

ORIGINE DEL CROMO ESAVALENTE IN VAL DI CECINA E VALUTAZIONE INTEGRATA DEGLI EFFETTI AMBIENTALI E SANITARI INDOTTI DALLA SUA PRESENZA



SECONDA FASE RELAZIONE FINALE – ATTIVITA' ARPAT

**ORIGINE DEL CROMO ESAVALENTE IN VAL DI CECINA E
VALUTAZIONE INTEGRATA DEGLI EFFETTI AMBIENTALI E
SANITARI INDOTTI DALLA SUA PRESENZA**

SECONDA FASE
RELAZIONE FINALE – ATTIVITA' ARPAT
Ottobre 2011

SOMMARIO

1.0	COMPOSIZIONE DELLE MATRICI SOLIDE.....	3
1.1	Introduzione	3
1.2	Problematiche connesse alle analisi ambientali su matrici solide.....	4
1.2.1	Il problema della preparazione dei campioni	4
1.2.2	L'origine naturale di Cr e Ni e il problema della frazione granulometrica analizzata..	6
1.3	Composizioni delle matrici solide; risultati di questo progetto	10
2.0	RISULTATI DEI TEST DI CESSIONE.....	12
2.1	Introduzione	12
2.2	Test di cessione (2010)	12
2.2.1	Obbiettivi del test	12
2.2.2	Procedura	12
2.2.3	Risultati	13
2.3	Test di cessione (2011)	18
2.3.1	Obbiettivi del test	18
2.3.2	Ricostruzione stratigrafica della successione Pleistocenica.....	18
2.3.3	Campioni solidi utilizzati nel test.....	19
2.3.4	Procedure	20
2.3.5	Risultati	21
3.0	BIBLIOGRAFIA.....	24

Allegati

Allegato 1 – Planimetrie campionamenti

Allegato 2 – Legenda geologica da CARG

Allegato 3 – Tavola degli affioramenti ofioliti in val di Cecina

Allegato 4 - Tabelle

Tabella 1 – Analisi ARPAT

Tabelle 2a e 2b – Analisi XRF

Tabella 3 – Analisi ISE

1.0 COMPOSIZIONE DELLE MATRICI SOLIDE

1.1 Introduzione

Nell'ambito del presente progetto sono stati campionati e analizzati numerosi campioni solidi costituiti sia da rocce ofiolitiche sia da suoli e sedimenti associati a tali rocce o appartenenti alle formazioni alluvionali, di deposizione recente, costituenti l'attuale pianura costiera compresa tra il fiume Fine e il paese di S.Vincenzo. I campioni sono stati sottoposti sia a diverso attacco chimico sia a vari test di cessione, tutte attività finalizzate a definire, dal punto di vista chimico, l'entità del rilascio dei contaminanti ai fini della loro biodisponibilità e conseguente valutazione del rischio sanitario. Nelle tabelle in allegato sono riportati i risultati di tutte le analisi realizzate nel contesto dell'intero progetto *“Origine del cromo esavalente in val di Cecina e valutazione integrata degli effetti ambientali e sanitari indotti dalla sua presenza”*.

I campioni prelevati rappresentano sia rocce in posto, intese come affioramenti di formazioni rocciose di diversa natura e origine, sia suoli superficiali (top-soil). Al fine di distinguere le varie matrici campionate, si è cercato di approfondire le definizioni di suolo e di roccia in maniera da rendere comprensivo il significato della loro composizione. I criteri seguenti sono stati utilizzati durante le campagne di prelievo.

Per **suolo** o **top-soil** si intende una matrice ambientale complessa costituita da materiale inerte di origine minerale granulometricamente eterogeneo all'interno del quale si sviluppano le principali attività biotiche animali, vegetali e microbiche. E' caratterizzata dalla presenza di abbondante sostanza organica. In genere costituisce l'interfaccia tra biosfera e litosfera e fa parte della biosfera. Può essere suddiviso in suolo agricolo, dove l'attività biotica è essenzialmente indotta dall'uomo con conseguente modificazioni qualitative dovute all'utilizzo di sostanze ammendanti, e suoli naturali dove l'attività è esclusivamente biotica di tipo naturale. Gli spessori possono variare da pochi centimetri a qualche metro in funzione delle pratiche agricole nei suoli agrari e dei processi biotici e morfogenetici nei suoli naturali. Nei suoli, in generale, la composizione chimica e fisica è modificata, anche sostanzialmente, dall'attività biotica (antropica e naturale) che ne altera la composizione trasformando gradualmente la matrice rocciosa del substrato in suolo. I fenomeni di alterazione chimica della componente minerale sono di esclusiva pertinenza della circolazione delle acque di percolazione (ad es. fenomeni di idrolisi) che si sviluppano nelle rocce del sottosuolo e favoriscono l'istaurarsi di condizioni favorevoli alla trasformazione in suolo; in questa accezione una roccia alterata non è quindi classificabile come suolo.

Per **roccia** o **terreno** si intende una matrice ambientale, anche sciolta, costituita esclusivamente da materiale inerte di origine minerale. Rappresenta quello che genericamente viene indicato come sottosuolo ed è caratterizzata dall'assenza di evidente attività biotica animale e vegetale; possono essere presenti colonie batteriche la cui attività comunque non favorisce la formazione di abbondante sostanza organica che resta sempre fortemente subordinata alla componente minerale. In casi particolari può comunque contenere, anche in quantità considerevoli, sostanza organica di tipo fossile, coeva con il fenomeno della deposizione nel caso di derivazione sedimentaria. Il campionamento e prelievo di questa matrice viene realizzato con scavi e carotaggi che permettano di attraversare lo spessore di suolo sovrastante. Sono possibili anche campionamenti diretti in aree di forte erosione o su sbancamenti artificiali dove la continua rimozione del suolo favorisce l'affioramento di tale matrice.

Ovviamente l'interfaccia suolo-roccia non è sempre netta e possono presentarsi situazioni intermedie di difficile interpretazione. In fase di campionamento si è certi di campionare una roccia quando il campione è prelevato in parete (scavo o sbancamento antropico o naturale) e non presenta tracce evidenti di apparati radicali e residui biotici in genere.

1.2 Problematiche connesse alle analisi ambientali su matrici solide

1.2.1 Il problema della preparazione dei campioni

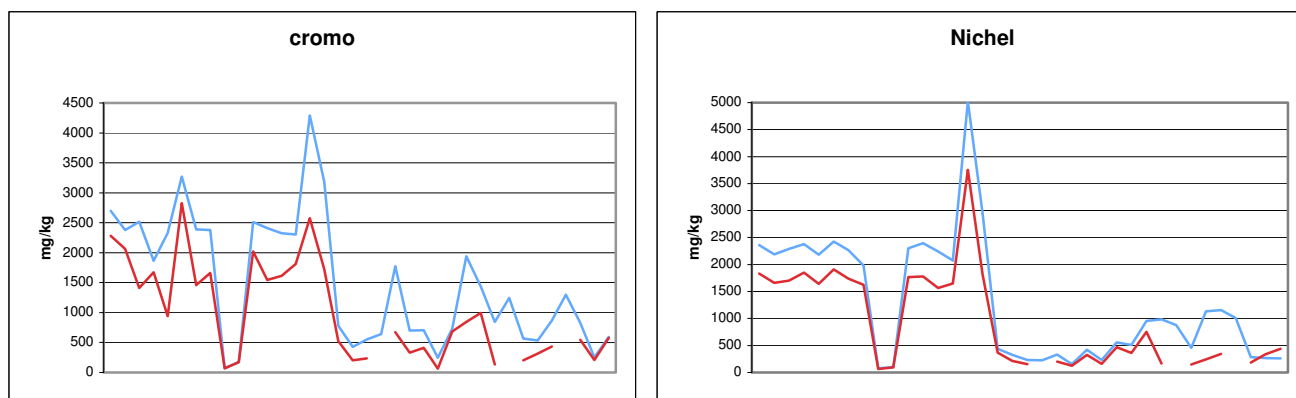
Citando dal FOREGS (1998): *“Total element concentrations are most relevant for geochemical interpretation of data. For solid materials, this means that the silicate matrix either needs to be fully decomposed by mixed acid digestion before instrumental analysis, or a solid sampling technique such as X-ray fluorescence needs to be used. However, to address the needs of national and European level environmental authorities, information on leachable concentrations of the elements was also considered to be important. In environmental chemistry, a slightly unscientific and non-specific term, 'near total', is often used to describe the maximum concentration of an element that can be liberated from a material in its natural environment. An aqua regia leach or digestion is normally used for simulating this characteristic in the laboratory, although, unfortunately, almost every laboratory has its own standard operating procedure for carrying out aqua regia leaching”*. Già durante la stesura della mappa geochimica d'Europa gli estensori si erano quindi posti il problema della determinazione analitica e del significato dei valori di concentrazione ottenuti. In questo studio si è cercato di ovviare al problema utilizzando nelle determinazioni analitiche tecniche che potessero ovviare ai problemi di rappresentatività e riproducibilità già messi in evidenza dal progetto FOREGS.

In particolare, in questo studio sono state effettuate analisi di campioni mediante spettrofotometria a raggi X (XRF; *X-ray fluorescence spectroscopy*) con conseguente determinazione complessiva degli elementi presenti; questo in contrapposizione ad analisi per via umida (digestione con acqua regia costituita da $\text{HCl}+\text{HNO}_3$; metodo EPA3051A) che comportano il dissolvimento e conseguente quantificazione dei costituenti mineralogici meno resistenti/più disponibili, poi analizzati mediante spettrometria di massa/rilevazione ottica a plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS/AES; *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry/Atomic Emission Spectroscopy*). Le analisi con tecnica XRF sono state effettuate nei laboratori CNR-IGG mentre gli attacchi con acqua regia e analisi con tecnica ICP-MS/AES sono stati eseguiti nei laboratori ARPAT e presso il CNR-ISE per quanto riguarda campioni di top soil.

