiche esistenti nei bacini, ed un'attenta fase finale di studio e comparazione dei dati spaziali.

Materiali e metodi

Indicazioni preliminari

Il progetto ha visto l'esecuzione delle seguenti fasi operative:

- a) raccolta dei dati disponibili, studio della letteratura sull'argomento ed analisi della cartografia geolitologica più aggiornata delle aree di interesse;
- b) individuazione dei siti di campionamento e determinazione del numero di campioni da effettuare distribuiti in modo adeguato sul bedrock, suolo, stream sediment ed arenile, fino a un massimo di 20 campioni per bacino;
- c) studio petrografico dei campioni prelevati, diffrattometria per frazioni fini di suoli, stream sediments e arenili, analisi di minerali mediante microanalisi EDAX;
- d) analisi chimica dei seguenti elementi: Cadmio, Cobalto, Cromo, Rame, Manganese, Nichel, Piombo, Zinco con metodo XI "METALLI PESANTI" del DM 13/9/99 "approvazione dei metodi ufficiali di analisi chimica del suolo"; la ricerca del Cr esavalente secondo la metodologia definita da ARPAL. Inoltre, sui campioni prelevati dagli arenili, anche l'analisi degli elementi sopracitati attraverso l'eluato (test di cessione) così come indicato allegato 2 del DM 471/99;
- e) elaborazione dei dati e conseguenti valutazioni;
- f) stesura relazione finale

Ad integrazione della lista dei parametri analitici previsti dal decreto in oggetto, si è ritenuto opportuno analizzare anche l'elemento Arsenico per tutti e quattro i siti, ed il Vanadio per i bacini dei T.Lerone e T.Leira; inoltre sono state eseguite analisi sperimentali con metodica SEM sulle matrici suolo, stream sediment e rocce campionate nel bacino del T. Lerone.

La campagna di campionamento è stata orientata ad acquisire maggiori informazioni circa la presenza di metalli pesanti nei sedimenti eluviali e colluviali presenti lungo i versanti, nelle aree pianeggianti dei bacini individuati e sulle spiagge di loro pertinenza, anche in considerazione della presenza di rocce ofiolitiche costituenti la dorsale ligure.

Il progetto risulta così finalizzato all'individuazione delle percentuali di Cd, Co, Crtot, Cr VI, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn, As, V presenti nei terreni indagati, sia di origine naturale sia di origine antropica come individuato dal progetto regionale.

Particolare attenzione è stata rivolta allo studio, all'analisi e al comportamento geochimico dell'elemento Cromo in relazione agli altri elementi individuati in progetto, in quanto il bacino del T. Lerone risulta essere stato sede di attività industriali legate all'utilizzo e alla lavorazione di consistenti quantità di minerali di Cromite, generalmente di provenienza estera, per la produzione di suoi derivati inorganici.

Procedure adottate

La caratterizzazione geochemica del Fondo Naturale, prevista dal DM 471/99 per i siti inquinati, deve considerarsi un'importante fase preliminare per qualsiasi indagine conoscitiva di aree potenzialmente soggette a inquinamento.

Ai fini della realizzazione del progetto in esame si sono identificate le modalità di conduzione delle attività in situ e in laboratorio:

1. Individuazione area/sito di prelievo tramite analisi su carta e in campo

- Sono state valutate su supporto cartografico l'estensione, la geomorfologia (acclività dei versanti, reticolo idrografico, coltri e accumuli di frana), la geologia (caratteristiche litologiche dei litotipi) del bacino imbrifero in esame per una ottimale localizzazione delle aree potenzialmente idonee per il campionamento di rocce, stream sediments, suolo superficiale del Fondo Naturale;
- La scelta finale del sito idoneo per il campionamento viene deciso sul terreno nelle aree adottate e verificate in cartografia come ottimali;

2. Prelievo rocce, stream sediments, suolo superficiale del Fondo Naturale

- Le operazioni di prelievo, effettuate con strumentazione adeguata alla tipologia di matrice ambientale da campionare, avvengono in modo tale da garantire la piena rappresentatività del campione di roccia, suolo e stream sediments (a questo proposito si fa riferimento allo specifico protocollo per il campionamento delle matrici ambientali);
- Le operazioni successive riguardano la formazione del campione, la conservazione, il trasporto e la preparazione per l'analisi chimica.

3. Formazione del campione, conservazione, trasporto e preparazione per l'analisi chimica

Trattamento delle rocce.

- I campioni litoidi sono stati pre-frantumati con il martello professionale in modo tale da ottenere frammenti di dimensioni uguali o inferiori alle ghiaie;
- Successivamente si è provveduto a porfirizzare il campione con il mulino (di appropriate qualità di resistenza meccanica, es. carburo di tungsteno, agata) fino ad ottenere un sedimento di granulometria assimilabile al campo silt-argilla (200 micron);
- Si è quindi determinato il contenuto di ciascun metallo sulla totalità del campione con metodo chimico (DM 185/99 per le terre fini);

Trattamento dei sedimenti.

- I campioni sono stati macinati con rullo di gomma per frantumare gli aggregati di dimensioni maggiori, evitando di macinare o frantumare le frazioni a granulometria superiore ai 2mm;
- L'analisi viene condotta per la determinazione del contenuto in metalli pesanti nella frazione granulometrica con diametro inferiore a 2mm –secondo il DM 185/99 - metodo XI.2;
- I campioni inoltre sono stati sottoposti ai trattamenti di setacciatura previsti per la separazione tre diverse frazioni granulometriche dopo trattamento in stufa preriscaldata;

4. Metodiche analitiche

Gli accertamenti relativi alla determinazione del contenuto di metalli delle matrici ambientali, suolo profondo, stream sediments e suolo superficiale sono stati eseguiti dal personale dei Laboratori di analisi dei Dipartimenti Provinciali ARPAL di Genova, Savona e La Spezia. Le metodologie applicate sono di seguito descritte:

□ Cadmio, Cobalto, Cromo totale, Nichel, Manganese, Piombo, Rame, Vanadio, Zinco
Riferimento: DM 185 del 13/11/99 – approvazione dei “Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo” – metodo XI.1 METALLI PESANTI .

□ Arsenico
Riferimento: Quaderno IRSA n° 64 – Metodo 10.7.3

□ Cromo esavalente
Riferimento: Quaderno IRSA n° 64 – Metodo 16

Riferimento : EPA 3060 A con essiccazione a 40°C e 105°C

□ Litio, Calcio, Ferro, Alluminio, Fosforo (come fosfati), Zolfo (come solfati)
Riferimento: Metodica interna ARPAL

Metodiche di campo e di laboratorio

Le fasi operative relative ai punti della Premessa b) (*individuazione dei siti di campionamento e determinazione del numero di campioni da effettuare distribuiti in modo adeguato sul bedrock, suolo, stream sediment e arenile, fino a un massimo di 20 campioni per bacino*) e d) (*analisi chimica degli elementi: cadmio, cobalto, cromo, rame, manganese, nichel, piombo, zinco secondo metodo XI “METALLI PESANTI” del DM 13/9/99, nonché la ricerca del Cr esavalente secondo la metodologia definita da ARPAL attraverso test di cessione sui campioni prelevati dagli arenili, così come indicato nell’allegato 2 del DM 471/99*) sono state effettuate utilizzando procedure di attività descritte specificatamente secondo il documento allegato alla relazione finale (Protocollo operativo per il campionamento e l’analisi chimica delle matrici ambientali finalizzati alla caratterizzazione geochimica del fondo naturale). Tale allegato, modificato a partire dal D.M. n° 185/99, comprende anche le metodiche relative alle determinazioni eseguite dal Dip.Te.Ris. dell’Università di Genova.

Ad integrazione del lavoro si svolta inoltre la metodica dell’indagine fisica SEM (Studio e valutazioni della metodologia SEM applicata su campioni di roccia, stream sediments e suolo del t. lerone, referti delle analisi fisiche effettuate), effettuata sulle medesime matrici ambientali relativamente al T.Lerone, per riscontrare il grado di affidabilità di questa metodica, qui utilizzata in modo sperimentale, in relazione a quella ufficialmente adottata per le analisi composizionali.

Pur avuto riguardo di quanto espresso nel metodo XI.2 di cui al D.M. 13/9/99 n° 185 (Determinazione del contenuto di Cadmio, Cobalto, Cromo, Rame, Manganese, Nichel, Piombo, Zinco estraibile in acqua regia in suoli contaminati), le analisi chimiche e i tests di cessione

nell'ambito del medesimo decreto sono stati riferiti alla frazione granulometrica inferiore a 2 mm dei suoli, stream sediments e arenili poiché si è ritenuto opportuno finalizzare il lavoro all'analisi geochimica dei metalli presenti in concentrazioni naturali nelle matrici ambientali prelevate. Trattandosi quindi di fondi naturali l'indagine è stata condotta ai sensi del metodo XI.1 del D.M. 13/9/99 (Determinazione del contenuto di Cadmio, Cobalto, Cromo, Rame, Manganese, Nichel, Piombo, Zinco), ritenendo la frazione granulometrica passante il 2 mm rappresentativa del chimismo dei campioni prelevati, ciò coerentemente a quanto già ufficialmente espresso in materia da organi dello Stato:

- Ministero della Sanità – ISS – *“Definizione della frazione granulometrica di suolo su cui condurre la ricerca dei parametri previsti nel DM 471/99 (Allegato 1 Tab.1)”* del 17/05/01 recepito dal Ministero dell'Ambiente, Servizio RIBO prot. n° 5909/RIBO/DI del 30/05/01
- ANPA – *“Proposta di interpretazione del testo Allegato 1 del DM 471/99”* del 04/06/01 protocollo n°11581 recepito da ARPA Liguria Dir.Gen. con prot. n° 7738 del 08/06/01 e prot. n°2638 del 12/06/01 ARPA Liguria Dir.Sci.;
- Sentenza TAR Lombardia – Sezione staccata di Brescia del 04/07/03 n°840/03 REG.DEC. e n°447/02 REG.RIC.(sentenza su ricorso 447/02 proposto da Enichem S.p.a.).