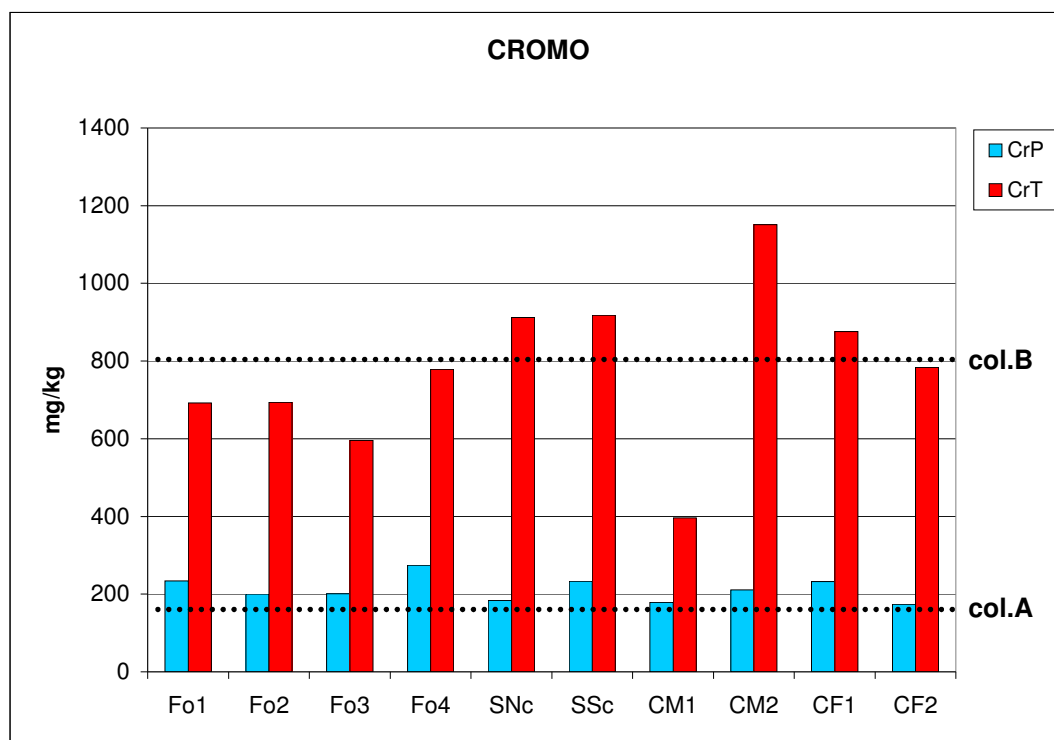
Definire quale sia il contributo effettivo del rilascio di contaminanti da parte di matrici solide naturali è importante e costituisce la prima fase di qualsiasi studio sulla valutazione degli effetti ambientali e sanitari. Per questo motivo si è quindi proceduto, in tutte le fasi del progetto, quando possibile, ad effettuare determinazioni analitiche utilizzando entrambi i metodi precedentemente citati. Nelle attività di questa parte di progetto si è lavorato con un approccio esclusivamente di tipo chimico. Per gli approfondimenti relativi ai test di biodisponibilità si veda il contributo CNR-ISE (questo stesso progetto).

Nel proseguo della relazione si deve intendere per “composizione totale” la concentrazione determinata mediante tecnica XRF mentre per composizione “sub-totale” la concentrazione determinata con digestione del campione in acqua regia.

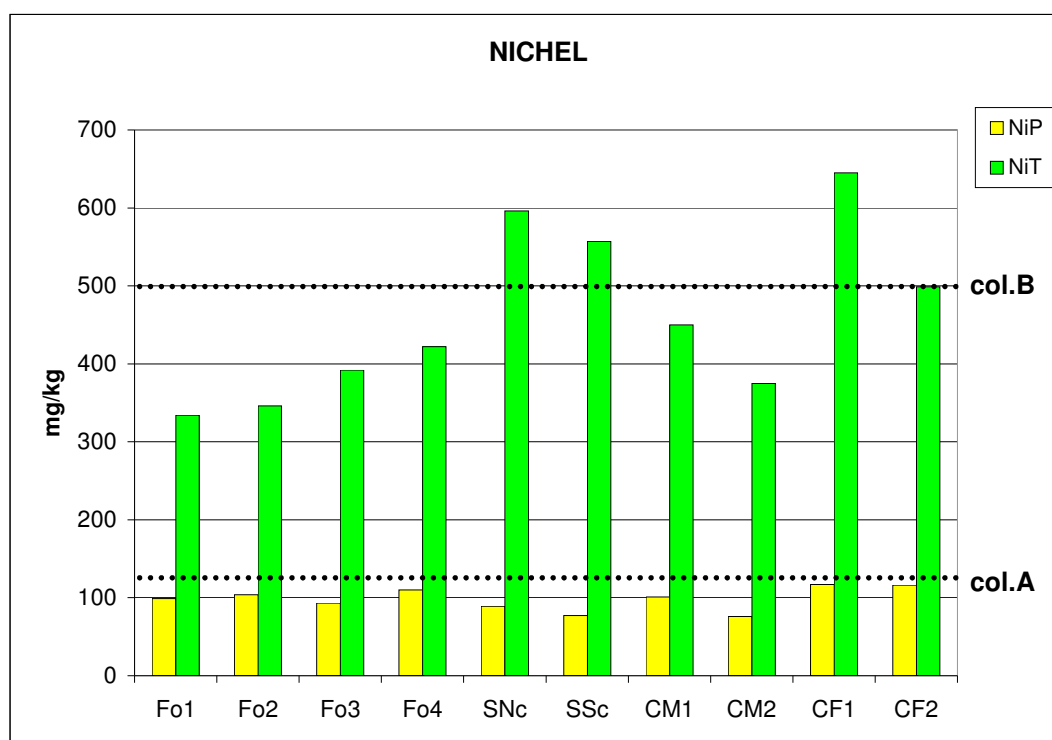
Nei diagrammi seguenti sono riportati i valori misurati di cromo e nichel ottenuti mediante le due diverse metodiche di analisi precedentemente citate durante lo svolgimento di questo progetto. Sono stati diagrammati tutti i risultati analitici su campioni per i quali è stata effettuata la doppia determinazione composizionale “totale” e “sub-totale”(tabelle 1, 2a e 2b). In particolare sulla linea rossa sono riportati i valori ottenuti mediante attacco con acqua regia e analisi con ICP-MS, mentre sulla linea azzurra ricadono i valori ottenuti negli stessi campioni con analisi mediante XRF. E' evidente come la presenza di fasi mineralogiche particolarmente resistenti e contenenti considerevoli quantità dei due elementi Cr e Ni, alterino i risultati finali con differenze che possono arrivare anche al 50%.



Nei due diagrammi successivi sono riportati i risultati dello studio ARPAT-ICRAM (2006) dove il problema delle differenze tra campioni soggetti a diverse tecniche analitiche risultò ancora più determinante. In questo caso le analisi si riferiscono al solito metodo già citato per quanto riguarda la composizione “sub-totale” mentre per la composizione “totale” è stata utilizzata la digestione con HF che determina la dissoluzione pressoché totale anche della frazione litica più resistente ed è quindi assimilabile alla metodica XRF.



Nel primo diagramma (colonne rosse e blu) sono messi a confronto i risultati delle analisi relative al Cr, con le colonne rosse che riportano i campioni analizzati previo attacco totale (HF) e le colonne azzurre che riportano le composizioni “sub-totali” (acqua regia). Il secondo diagramma è relativo al Ni con colonne verdi per i campioni analizzati previo attacco totale e le gialle il “sub-totale”.



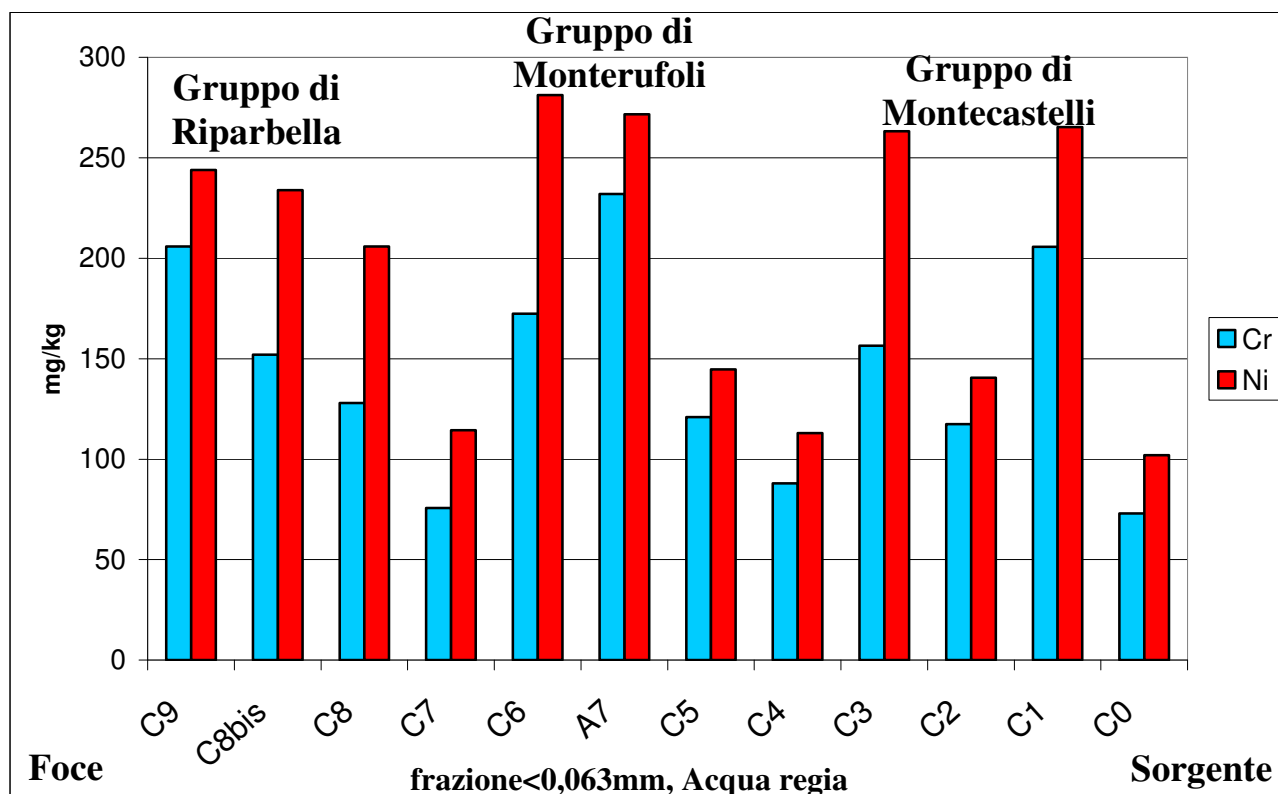
I campioni erano rappresentativi di varie tipologie di sedimento alluvionale sia costiero di spiaggia (sigla Fo, SS e SS) sia fluviale (CM e CF). Per capire l'importanza del problema, nei due diagrammi sono riportati i valori limite della normativa italiana (Dlgs 152/06) relativi alle aree residenziali (colonna A, tab.1, all.5, parte quarta del decreto citato) e industriali (colonna B, tab.1, all.5, parte quarta del decreto citato). E' evidente che nel caso di un attacco "sub-totale" che mobilita esclusivamente gli elementi più disponibili lasciando inalterati i reticoli cristallini dello scheletro litico, si hanno limitati superamenti solo per il cromo e solo nel caso di aree residenziali. Con un attacco più energetico (HF) viene mobilizzata anche una buona parte dello scheletro litico con determinazione di concentrazioni che sono sempre superiori alla tabella A e spesso presentano superamenti anche della tabella B.