I documenti di cui sopra confermano ulteriormente che la frazione granulometrica <2mm garantisce la piena rappresentatività chimica del campione, essendo la stessa fondamentale per lo studio della biodisponibilità di elementi a concentrazioni tossiche.

Risultati

I bacini metaofiolitici del Gruppo di Voltri (t. Lerone e del t. Leira) a confronto con il bacino ofiolitico dell'unità' Bracco-Graveglia (t.Rossola)

L'esame dei dati analitici viene proposto confrontando le concentrazioni degli elementi rilevati sui bacini ofiolitici di pertinenza tirrenica (terreni del Gruppo di Voltri e dell'Unità Bracco-Graveglia) con le CLA della tabella 1 dell'Allegato 1 del DM 471/99, attraverso le successive tabelle.

Nella tabella seguente (**Tab.1**) sono stati messi a confronto i **suoli su ultramafiti del Gruppo di Voltri** con i **suoli su ultramafiti dell'Unità Bracco-Graveglia**. Si è ritenuto di analizzare nel confronto solo i suoli su ultramafiti (peridotiti e serpentiniti), in quanto tale litologia è ritenuta la principale sorgente geochimica dei metalli pesanti. In generale si evince che le concentrazioni degli elementi nelle matrici e nei litotipi del Gruppo di Voltri sono più elevate (in particolar modo per Cr, Ni, Mn) che nelle rispettive matrici dell' Unità Bracco-Graveglia, seppure comparabili come ordine di grandezza .

ELEMENTI	UNITA' DI MISURA mg/kg s.s.	DM 471/99 Tab A	DM 471/99 Tab B	SUOLI DEL GRUPPO DI VOLTRI (ULTRAMAF) (range)	SERPENTINITI GRUPPO DI VOLTRI (climax eclogitico) (range)	SUOLI DELL'UNITA' BRACCO-GRAVEGLIA (ULTRAMAF) (range)	OFICALCITI DELL'UNITA' BRACCO-GRAVEGLIA (facies pump.act) (range)
V		90	250	50 - 86	33 - 53	n.d.	n.d.
As	"	20	50	1-12.5	0.07-1.85	0.25-0.34	<2
Cd	"	2	15	0.08-1.2	0.02-1	<0.05	<0.05
Cr tot	"	150	800	700-1333	933-1966	233-246	634
CR VI EPA 3060 A	"	2	15	<1	<1	<0.8 - 2.45*	<0.8
Ni	"	120	500	349-1330	1176-2533	418-449	975
Mn	"	-	-	677.3-1130	287-733	96-570	675
Co	"	20	250	55-117.7	83-125	94-117.7	72.2
Cu	"	120	600	16.8-44	17-28	1698*-2410*	5.7
Pb	"	100	1000	20-58.7	20-27	4.9-18	21.4
Zn	"	150	1500	50-80	33-107	57-102	14.7

Tab. 1 : range di variazione degli elementi a progetto nei suoli (frazione passante il 2 mm) del Gruppo di Voltri e dell'Unità Bracco-Graveglia, con l'asterisco vengono annotati i valori influenzati da fenomeni non naturali.

In **Tab.2** sono stati messi a confronto gli **stream sediments del Gruppo di Voltri con gli stream sediments dell'Unità Bracco-Graveglia**. In generale si evince che le concentrazioni degli elementi nelle due Unità sono comparabili; mentre gli elementi Cr-Ni e Mn presenti negli stream sediments mostrano dei picchi sul Gruppo di Voltri non evidenziati nell'Unità Bracco-Graveglia.

ELEMENTI	UNITA' DI MISURA mg/kg s.s.	DM 471/99 Tab A	DM 471/99 Tab B	STREAM SEDIMENTS DEL GRUPPO DI VOLTRI (range)	ROCCE DELGRUPPO DI VOLTRI (climax eclogitico) (range)	STREAM SEDIMENTS DELL'UNITA' BRACCO-GRAVEGLIA (range)	ROCCE DELL'UNITA' BRACCO-GRAVEGLIA (facies pump.act) (range)
V		90	250	30.7 -170	30 - 133	n.d.	n.d.
As	"	20	50	0.2-3.8	0.07-7.3	<0.05	2-3.8
Cd	"	2	15	0.05-1	0.02-4.7	11-24.2	<0.05
Cr tot	"	150	800	95.6-1900 (5000*)	20-1966	78-153	8.1-634
CR VI EPA 3060 A	"	2	15	<1 (310*)	<1	<0.8	<0.8
Ni	"	120	500	91.8-1028	57-2533	242-412	20.6-975
Mn	"	-	-	411.3-1350	283-2500	2.9-28	675-1093
Co	"	20	250	23.1-51.4	23-125	8.26-30	54.9-72.2
Cu	"	120	600	18-82	10-103	4.1-24.8	5.7-56.9
Pb	"	100	1000	18-78	10-47	<20	20-21.4
Zn	"	150	1500	50-100.2 (300*)	33-107	0.03-0.18	14.7-101.5