1.2.2 L'origine naturale di Cr e Ni e il problema della frazione granulometrica analizzata

Già nello studio petrografico eseguito nell'ambito del progetto ARPAT-ICRAM "Individuazione dei valori chimici di riferimento per la movimentazione dei sedimenti dell'area di foce del fiume Cecina" commissionato dal Ministero dell'Ambiente e consegnato nel 2006 era stata evidenziata, nei sedimenti della pianura costiera, la presenza di fasi mineralogiche specifiche, riferibili alle litologie ofiolitiche, caratterizzate da elevata resistenza all'alterazione ed erosione come ad esempio lo spinello cromifero (cromite). Nelle sezioni sottili di inglobati di sedimenti alluvionali, tale minerale fu rinvenuto sistematicamente insieme ad una consistente quantità di minerali primari e secondari di alterazione, su di essi pseudomorfi, attribuibili alla suite ofiolitica. In particolare risultavano sempre abbondanti minerali come i pirosseni e le olivine, costituenti caratteristici delle peridotiti, e i loro principali minerali di alterazione (serpentino e cloriti) nel cui reticolo cristallino può trovare spazio il nichel e il cromo. Per ulteriori approfondimenti sui collegamenti tra ofioliti e concentrazioni di Cr e Ni nei sedimenti si rimanda a Sorrentino (2005), Franceschini (2006), Franceschini e Laterza (2010) oltre al capitolo relativo nella prima fase di questo progetto (IGG-CNR, ISE-CNR, ARPAT, 2009).

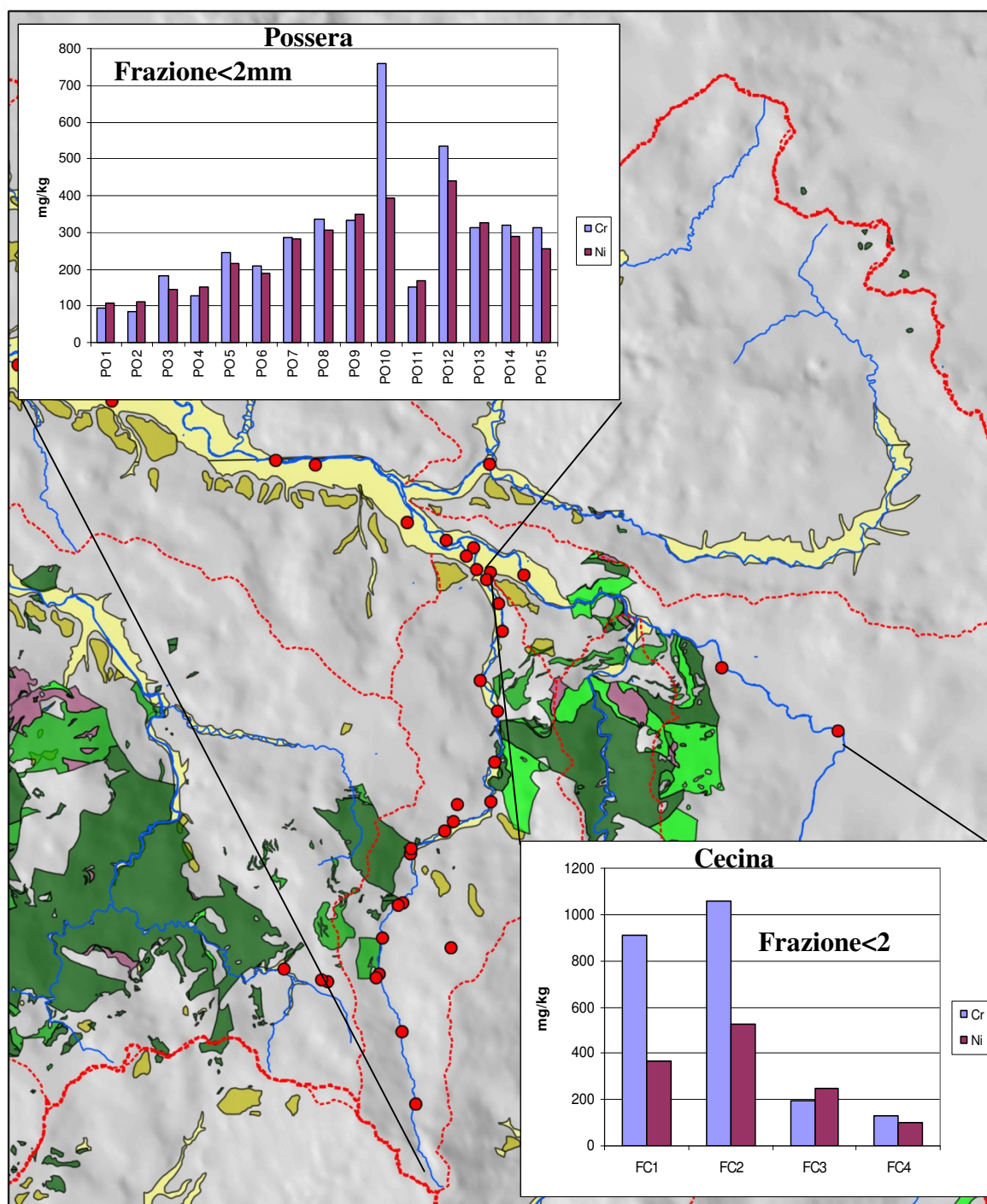
Nel diagramma seguente si riporta la distribuzione dei campioni di Cr e Ni lungo tutto l'alveo del fiume Cecina, come risultato dello studio ARPAT (2005). I campioni furono prelevati selezionando in campo la frazione <0,063mm e utilizzando come agente mineralizzatore l'acqua

regia. E' evidente come i picchi di concentrazione nei sedimenti lungo l'alveo del fiume si posizionino in corrispondenza dei tre principali affioramenti di rocce ofiolitiche presenti all'interno del bacino (per la distribuzione degli affioramenti in val di Cecina si faccia riferimento alla tav.1 in allegato). Questo studio fornì la prima evidenza della relazione diretta tra gli estesi affioramenti di rocce ofiolitiche e le anomale concentrazioni di Cr e Ni nei sedimenti del fiume Cecina e, di conseguenza, nei sedimenti costieri a lui attribuibili.



Anche nel recente studio sul torrente Possera, terminato nei primi mesi del 2011 (ARPAT 2009 e 2011), è stata ulteriormente confermata questa relazione tra concentrazioni dei due metalli e aree di alimentazione da rocce ofiolitiche. Lo studio ha previsto una serie di stazioni lungo l'alveo del torrente Possera con campionamento di varie frazioni granulometriche del sedimento di alveo. Sempre nello stesso studio sono stati prelevati, con le stesse modalità, anche campioni di sedimenti di alveo nel tratto a monte e a valle della confluenza del torrente Possera nel fiume Cecina. Nella figura successiva sono rappresentati gli affioramenti di rocce ofiolitiche presenti nell'area di studio. In particolare si osservano gli estesi affioramenti nell'area di Montecerboli, costituenti l'estremità orientale del gruppo ofiolitico di Monterufoli e gli affioramenti di Montecastelli. Gli affioramenti di questo ultimo gruppo sono tagliati dal fiume Cecina che forma al loro interno una forte incisione con pareti verticali e morfologia accidentata. Tale conformazione favorisce una abbondante alimentazione dei sedimenti da parte dei prodotti di disaggregazione degli estesi affioramenti ofiolitici incisi dal fiume. Nella mappa seguente, i cerchi rossi rappresentano i punti di campionamento delle matrici solide (essenzialmente sedimenti di alveo) effettuati nello svolgimento dello studio citato. Nel diagramma a barre, in alto a sinistra della mappa, sono riportate le concentrazioni di Cr e Ni osservate lungo l'alveo del torrente Possera a partire dalla stazione più vicina alla sorgente (campione PO1) fino al campione prelevato in prossimità della confluenza del fiume Cecina (PO15). Procedendo progressivamente da monte verso valle i contenuti di Cr e Ni incrementano fino ad un massimo in corrispondenza del campione PO10, ubicato immediatamente a valle dell'affioramento ofiolitico di Montecerboli. Analogamente nel diagramma in basso a destra si

osserva un netto incremento nelle concentrazioni di Cr e Ni nei sedimenti del fiume Cecina campionati a monte degli affioramenti ofiolitici (campioni FC3 e FC4) rispetto ai campioni a valle (FC1 e FC2).



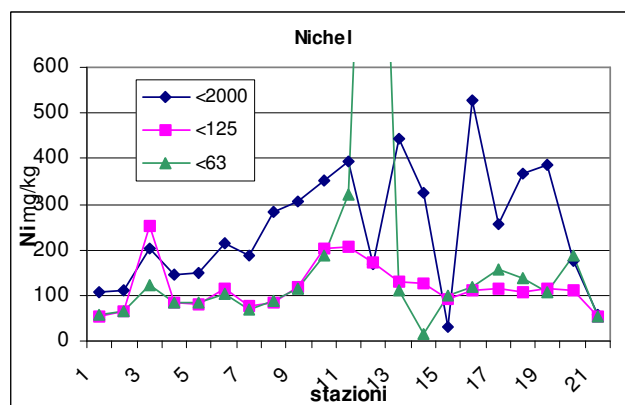
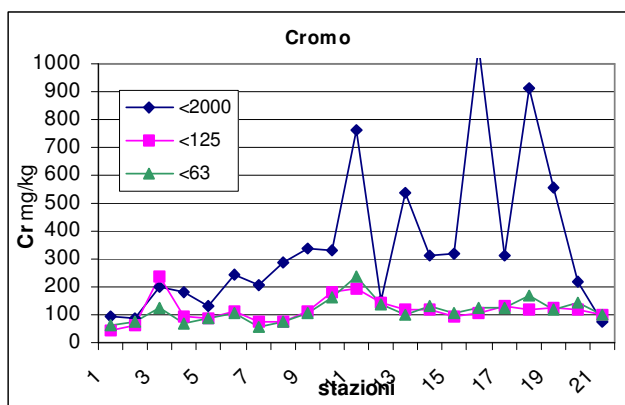
Tutti gli studi effettuati fino ad oggi confermano la stretta relazione tra concentrazioni di Cr e Ni nei sedimenti alluvionali con gli affioramenti di rocce appartenenti alla suite ofiolitica, con netta preferenza per le porzioni serpentinitiche che, all'interno delle litologie ofiolitiche, rappresentano quelle più ricche dei due elementi.

Un'ulteriore complicazione emersa durante gli studi effettuati negli anni scorsi in val di Cecina riguarda gli effetti sulle determinazioni analitiche di matrici solide in relazione alla

granulometria di campionamento. Già nello studio del 2005 (ARPAT, 2005) fu evidente che le maggiori concentrazioni di Cr e Ni in particolare, sembravano essere caratteristiche delle frazioni più grossolane, in totale controtendenza rispetto allo stato dell'arte che vede nella frazione fine la porzione a maggiore concentrazione di metalli pesanti (vedi ad es. Baird & Cann, 2004).

Il diagramma precedente, rappresentativo della distribuzione del Cr e Ni nei sedimenti di alveo del fiume Cecina per le granulometrie più fini, mette in evidenza come l'analisi su tali frazioni determini composizioni con concentrazioni di poco superiori o comunque paragonabili ai sedimenti dello studio del 2006. Questi ultimi, nel quadro dei fenomeni di trasporto e deposito da parte delle dinamiche fluviali e marino costiere, rappresentano campioni selezionati a granulometria <2mm e soprattutto rappresentativi di depositi lontani dalle aree di alimentazione e quindi soggetti a fenomeni di attenuazione sicuramente significativi. Esiste quindi in val di Cecina e soprattutto nell'area costiera una distribuzione anomala dei due metalli che sembrano essere presenti in concentrazioni più elevate nelle frazioni granulometricamente più grossolane.

La conferma di questa anomala distribuzione dei metalli nelle frazioni più grossolane dei sedimenti alluvionali è stata successivamente confermata e ben documentata con campionamento mirato negli studi più recenti effettuati lungo il torrente Possera e nella media valle del Cecina (ARPAT, 2009 e 2010). Nei diagrammi seguenti sono evidenziate le diversità riscontrate nel confronto tra frazioni granulometriche di medesimi campioni.



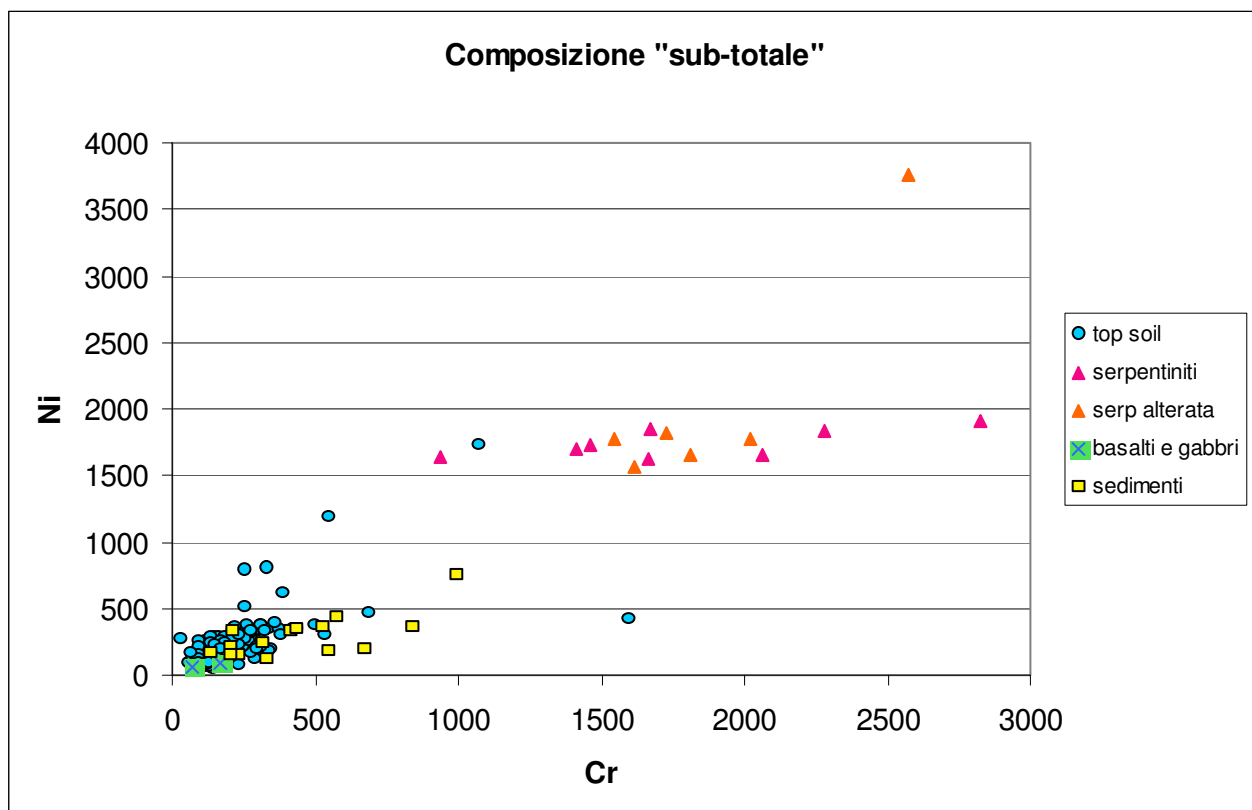
I due diagrammi evidenziano in maniera esemplare come il cromo e il nichel si vadano a concentrare nella frazione <2mm lasciando impoverite dei due elementi le frazioni più fini (<0,125 e <0,063mm).

L'interpretazione data a questo fenomeno nella relazione citata è legata proprio all'alimentazione del sedimento da parte degli affioramenti ofiolitici con formazione di residui di cristalli a granulometrie prossime a quelle delle rocce peridotitiche originarie (granoblastiche a grana media con dimensioni medie comprese tra 1 e 5mm) che escludono o comunque rendono poco significativa l'alimentazione da parte delle porzioni a granulometria più fine.

Per tale motivo risulta determinante anche il metodo di prelievo del campione che sulla base dei vari studi eseguiti, precedentemente citati, deve seguire una procedura quanto più possibile condivisa per evitare difficoltà di confronto nei risultati analitici. A tal proposito si è scelto, in tutti i campionamenti eseguiti dopo il 2006 su matrici solide (suoli e terreni in genere), di prelevare ed analizzare esclusivamente la frazione <2mm raccordandosi anche a quanto previsto dalla normativa relativa ai campionamenti per siti contaminati (Dlgs 152/06, all.2 alla parte Quarta, Titolo V). Per quanto riguarda invece i sedimenti di alveo i vari studi eseguiti in val di Cecina hanno permesso di individuare la necessità di un campionamento che preveda la separazione in campo delle frazioni <2mm e <0,125mm da analizzare possibilmente separatamente. Per i dettagli sulla procedura di campionamento più idonea dei sedimenti si veda ARPAT (2005) e ARPAT (2009).

1.3 Composizioni delle matrici solide; risultati di questo progetto

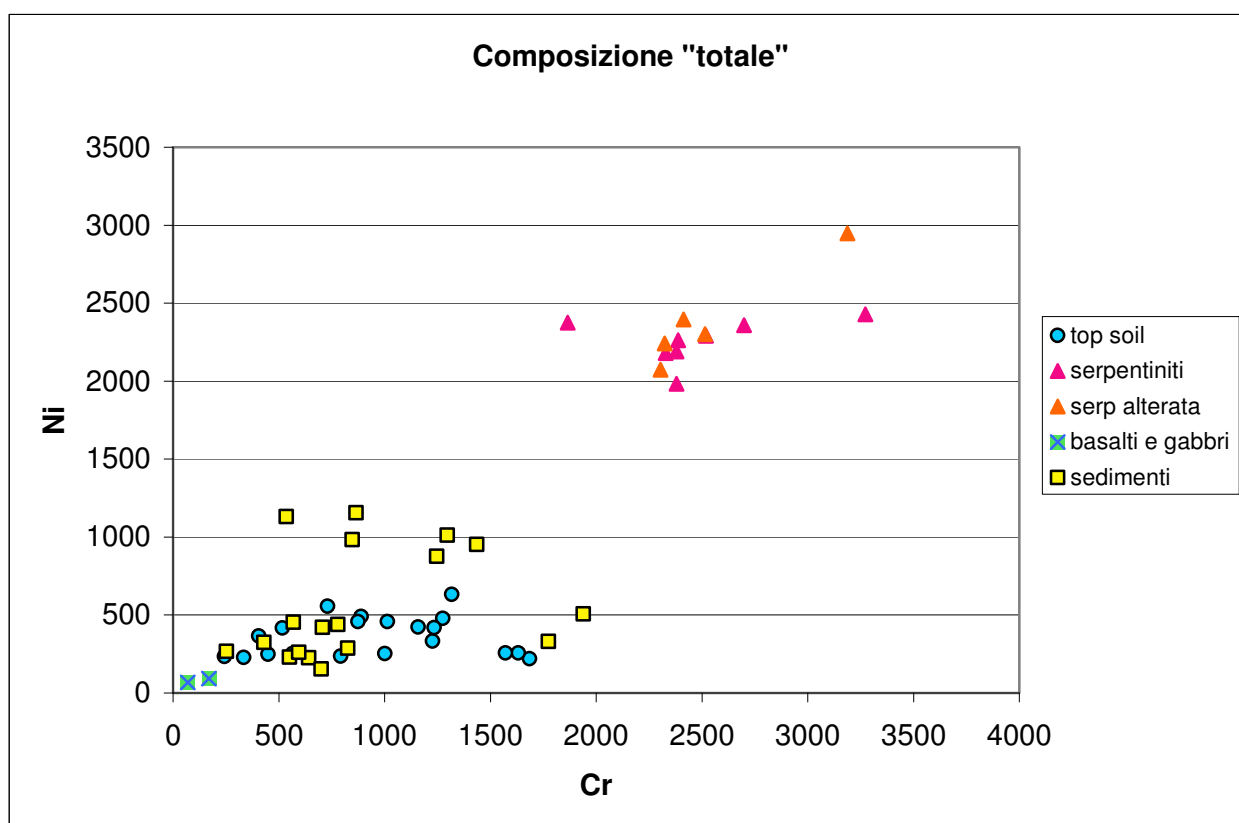
Nei diagrammi seguenti sono riportati i risultati analitici di tutti i campioni complessivi campionati nello svolgimento del presente progetto (tabelle 1 e 2a,b), compresi i top soil analizzati presso il laboratorio CNR-ISE (analisi in tab.3) dove è stata applicata la medesima procedura di digestione del campione utilizzata nei laboratori ARPAT (attacco con acqua regia con metodo (EPA3051A).



Le concentrazioni di Cr e Ni nei sedimenti rispecchiano le composizioni dei top soil con concentrazioni che restano in generale al di sotto dei 500mg/kg per entrambi gli elementi. Solo in alcuni campioni e solo per composizioni superiori ai 500mg/kg si osserva un andamento diverso tra sedimenti e top soil con arricchimento di Cr nei primi in contrapposizione ad un arricchimento di Nichel nei secondi.

Le serpentiniti e i loro suoli di alterazione mantengono composizioni di Cr e Ni molto alti rappresentativi della loro composizione complessiva originaria. Tale situazione riflette quanto già noto in letteratura circa la forte residualità di alcuni elementi tra cui Cr e Ni durante le fasi di formazione dei sostrati di suolo su superfici serpentinitiche. Per approfondimenti sulle caratteristiche dei suoli associati alle formazioni ofiolitiche si veda Sorrentino (2005) e bibliografia annessa.