Tab. 2: range di variazione degli elementi a progetto negli stream sediments del Gruppo di Voltri e dell'Unità Bracco-Graveglia (frazioni passanti il 2 mm), con l'asterisco vengono annotati i valori influenzati da fenomeni non naturali

In **Tab.3** sono stati messi a confronto i chimismi degli arenili del Gruppo di Voltri (T. Lerone, T. Leira) con l'arenile del T. Rossola (Unità Bracco-Graveglia)..

L'elemento Cr presente negli arenili del Gruppo di Voltri mostra inoltre un picco in valore assoluto non evidenziato nell'Unità Bracco-Graveglia. I restanti elementi presentano concentrazioni tra loro comparabili, nelle due Unità, come ordine di grandezza. Da rilevare la presenza dell'elemento Cr VI presente nei sedimenti litorali del Gruppo di Voltri.

ELEMENTI	UNITA' DI MISURA mg/kg s.s.	DM 471/99 Tab A	DM 471/99 Tab B	ARENILI GRUPPO DI VOLTRI (range)	ARENILI DELL'UNITA' BRACCO-GRAVEGLIA (range)
V		90	250	41.4 - 101	n.d.
As	"	20	50	0.5 - 4.9	0.33-0.66
Cd	"	2	15	0.5 - 2	<0.05
Cr tot	"	150	800	632- 1731	163-300
CR VI EPA	"	2	15	<1 - 17.5*	<0.8
3060 A					
Ni	"	120	500	362.6- 641	326-364
Mn	"	-	-	315 - 1140	261-364
Co	"	20	250	27.6	24-33
Cu	"	120	600	14- 27.6	16.28-16.35
Pb	"	100	1000	33-42	16.58-23.6
Zn	"	150	1500	25-103.6	23.81-31.2

Tab. 3 : range di variazione degli elementi a progetto negli arenili del Gruppo di Voltri e dell'Unità Bracco-Graveglia (frazioni passanti il 2 mm), e correlazione con i dati di biodisponibilità a breve periodo (tests di cessione). Con l'asterisco vengono indicati i valori influenzati da fenomeni non naturali

Per quanto concerne, invece, l'immediata **biodisponibilità** (Tab.4) degli elementi, contenuti nelle matrici passanti il vaglio dei 2 mm, si rilevano nei tests di cessione concentrazioni degli eluati prodotti (come da procedura indicata dall'Allegato 2 del DM 471/99) superiori ai limiti normativi per Ni e Mn per gli arenili del Gruppo di Voltri e del T. Rossola, con una concentrazione del Mn particolarmente alta per quest'ultimo bacino . Gli elementi Cr tot e Cr VI presentano valori eccedenti i limiti normativi solo per il campione litorale di foce del T. Lerone (E1), confermando lo stato di contaminazione e di pericolosità localizzate in questo tratto di costa ligure.

ELEMENTI	UNITA' DI MISURA ppb s.s.	DM 471/99 Tab 2	CONC. ELUATO DA TESTS DI CESSIONE SECONDO ALL. 2 DM 471/99, ARENILI GRUPPO DI VOLTRI (range ppb)	CONC. ELUATO DA TESTS DI CESSIONE SECONDO ALL. 2 DM 471/99, ARENILI U. BRACCO GRAVEGLIA (range ppb)
V		-	2 -3	n.d.
As	"	10	<2	<2
Cd	"	5	0.2- 0.5	<0.05
Cr tot	"	50	2 - 165*	<0.6
CR VI EPA	"	5	1 - 5.4*	<3
3060 A				

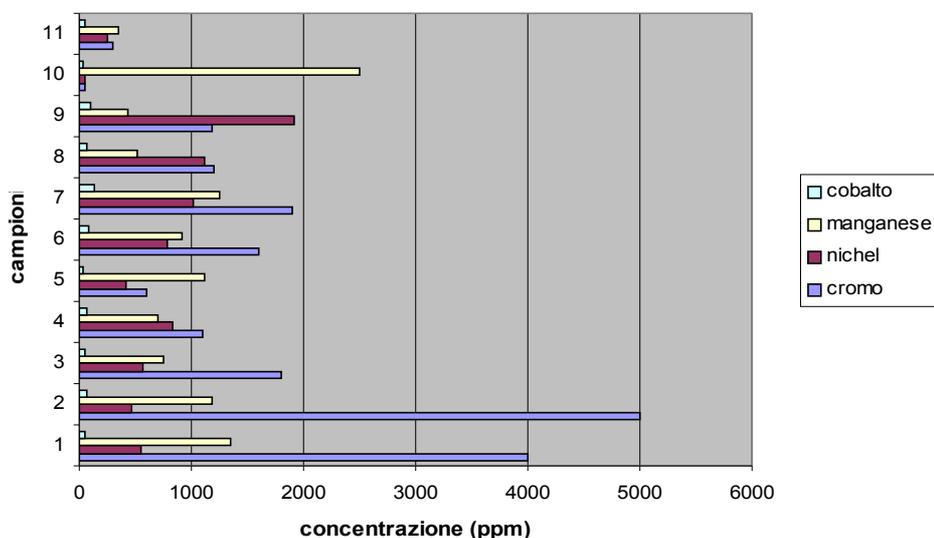
Ni	“	20	11 - 27	52.6-59.3
Mn	“	50	30 - 86	220-250
Co	“	50	2 - 17	4.6
Cu	“	1000	<3	1.2
Pb	“	10	2 -3	<1
Zn	“	3000	<20	<74