Nel grafico seguente sono riportate le composizioni di Cr e Ni ottenute mediante tecnica XRF e rappresentative, quindi, del contenuto totale dei due elementi nelle matrici analizzate.



Rispetto agli andamenti osservati nel precedente grafico spiccano i forti arricchimenti generalizzati del cromo (cromite come fase mineralogica restitica) e un gruppo di campioni di sedimento che presentano, rispetto agli altri, un contenuto di nichel più alto. In quest'ultimo caso, dato che i campioni di sedimento con alti valori di nichel sono quelli attribuibili alle facies conglomeratiche (campioni SCAS 17B, CAM-1AM, CAM-1Am, SON-1, SON2M, SON2m) è possibile che tale caratteristica sia dovuta alla presenza di minerali restitici contenenti elevate concentrazioni di nichel compatibili con ambienti ad elevata energia e quindi caratterizzati da densità elevate. Candidati ideali potrebbero essere i solfuri metallici e loro derivati di alterazione vista la concomitante presenza di lievi anomalie di Pb e Zn.

Nel confronto tra i due grafici precedenti si osserva che anche le composizioni delle serpentiniti e dei loro suoli di alterazione si presentano più uniformi con distribuzioni meno disperse. Si può ipotizzare che tale diversità derivi da fenomeni di estrazione particolarmente complessi piuttosto che da effettive diverse composizioni della matrice.

Il diagramma evidenzia, inoltre, il basso contenuto di Cr e Ni dei due litotipi basalti e gabbri che insieme alle serpentiniti costituiscono la "suite" ofiolitica.

Spicca in entrambi i grafici il gap esistente tra l'area in cui ricadono le composizioni delle serpentiniti (sia rocce che loro suoli residuali) e l'area del grafico propria delle composizioni dei depositi sedimentari (top soil+sedimenti). Tale fenomeno è probabilmente da attribuire all'effetto "diluizione" dato che i sedimenti campionati rappresentano il risultato dei fenomeni di erosione, trasporto e deposito attivi sull'intero rilievo caratterizzato, oltre che da litologie ofiolitiche, anche da rocce di diverso tipo. Questa ipotesi farebbe presupporre l'esistenza di una o più facies deposizionali di transizione tra affioramenti ofiolitici e depositi sedimentari con concentrazioni di Cr e Ni intermedie tra le due. E' possibile che tale "range" di valori possa ritrovarsi nei sedimenti immediatamente a valle degli affioramenti ofioliti. Questa tipologia di sedimenti è stata campionata negli studi ARPAT 2005 e 2009 ma con l'esecuzioni di analisi solo del tipo "sub-totale" ed è quindi impossibile effettuare confronti in questa fase.

2.0 RISULTATI DEI TEST DI CESSIONE

2.1 Introduzione

Durante l'espletamento delle attività del progetto sono state effettuati due test sperimentali per la determinazione della cessione di alcuni metalli, tra cui Cr e Ni, al fine di quantificare dal punto di vista chimico, le modalità con cui si realizza la mobilitazione di tali sostanze dalla matrice solida alla matrice liquida. Un primo test svolto nel 2010 ha preso in esame tre soli campioni solidi utilizzando varie tipologie di liquidi estraenti. Sono stati selezionati due tipi di eluenti, acqua deionizzata e acqua marina, rispettivamente con correzioni in senso acido e basico per entrambe. La scelta dell'acqua marina come eluente, vista la vicinanza alla linea di costa dei pozzi maggiormente contaminati da CrVI, mirava a simulare la presenza di lisciviazione da parte di acque di falda interessate da intrusione marina.

Nel secondo test, invece, svolto nel 2011, sono stati utilizzati 7 campioni di sedimenti appartenenti alle formazioni sedimentarie della successione costiera della pianura di Cecina compresa tra Collemezzano e Bibbona. Durante il campionamento si è cercato di selezionare affioramenti che rappresentassero la formazione nella sua tipica giacitura sepolta, in contrapposizione ai top soil che rappresentano lo spessore di terreni più superficiali modificati dai processi di interazione con la biosfera.

Su questi 7 sedimenti è stato effettuato un test di cessione secondo la procedura standard utilizzata nella normativa relativa al recupero dei rifiuti (UNI EN 12457; Dlgs 186/06) e un test di cessione utilizzando una procedura simile a quella della norma citata ma utilizzando come estraente acqua addizionata con CO₂ (pH 4). Quest'ultimo test era mirato a definire gli effetti di mobilitazione dei metalli dalle matrici solide in presenza di lisciviazione da parte di acque moderatamente aggressive tipologicamente simili alle acque meteoriche.

2.2 Test di cessione (2010)

2.2.1 Obiettivi del test

Obiettivo di questo test era determinare, su un campione rappresentativo di un suolo residuale su serpentinite e un terreno sedimentario (Sabbie Rosse di Val di Gori, vedi legenda in allegato 2), il rilascio di metalli utilizzando eluati di differente natura. A tale scopo è stata utilizzata acqua deionizzata e acqua marina, entrambe sia tal quali sia addizionate con HCL e NaOH, rispettivamente come correttori di pH per produrre eluati a carattere acido e basico. La durata del test (7gg) e l'agitazione continua dei preparati sono state scelte per simulare condizioni particolarmente severe atte a determinare le condizioni di contatto prolungato proprie di un arenile o un acquifero a elevata trasmissività. L'eluato finale è stato infine separato dalla frazione solida mediante centrifugazione, senza effettuare la filtrazione a 45µm in modo da evidenziare le effettive concentrazioni di contaminanti (solubili+sospesi) che entrano in gioco nei contatti diretti con queste matrici.

2.2.2 Procedura

Per il test di cessione e conseguente analisi dei metalli (As, Cd, Cr_{tot}, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) e della speciazione del Cr⁺³/Cr⁺⁶ negli eluati, sono stati utilizzati tre campioni:

CAMPIONE 1 - Formazione di Val di Gori; (PG7); facies costituita da sabbie rosse.

CAMPIONE 2 - Suolo residuale ofioliti (CL2Σ); suolo C

CAMPIONE 3 – Ammendante agricolo derivato da fanghi conciarati; denominazione pellicino integrato.

A due aliquote da 50g del campione di riferimento, poste in provette, sono stati addizionati:

- 25 ml di acqua distillata (rapporto 1:5), denominazione 3dTQ
- 25 ml di acqua di mare sintetica (rapporto 1:5), denominazione 3mTQ

Sei aliquote da 50g sono state prelevate dal campione 1 e sei dal campione 2; per ogni campione tre di queste aliquote sono state addizionate a:

- 25 ml acqua distillata tal quale, sigla dTQ;
- 25 ml acqua distillata acidificata, sigla dA;
- 25 ml acqua distillata basificata, sigla dB;

e tre a:

- 25 ml acqua di mare sintetica tal quale, sigla mTQ;
- 25 ml acqua di mare sintetica acidificata, sigla mA;
- 25 ml acqua di mare sintetica basificata, sigla mB.

Per le soluzioni acide è stato utilizzato HNO_3 diluito 1:5, per quelle basiche NaOH al 10%. La soluzione sintetica di acqua di mare è stata preparata aggiungendo ad acqua distillata 12,25g di NaCl; 2,6g di MgCl_2 ; 0,6g di CaCl_2 ; 0,35g di KCl; 0,05g di KBr; 2g di Na_2SO_4 ; 0,1g di NaHCO_3 ; 0,015g di H_3BO_3 e portata a volume (500ml). Infine, le 14 aliquote totali sono state sottoposte ad agitazione meccanica per 7 giorni; durante questo periodo sono stati effettuati controlli periodici (giornalieri) sui valori di pH, mediante pHmetro, per verificare che le soluzioni acide e basiche si mantenessero tali (pH 5 nel caso di ambiente acido e pH 10 nel caso di ambiente basico). Talvolta è stato necessario aggiungere HCl e/o NaOH per l'aggiustamento del pH, in special modo per il mantenimento dell'ambiente basico. Terminato il periodo di agitazione le aliquote sono state centrifugate per ottenere la separazione della fase liquida (eluato) da sottoporre ad analisi.

Per le analisi dei metalli (As, Cd, Cr_{tot} , Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) effettuate dal dipartimento dell'ARPAT di Pisa, sono state necessarie 10ml di eluato, stabilizzato con HNO_3 e conservate in frigo; inoltre l'analisi è stata effettuata anche sul bianco di acqua di mare sintetica stabilizzata con HNO_3 . Le aliquote sottoposte ad analisi presso il Dipartimento ARPAT di Grosseto per la determinazione del Cr^{+3} , Cr^{+6} non sono state stabilizzate ma solo congelate ($T < -4^\circ\text{C}$).

2.2.3 Risultati

I tre campioni sono stati selezionati con l'intenzione di indagare tre matrici solide considerevolmente diverse tra loro ma con contenuti di cromo totale particolarmente elevate.

Analisi sul campione solido (fraz. <2mm)

		1(sub)*	1(tot)*	2(sub)*	2(tot)*	3
As	mg/kg	20	19	<1	1	11
Cr tot	mg/kg	410	707	1616	2323	3934
Cu	mg/kg	24	16	40	27	60
Fe	mg/kg	44477	60200	57691	67620	nd
Mn	mg/kg	1512	1936	399	852	nd
Ni	mg/kg	326	421	1567	2241	123
Pb	mg/kg	17	25	<5	<1	12
Zn	mg/kg	101	104	71	68	217

sub = analisi effettuata con attacco in acqua regia (ICP-MS/AES)

tot = analisi effettuata mediante tecnica XRF

Il campione 1 rappresenta un sedimento alluvionale appartenente alla formazione della Val di Gori, formazione che risultata particolarmente arricchita in materiali di derivazione ofiolitica. Il campione 2 rappresenta un suolo residuale prelevato in corrispondenza degli affioramenti serpentinitici del Gabbro (Monti Livornesi). Il campione 3 è un sottoprodotto ottenuto dal riciclo di rifiuti conciarati (fanghi dell'impianto di depurazione Cuiodepur) utilizzato come ammendante in