Tab. 4 : range di variazione degli elementi a progetto negli arenili del Gruppo di Voltri e dell'Unità Bracco-Graveglia (frazioni passanti il 2 mm), e correlazione con i dati di biodisponibilità a breve periodo (tests di cessione). Con l'asterisco vengono indicati i valori influenzati da fenomeni non naturali

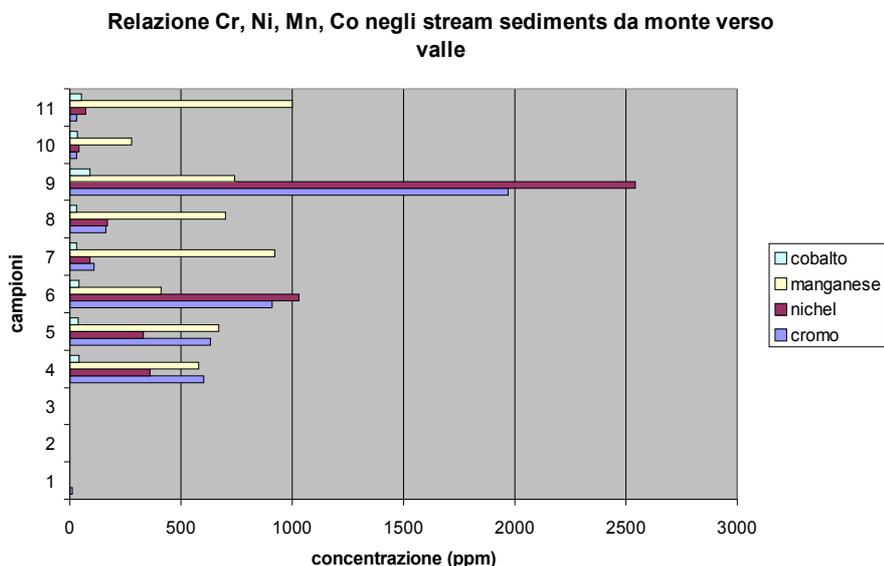
Considerazioni relative ai bacini tirrenici:

- I bacini del Gruppo di Voltri (T.Lerone e T.Leira), nonostante siano impostati sulle stesse litologie (lherzoliti, serpentiniti, calcescisti s.l., metabasiti), mostrano differenze sicuramente legate alla diversa estensione delle litologie predominanti. Infatti il bacino del T. Lerone risulta impostato prevalentemente su litologie ultrafemiche, mentre l'influenza dei metasedimenti è limitata. La situazione relativa al bacino imbrifero del T. Leira risulta opposta. Nonostante le differenze litologiche di cui sopra si è rilevato dalle analisi chimiche, petrografiche, diffrattometriche, dai tests di cessione sulle matrici campionate un comportamento comparabile del chimismo delle rocce (sorgenti geochimiche), dei suoli ad esse sovrastanti e degli stream sediments derivanti. Lo studio ha così portato a sottolineare gradi differenziati di cogenicità dei prodotti di alterazione rispetto alle matrici sorgente. **Lo studio ha portato ad identificare due importanti marker, gli elementi Cr e Ni, che nonostante alcune differenze nel valore assoluto (le concentrazioni di tali elementi risultano più elevate nel bacino del T.Lerone) costituiscono un quadro metallogenico a Cr e Ni comune ai due bacini**