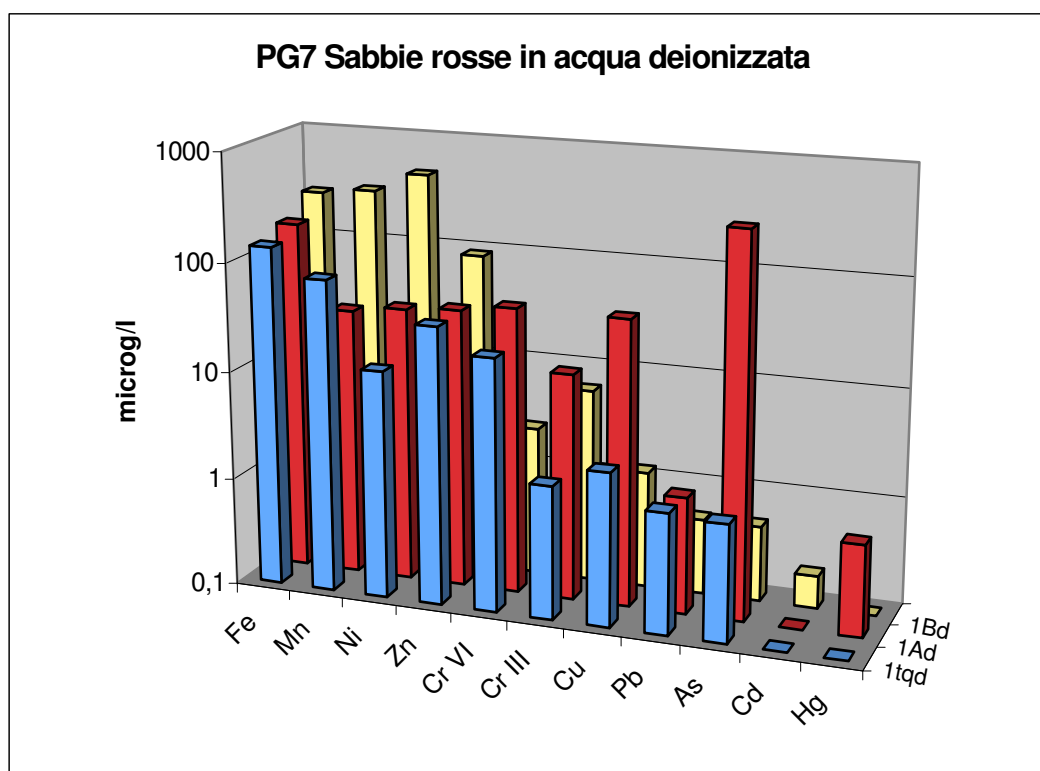
agricoltura. Nella tabella seguente si riportano le composizioni “totale” e “sub-totale” per vari metalli dei tre campioni oggetto del test. Per il campione 3, essendo assente lo scheletro litico, è stata ritenuta rappresentativa della composizione totale l’analisi eseguita con digestione in acqua regia.

Nella tabella seguente sono riportati tutti i valori analitici ottenuti durante l’esecuzione del test per i tre campioni selezionati.

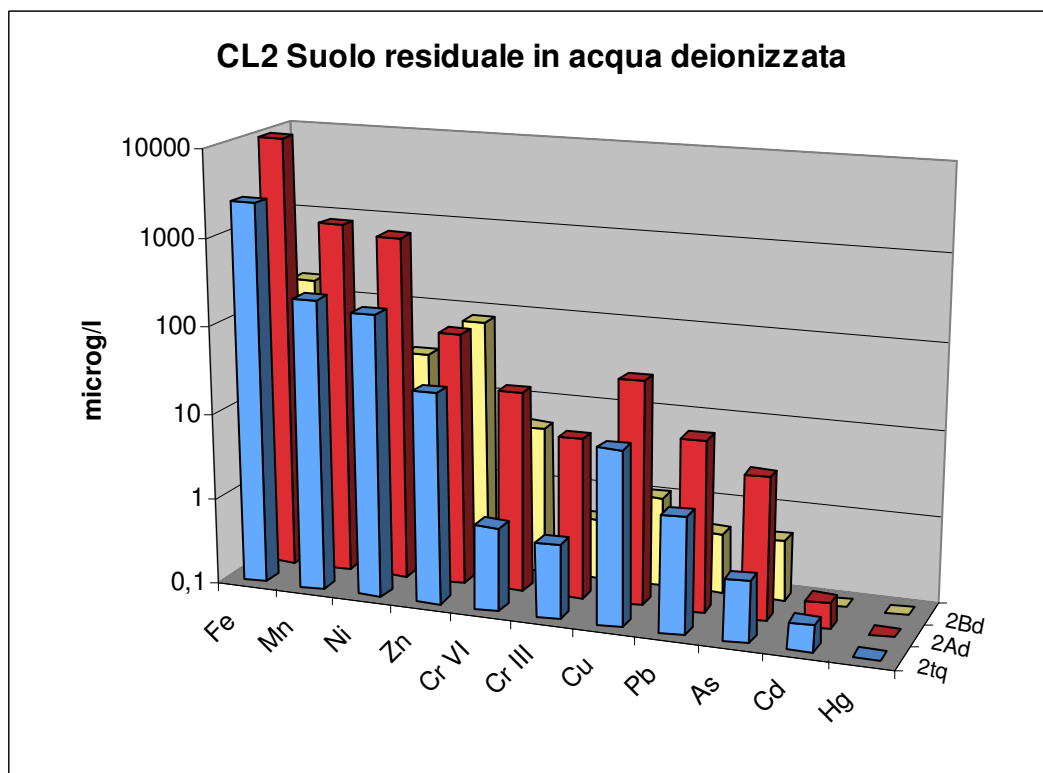
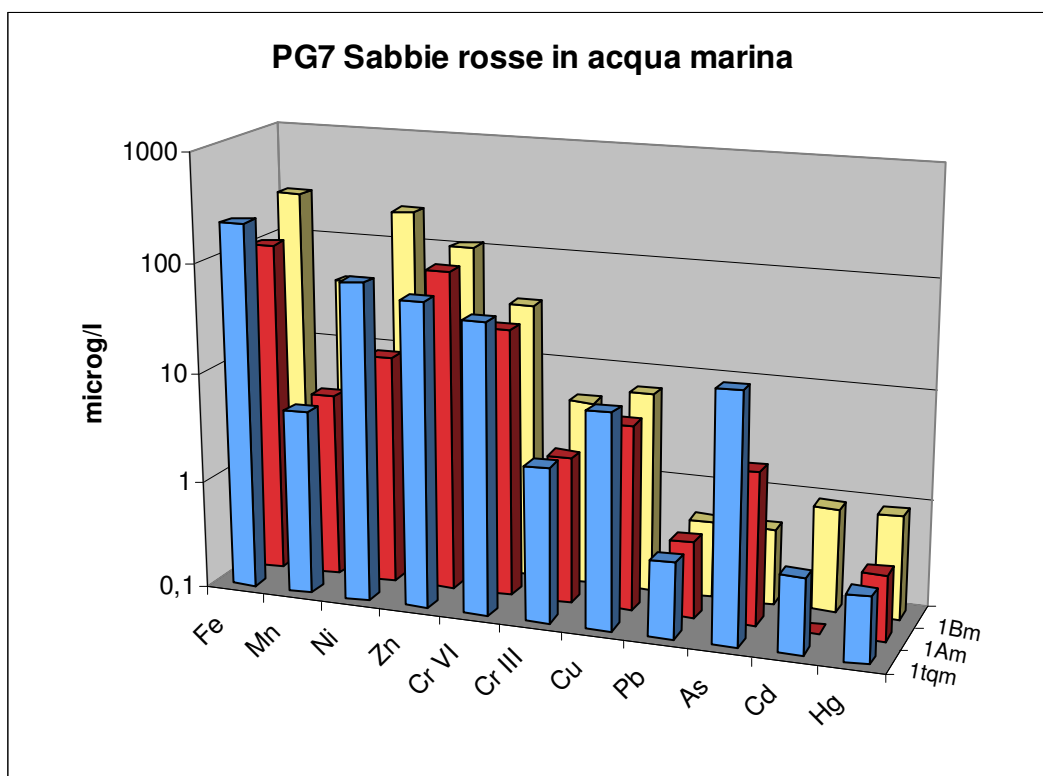
		Acqua Deionizzata								Acqua marina							
		TQ			Acidificata		Basificata			TQ			Acidificata		Basificata		TQ
		1	2	3	1	2	1	2	1	2	3	1	2	1	2	bianco	
Cr tot	µg/l	23,0	1,7	890,0	8,6	5,2	55,8	28,2	49,0	2,5	625,0	41,0	15,4	31,2	13,0	2,9	
Cr VI	µg/l	21,3	0,9	7,4	2,4	5,2	43,7	21,0	46,0	0,9	2,0	36,0	12,0	29,0	2,0	<0,5	
Cr III	µg/l	1,7	0,7	882,0	6,2	<0,5	12,3	7,2	2,6	1,5	623,0	5,0	3,4	2,2	11,0	2,4	
As	µg/l	1,2	<1	6,4	<1	<1	329,0	4,4	18,4	12,3	<1	<1	4,0	2,5	7,7	5,2	
Cd	µg/l	<0,2	<0,2	0,7	0,2	<0,2	<0,2	0,2	0,5	0,2	<0,2	0,9	0,4	<0,2	<0,2	0,2	
Cr tot	µg/l	25,4	26,6	755	8,9	6,3	37,2	191	35,5	5,5	557	32,1	10,2	20	6,3	2,3	
Cu	µg/l	2,6	10,2	3,2	1,2	1,1	43,6	38,3	9,3	8,1	2,6	6,9	7,4	5	38,4	19,5	
Fe	µg/l	138	2518	25440	269	170	173	11310	229	142	12560	263	141	112	46	70	
Hg	µg/l	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,7	<0,1	0,4	0,1	<0,1	0,9	<0,1	0,4	0,8	<0,1	
Mn	µg/l	77	224	908	303	36	30	1181	<10	227	1499	43	946	<10	<10	55	
Ni	µg/l	12,7	182	117	463	29,4	34,6	923	82	84	106	210	285	12,6	13	8,9	
Pb	µg/l	1,3	2,2	1,1	<1	<1	1,2	9,7	<1	<1	1,6	<1	<1	<1	<1	3,8	
Zn	µg/l	36,3	27,5	180	89,8	78,8	37,7	85	61,5	49	293	110	53	87,8	90,2	77,5	