Relazione Cr, Ni, Mn, Co negli stream sediments da monte verso valle



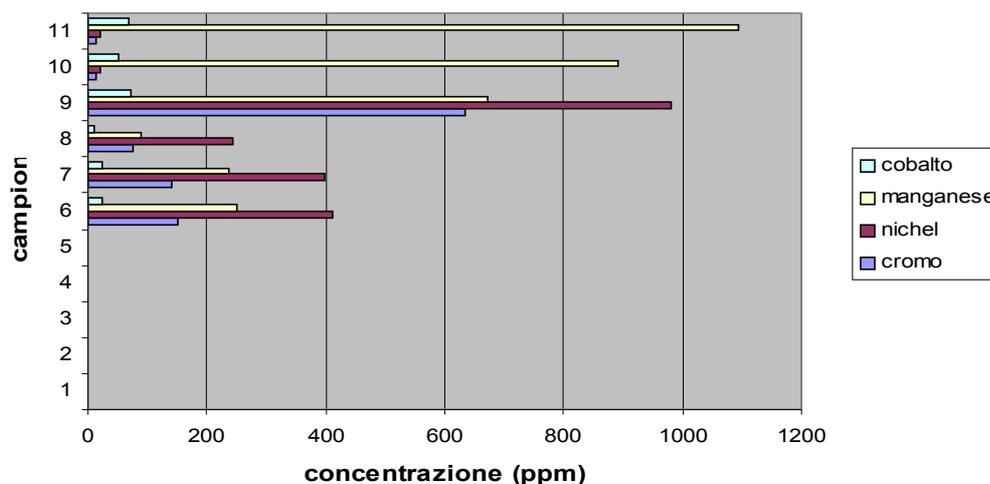
Graf. 1 Trend di concentrazione degli elementi negli stream sediments del T.Lerone da monte verso valle. (camp.11-calcarenite, camp.10-micascisito, camp.9-serpentinite). Si evidenzia il comportamento anomalo del Cr in zona di foce (camp.1,2,3), la cui concentrazione aumenta a differenza degli altri elementi.



Graf.2 Trend di concentrazione degli elementi negli stream sediments del T.Leira da monte verso valle. (camp.11-matabasite, camp.10-micascisito, camp.9-serpentinite). La concentrazione degli elementi non mostra particolari anomalie.

- **Tale quadro metallogenico si evidenzia anche nel bacino del T.Rossola, con gli elementi Cr e Ni che mostrano un comportamento chimico pressochè identico anche se si sono osservati valori di concentrazione nei suoli e negli stream sediments decisamente più bassi (inferiori a 1000 ppm).** Tale situazione può essere verosimilmente imputabile a una minore estensione areale dei litotipi peridotitici e serpentinitici nella zona del bacino a favore di litologie basiche e di derivazione ultrafemica (oficalciti), che contengono quantità di Cr-Ni decisamente inferiori. Si può ipotizzare, inoltre, un quadro metallogenico diverso delle Unità del Gruppo di Voltri e Unità Bracco-Graveglia, determinato dalla differente storia evolutiva metamorfica e strutturale che ha caratterizzato il Dominio Paleogeografico di provenienza delle Formazioni esaminate.

Relazione Cr, Ni, Mn, Co negli stream sediments da monte verso valle



Graf.3 Trend di concentrazione degli elementi negli stream sediments del T.Rossola da monte verso valle. (camp.11- camp.10 rocce basiche, camp.9-oficalcite). La concentrazione degli elementi non mostra particolari anomalie.

I quattro bacini a confronto

Di seguito viene presentato un sintetico confronto delle principali caratteristiche geochemiche rilevate nei quattro bacini (T. Lerone, T. Leira, T. Rossola e F. Bormida di Spigno Monferrato).

In **Tab.5** sono stati messi a confronto i suoli (frazioni passanti al 2 mm) su ultramafiti del Gruppo di Voltri, i suoli su sedimenti e metasedimenti del Gruppo di Voltri, i suoli su ultramafiti dell'Unità Bracco-Graveglia ed i suoli della Bormida di Spigno Monferrato. In generale si evince che:

- **Cr, Ni, Co** mostrano le concentrazioni più elevate nei suoli su ultramafiti del Gruppo di Voltri (700-1333 ppm Cr, 349-1330 ppm Ni, 55-117,7 ppm Co);
- **Mn** mostra le concentrazioni più elevate nei suoli sui metasedimenti del Gruppo di Voltri (310-1338.3 ppm Mn);
- **As** è presente in concentrazioni particolarmente elevate nelle matrici prelevate nella Bormida di Spigno Monferrato (4 – 54.9 ppm As);
- Il **Cd, V, Pb e Zn** hanno tenori generalmente paragonabili nei quattro bacini esaminati;
- L'elemento **Cu** presenta una uniformità di concentrazione, tranne che nei campioni prelevati nel bacino del T. Rossola (1698- 2410 ppm Cu) a causa della presenza di attività estrattive dello stesso minerale;
- **Cr VI** è genericamente assente, tranne che nei campioni prelevati nel bacino del T. Rossola (0.8 – 2.45 ppm Cr VI) a causa di un ambiente acido provocato dalla presenza di attività estrattive dei solfuri di Cu.

In generale si assiste nella matrice suolo ad un contributo mineralogico più significativo (concentrazioni più elevate dei metalli pesanti) laddove è attivo l'apporto delle litologie metamorfiche ed ultramafiche (specie del Gruppo di Voltri e della Falda Cravasco-Voltaggio-Montenotte).