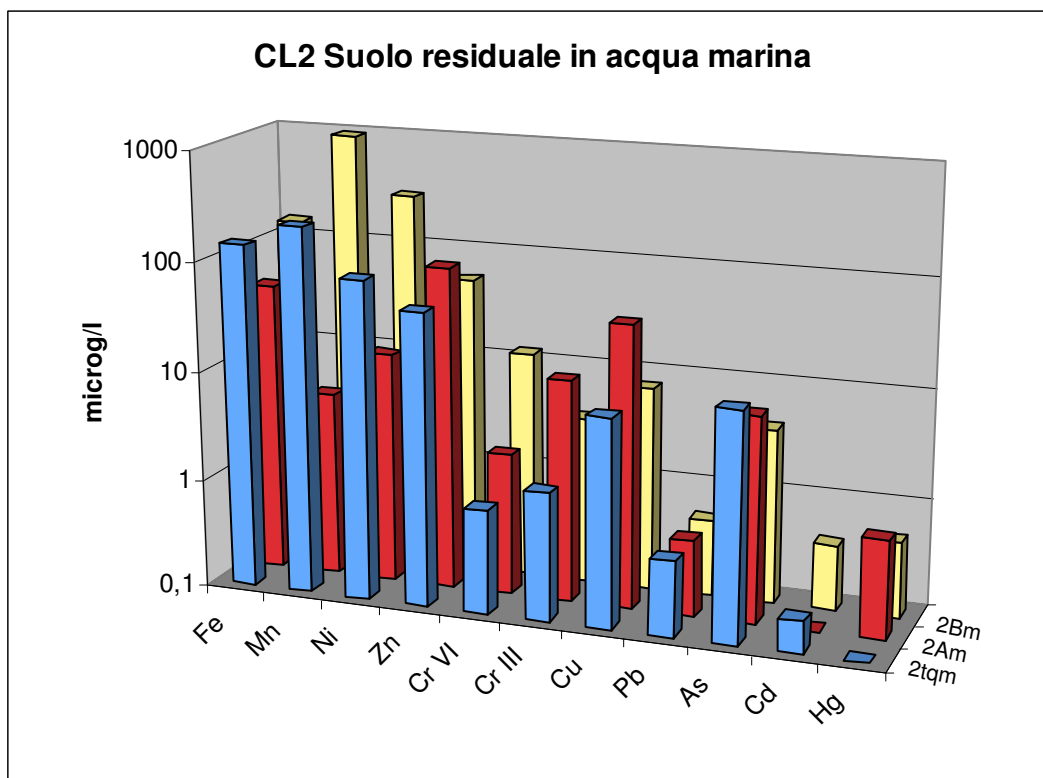
I campioni sono stati analizzati tramite ICP-MS. I campioni di As del TQ bianco e 3TQ deionizzata sono stati corretti dopo verifica con ICP-AES (valore da ICP-MS rispettivamente 22,0 e 19,7).

Nei grafici successivi è possibile osservare gli andamenti delle concentrazioni dei metalli analizzati negli eluati dei tre campioni.



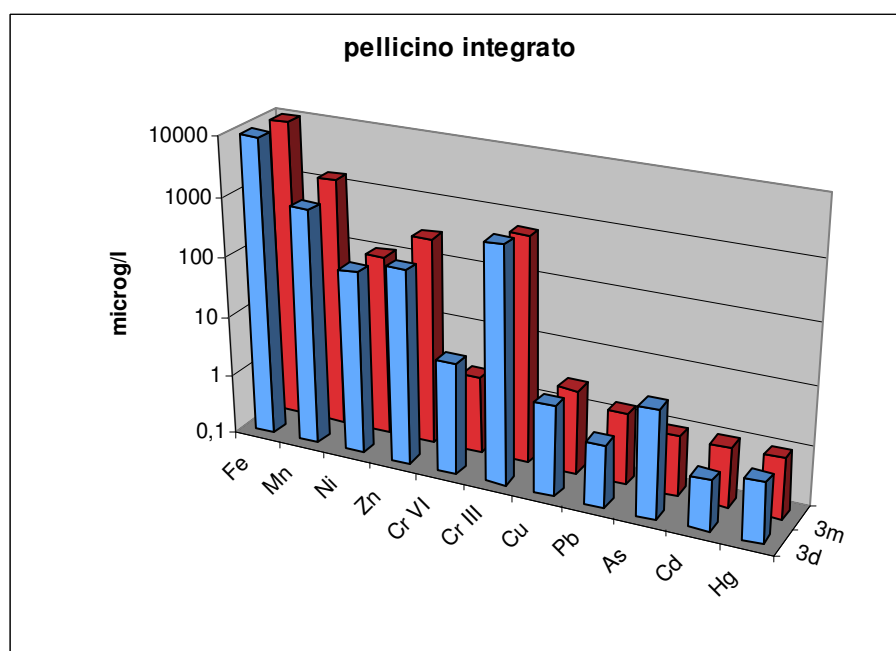
Con le sigle tq si intende l'eluato tal quale (acqua demonizzata d o acqua marina m) mentre le sigle A e B si riferiscono rispettivamente all'eluato acidificato e basificato. Le scale delle concentrazioni in ordinate sono riportate in scala logaritmica.





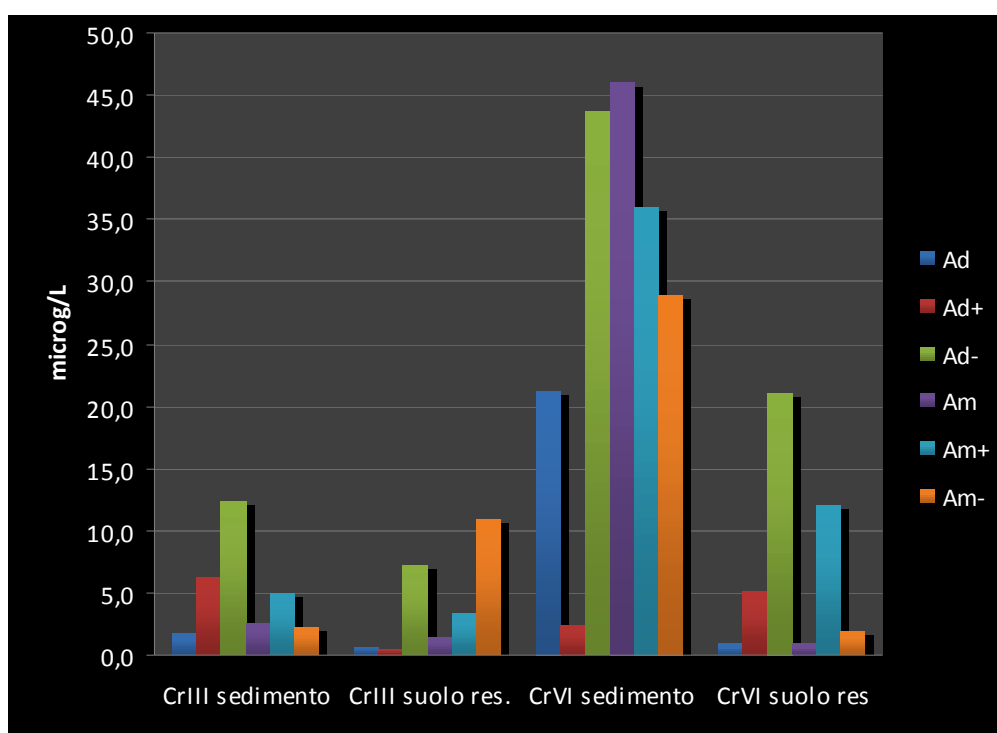
Dai grafici si evince che la composizione del liquido estraente è importante anche se gli andamenti generali sono comuni per tutte le varie tipologie di estraente utilizzate. Per restare al tema del progetto è evidente come il Cr presenti una diversa mobilità tra eluati del sedimento alluvionale e del suolo residuale con una netta prevalenza della specie Cr VI negli eluati della prima matrice.

Altri risultati significativi emersi nell'esecuzione del test riguardano la preferenza del nichel nei confronti di eluati di acqua deionizzata basificata derivati dal rilascio da suolo residuale che contrasta con gli altri risultati del test e dal concetto generale che questo metallo, come la maggior parte degli altri, sia mobilizzato solo in ambienti acidi.

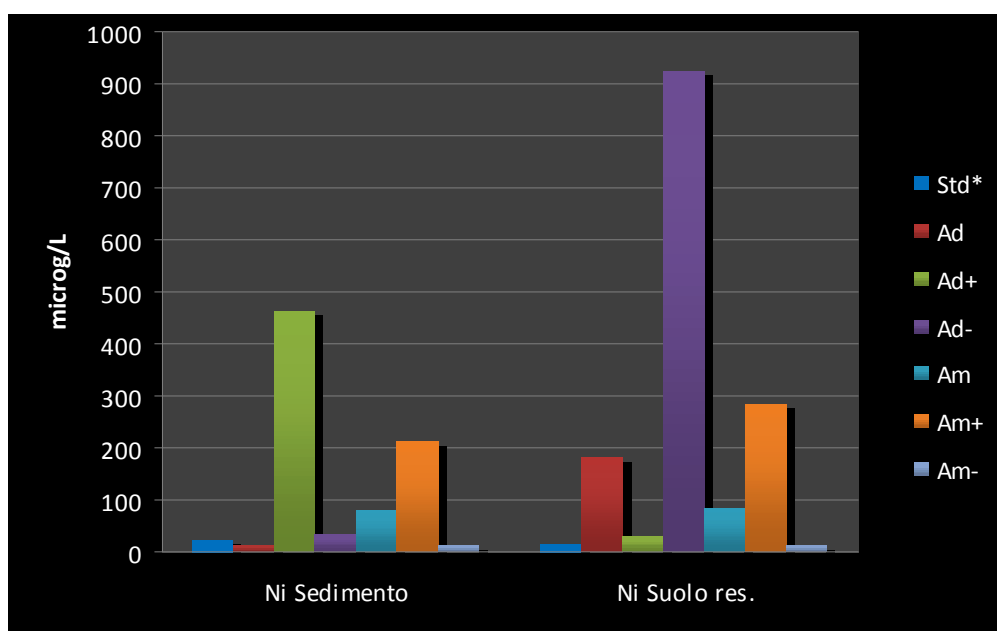


Nel campione di confronto riferibile all'ammendante prodotto dal riciclo di fanghi conciarati è significativa la bassissima incidenza del CrVI pur in presenza di una notevole lisciviazione di CrIII. In questo caso la ragione di questo forte spostamento degli equilibri verso la specie più ridotta è probabilmente da attribuire alla notevole presenza di sostanza organica nella matrice iniziale che, come noto, inibisce la trasformazione $\text{CrII} \rightarrow \text{CrVI}$. Può, quindi, essere esclusa o comunque risulterebbe poco probabile l'ipotesi che la contaminazione da CrVI sia attribuibile all'utilizzo in agricoltura di ammendanti ricchi in cromo. Eventualmente da approfondire la possibilità che durante la percolazione in profondità, il CrIII comunque lisciviato dai suoli ammendati con questi prodotti, possa trovare condizioni tali da ossidare a CrVI e provocare la contaminazione osservata nella pianura costiera. A tal proposito si rimanda allo studio effettuato per la sperimentazione finalizzata alla definizione delle caratteristiche agronomiche del pellicino integrato (ISE-CNR-ARPAT, 2008) dove fu monitorata la falda freatica interessata dalle percolazioni da terreni agricoli ammendati con tali sottoprodotti.