ELEMENTI	UNITA' DI MISURA mg/kg s.s.	SUOLI DEL GRUPPO DI VOLTRI (ULTRAMAF) (range)	SUOLI DEL GRUPPO DI VOLTRI (SEDIMENTI E METASEDIMENTI (range)	SUOLI DEL DELL'UNITA' BRACCO- GRAVEGLIA (ULTRAMAF) (range)	SUOLI DELLA BORMIDA DI SPIGNO (range)
V	"	50-86	47.5-79		41.7- 93.3
As	"	1-12.5	0.5-7.7	0.25-0.34	4- 54.9
Cd	"	0.08-1.2	0.09-0.8	<0.05	0.1
Cr tot	"	700-1333	200-500	233-246	314-707
CR VI EPA 3060	"	<1	<1	<0.8 - 2.45*	0.3-1.8
A	"				
Ni	"	349-1330	55.3- 490	418-449	101- 301
Mn	"	677.3-1130	310-1338.3	96-570	517-1083
Co	"	55-117.7	22.1-42	94-117.7	15.1- 38.9
Cu	"	16.8-44	26- 122	1698*-2410*	14.4-42.4
Pb	"	20-58.7	28-66	4.9-18	8.7-21
Zn	"	50-80	40-120	57-102	74.2-106

Tab. 5 : range di variazione degli elementi a progetto nei suoli (frazioni passanti al 2 mm) del Gruppo di Voltri, dell'Unità Bracco-Graveglia e del bacino della Bormida di Spigno; con l'asterisco vengono indicati i valori influenzati da fenomeni non naturali

In **Tab.6** sono stati messi a confronto gli **stream sediments** (frazioni passanti al 2 mm) rinvenuti nei corsi d'acqua interessanti il Gruppo di Voltri , gli stream sediments del T. Rossola e della Bormida di Spigno Monferrato. In generale si evince che :

- **Cr, Ni, Co** mostrano concentrazioni simili nei bacini del T. Rossola e della Bormida di Spigno, ed hanno tenori massimi negli stream sediments del Gruppo di Voltri (95.6-1900 ppm Cr tot, 91.8-1120 ppm Ni, 23.1-131 ppm Co);
- **As** è presente in concentrazioni particolarmente elevate nelle matrici prelevate nella Bormida di Spigno Monferrato (4 -59.9 ppm As);
- Il **Cd, Cu, V, Pb e Zn** hanno tenori generalmente paragonabili: in particolare lo Zn ed il Pb presentano però un picco anomalo rispettivamente in un campione alla foce del T. Lerone (300 ppm Zn) ed in un stream sediments della Bormida (Prà Sottano) (273 ppm Pb). Il V ha un range di concentrazione che lo porta a superare i limiti normativi nei medesimi bacini (34.2 – 170 ppm V);
- **Cr VI** è genericamente assente , tranne che nei campioni prelevati nel bacino della Bormida di Spigno Monferrato ed in misura macroscopica nei campioni di foce del T. Lerone (0.2 – 310 ppm Cr VI);
- Il **Mn** presenta elevati valori di concentrazione laddove sono preponderanti gli affioramenti di litotipi metasedimentari e sedimentari, come nei casi del bacino occidentale del T. Lerone (411.3 –1350 ppm Mn) e della Bormida di Spigno Monferrato (606 – 1476 ppm Mn) .

In generale si assiste nella matrice stream sediments ad un contributo mineralogico più significativo (concentrazioni più elevate dei metalli pesanti) laddove è attivo l'apporto delle litologie metamorfiche ed ultrafemiche (specie del Gruppo di Voltri e della Falda Cravasco-Voltaggio-Montenotte), ma più assortito (presenza contemporanea di tutti gli elementi, seppure in concentrazioni diverse) nelle aste fluviali interessate da eterogeneità litologica (effetto di mescolamento) .

ELEMENTI	UNITA' DI MISURA	STREAM SEDIMENTS DEL GRUPPO DI	STREAM SEDIMENTS DEL T. ROSSOLA	STREAM SEDIMENTS DELLA BORMIDA DI
----------	------------------	--------------------------------------	---------------------------------------	---

	mg/kg s.s.	VOLTRI (range)	(range)	SPIGNO M. (range)
V		34.2- 170*		44- 97.2
As	"	0.2-3.8	0.03-0.18	4- 59.9
Cd	"	0.05-1	<0.05	0.1-0.2
Cr tot	"	95.6- 1900 (5000*)	78- 153	247-562
CR VI EPA 3060	"	<1 (310*)	<0.8	0.2- 3.9
A				
Ni	"	91.8- 1120	242-412	92- 265
Mn	"	411.3-1350	89.7-251	606-1476
Co	"	23.1-131	11- 24.2	15.5- 33
Cu	"	18-82	8.26-30	18.2-49.3
Pb	"	18-78	2.9-7.8	12.3- 273
Zn	"	44.5-100.2 (300*)	4.1-24.8	109-128

Tab. 6 : range di variazione degli elementi a progetto negli stream sediments (frazioni passanti al 2 mm) del Gruppo di Voltri, del T. Rossola (Unità Bracco-Graveglia), della Bormida di Spigno Monferrato, con l'asterisco vengono indicati i valori influenzati da fenomeni non naturali

Conclusioni

In conclusione si nota ancora che :

- lo studio sulle matrici rocce, suolo e sedimenti attivi d'alveo ha portato ad identificare due importanti markers (Cr e Ni) che, nonostante alcune differenze nel valore assoluto dovute alla loro naturale concentrazione nella sorgente geochimica e presenza o meno di ultramafiti sul territorio, costituiscono uno strumento di correlazione comune ai bacini caratterizzati dalla presenza di ofioliti e metaofioliti ;
- attraverso suddetti markers è possibile evidenziare l' impatto derivante dalla pressione antropica su di un ambiente fluviale ;
- la presenza del Cr VI in quantità non correlabili con i markers è un segnale della presenza di fenomeni non naturali;
- osservando congiuntamente il comportamento di tutti i metalli analizzati nelle matrici campionate , all'interno dei bacini, lungo il percorso naturale di deflusso delle acque e di alterazione degli elementi , si è giunti ad evidenziare anomalie presenti in singoli campioni di singoli elementi;
- si è potuto definire la biodisponibilità degli elementi in studio; a tale proposito si ritiene di sottolineare che gli elementi presenti nel reticolo cristallino delle rocce non sono immediatamente biodisponibili, se non a lungo periodo;
- per quanto riguarda la verifica sulla cessione di metalli in corrispondenza degli arenili, si sono rilevati dati che indicano per tutte le matrici campionate (arenili del Gruppo di Voltri e del T. Rossola) una biodisponibilità a breve periodo superiore ai limiti normativi degli elementi Ni e Mn . In particolare è stato inoltre riscontrato un supero dei livelli normativi per gli elementi Cr tot e Cr VI per i campioni localizzati (E1, E2, E3) in adiacenza alla foce del T. Lerone, da ricollegarsi ad uno stato di contaminazione antropica .

Si è ritenuto in ultimo proporre, al fine di completare le conoscenze sui quattro bacini esaminati, le seguenti attività :

- ◆ incrementare i parametri da esaminare (es. minerali fibrosi amiantiferi, stagno)
- ◆ incrementare le analisi di cessione per una più approfondita verifica della biodisponibilità a breve periodo dei metalli ai fini di meglio definire gli eventuali effetti tossicologici

- ◆ incrementare il numero di campioni di roccia, stream sediments, coltre eluvio colluviale nell'asta della Bormida di Spigno Monferrato fino ad interessare i bacini relativi alle Bormide di Pallare e Mallare .

BIBLIOGRAFIA

- I nostri minerali Antofilli, Borgo, Palenzona 1983 Sagep Editrice
- Chimica Generale ed Inorganica Camilli, Valeri 1979 Paravia
- I minerali Gottardi 1984 Boringhieri

- Fondamenti di Chimica Silvestroni 1988 Editoriale Veschi
- Geografia Fisica Strahler 1984 Piccin Nuova Libreria
- Appennino Ligure-Emiliano Guide Geologiche Regionali 1994 Società Geologica Italiana BE-MA Editrice
- Le mineralizzazioni nelle ofioliti della Liguria orientale L. Brigo, A. Ferrario 1974 Società Italiana Mineralogia e Petrologia Milano
- Alpi Liguri Guide Geologiche Regionali 1994 Società Geologica Italiana BE-MA Editrice
- Aspetti idrogeologici della Valle Bormida tra Bistagno e Terzo Tesi di Laurea Stefanini Relatore Prof. Maifredi Univ. Di Genova 1988/1989
- Prime osservazioni sui minerali nicheliferi (Ferro-Nichel nativo e solfuri) in serpentiniti della Liguria S. Zucchetti 1974 Società Italiana Mineralogia e Petrologia Milano
- Metamorfismo e magmatismo prealpini nel basamento e nel tegumento delle Alpi liguri L. Cortesogno 1984 Mem. Soc. Geol. It.
- Preorogenic metamorphic and tectonic evolution of the ophiolite mafic rocks (Northern Appenine and Tuscany) L. Cortesogno, C. Giannelli, G.B. Piccardo 1975 Boll. Soc. Geol. It.
- Le breccie serpentinitiche giurassiche della Liguria orientale L. Cortesogno, B. Galbiati, G. Principi 1980 Arch. Sc. Geneve
- La zona ofiolitifera del Bracco nel settore compreso fra Levanto e la Val Graveglia (Appennino Ligure) A. Decandia, P. Elter Mem. Soc. Geol. It. 1972
- Caratteristiche petrografiche e chimiche di Fe-gabbri e Fe-meta-gabbri delle ofioliti liguri M.Boy, B. Messiga, G.B. Piccardo Univ. Genova 1976
- Le nostre rocce Cortesogno, Palenzona 1986 Sagep Editrice
- Geomorfologia Castiglioni 1989 UTET
- Geomorfologia applicata, Panizza 1993
- Magmatismo e Metamorfismo D'Amico, Innocenti, Sassi 1991 UTET