Nei due grafici successivi sono confrontate le concentrazioni delle due specie di cromo (CrIII e CrVI) negli eluati dei campioni 1 e 2. In questo caso le scale delle concentrazioni in ordinate sono lineari per mettere in evidenza le notevoli differenze tra campione di sedimento e suolo residuo di ofiolite (suffissi utilizzati = d acqua deionizzata; m marina; + acidificata; - basificata)



La cessione del CrIII è bassa e paragonabile per entrambe le matrici analizzate; la concentrazione del CrVI è invece molto più alta nell'eluato derivato dal sedimento, nonostante i più bassi valori iniziali di Cr tot nel solido, e non sembra legata alle caratteristiche idrochimiche del fluido estraente tranne nel caso di ambiente acido dove la presenza di CrVI risulta essere molto bassa. I valori osservati testimoniano una potenziale preferenza verso il CrVI degli equilibri tra le due specie negli acquiferi alluvionali della piana costiera di Cecina rispetto agli acquiferi in roccia ofiolitica. E' interessante notare come i valori di concentrazione di Cr VI negli eluati approssimino i valori più alti riscontrati nelle acque dei pozzi contaminati della piana.



Il grafico confronta le concentrazioni del nichel negli eluati derivanti dai campioni 1 e 2. In particolare in questo caso è riportato anche il valore di concentrazione dell'eluato ottenuto applicando ai due campioni il test di cessione standard normalmente utilizzato (Std*)

I risultati sono incongruenti e sembrano non presentare analogie significative. Risulta comunque evidente che esistono condizioni idrochimiche che comportano rilasci molto superiori a quelli determinati mediante test di cessione standard (UNI EN 12457-2:2004, test a 24 ore con acqua deionizzata in rapporto 1:10).

2.3 Test di cessione (2011)

2.3.1 Obbiettivi del test

Alla luce dei risultati del test precedente, il test di cessione di seguito descritto aveva come obbiettivo la determinazione, su varie tipologie di terreni sedimentari e per via chimica, le caratteristiche di biodisponibilità a breve periodo di metalli rilasciati per lisciviazione a contatto con acque debolmente acide (acque meteoriche).

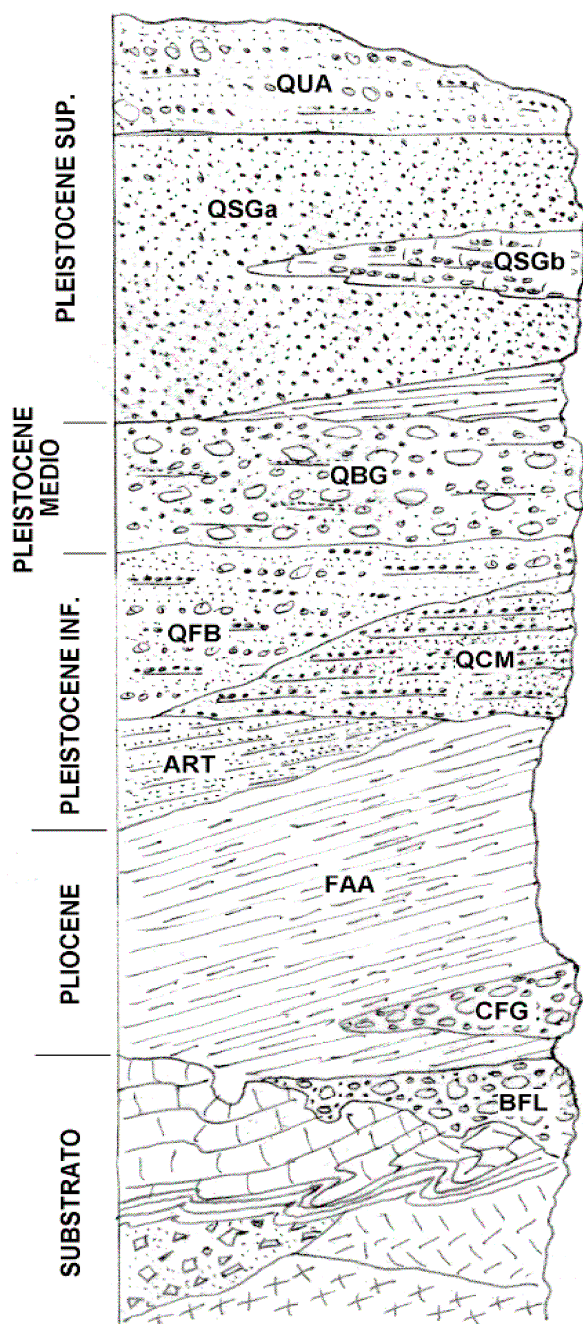
2.3.2 Ricostruzione stratigrafica della successione Pleistocenica

Visto l'obbiettivo dell'indagine che ha come obbiettivo la caratterizzazione della matrice solida dell'acquifero multistrato della piana costiera compresa tra Vada e S.Vincenzo, si è cercato di ricostruire una stratigrafia della successione pleistocenica coerente sia con i dati esistenti sia con le osservazioni effettuate durante l'esecuzione dei campionamenti e dei sopralluoghi.

La documentazione geologica consultata ai fini di tale ricostruzione comprende la cartografia ufficiale (CARG, 2006) e varie pubblicazioni scientifiche tra cui si ricorda Mazzanti, 1983 e Bossio et alii, 1993.

La sezione qui presentata riporta l'interpretazione della documentazione geologica consultata alla luce delle valutazioni effettuate in campo nel tentativo di superare alcune incongruenze emerse nel corso dei lavori.

La legenda riassuntiva con la descrizione delle sigle delle varie formazioni è riportata in allegato 2.



Come si evince immediatamente dalla sezione stratigrafica interpretativa non sono qui rappresentate le “Sabbie Rosse di Val di Gori” (QVG), distinte dalle “Sabbie Rosso-Arancio e Ghiaie” (GSG) solo nella sezione 294110 (CARG) e datate dal Pleistocene medio all’Olocene. Queste due formazioni, introdotte nella cartografia più recente e derivate dalla cartografia storica, potrebbero, a parere dello scrivente, costituire un’unica formazione viste le difficoltà nella determinazione cronologica e le forti affinità litologiche e giaciture. In campo non si sono osservate differenze tali da permettere una netta distinzione tra le due formazioni che potrebbero effettivamente costituire un’unica successione comprensiva del periodo compreso tra Pleistocene medio e Olocene. A favore di questa ipotesi c’è da citare il fatto che le caratteristiche paleogeografiche e paleoclimatiche del Pleistocene superiore vedono l’alternarsi di vari cicli trasgressivi-regressivi che comportano una stratigrafia dei depositi particolarmente complessa e variegata. Due delle principali caratteristiche dell’intera sequenza del Pleistocene superiore sono i livelli di sabbie rosso-arancio e le sottili bancate di arenarie e conglomerati, volgarmente definite “Panchina”, caratteri comuni sia alle “Sabbie di Val di Gori” che alle “Sabbie Rosso-Arancio e Ghiaie”.

I campioni prelevati appartengono essenzialmente a questa successione di tipo continentale o di mare basso e sono stati selezionati privilegiando le facies sabbiose rosso-arancio e le facies conglomeratiche a

queste associate ricche in clasti ofiolitici. Dal punto di vista prettamente stratigrafico, al di là di attribuzioni cronologiche e di nomenclatura, risulta determinante la giacitura di questa successione, che costituisce, nel sottosuolo della piana compresa tra Vada e S.Vincenzo, un importante elemento nel quadro delle circolazioni idriche sotterranee.

2.3.3 Campioni solidi utilizzati nel test

Per l’esecuzione dei test è stato effettuato un nuovo campionamento di litotipi appartenenti alle formazioni sedimentarie pleistoceniche della pianura costiera compresa tra Cecina e Donoratico. In allegato 1 sono riportati i riferimenti cartografici delle ubicazioni dei campionamenti effettuati.

Il campione MEZ1 rappresenta un affioramento di sabbie limose a forte dominante rossa. PAR 1A e Par 1B rappresentano una facies sabbiosa giallastra intercalata a sottili bancate di arenarie e conglomerati ben litificati. CAM 1A e 1B sono stati campionati in un incisione

all'interno dell'alveo del torrente Camilla, su una parete di sponda in destra idrografica e rappresentano, rispettivamente, una facies conglomeratica ricca in clasti ofiolitici e una sottostante facies sabbiosa, debolmente limosa, giallastra. SON1 è stato campionato in corrispondenza di un banco di sabbie rosse sottostante a un livelletto di conglomerati sciolti ricchi in clasti ofiolitici mentre SON2 rappresenta un analogo livello di conglomerato sciolto, ricco in clasti ofioliti ben arrotondati, di spessore più rilevante rispetto al precedente e senza sabbie alla base.

In fase di preparazione dei campioni per le analisi in XRF i due campioni di conglomerati (CAM1A e SON2) sono stati distinti analizzando sia la frazione >2mm sia la frazione tal quale. Nella tabella tabella 2b (allegato 4) con il suffisso m è indicata l'analisi del tal quale mentre con il suffisso M è indicata l'analisi sul passante a 2mm.

2.3.4 Procedure

Per l'esecuzione del test di cessione sono stati pesati 100g di terreno tal quale e inseriti all'interno di appositi contenitori in PE da 1100cc a cui è stato poi aggiunto 1l di acqua saturata con CO₂ (rapporto solido/liquido 1:10).

Il pH dell'eluente, misurato prima della miscelazione con il solido, è risultato essere 4,1. Uno degli otto contenitori utilizzati per il test è stato riempito con il solo eluente. Gli otto contenitori sono stati inseriti in un miscelatore a rovesciamento e agitati per 6h a una velocità di circa 20 giri/min.

Nella foto è riportato lo strumento utilizzato durante l'esecuzione del test.



Al termine del periodo di agitazione i contenitori sono stati lasciati riposare per circa 10-15 minuti. Successivamente si è proceduto al filtraggio per separazione statica con membrana da 20 micron. Nell'eluato sono stati misurati conducibilità e pH come da tabella seguente.

	pH	Conduc.	Temp.
CAM 1a	6,27	1551	25
CAM 1b	6,24	1834	25
PAR 1A	6,23	1531	25
PAR 1B	6,15	1509	25
MEZ 1	5,57	470	25
SON 1	5,66	474	25
SON 2	6,17	1658	25
BCO1	4,64	101	24

Per le analisi dei metalli (Al, As, Ba, B, Cd, Co, Cu, Crtot e CrVI, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, Sn, V, Zn), effettuate dal dipartimento ARPAT di Pisa, sono stati filtrati necessarie 100cc di eluato, stabilizzato con HNO₃ e conservate in frigo; inoltre l'analisi è stata effettuata anche sul contenitore con il solo eluente, stabilizzata con HNO₃.

Le aliquote sottoposte ad analisi presso il Dipartimento ARPAT di Grosseto per la determinazione del Cr⁺⁶ non sono state stabilizzate ma solo congelate (T<-4°C).

La tabella precedente evidenzia una buona capacità tampone delle matrici analizzate dovute alla presenza di una certa quantità di frazione carbonatica. Particolarmente significative le conducibilità misurate che testimoniano una discreta capacità di mobilizzazione di sostanze disciolte (sali solubili). Solo i campioni MEZ1 e SON1 presentano conducibilità più basse. Nel secondo caso tale caratteristica si può spiegare dalla natura essenzialmente grossolana del sedimento (conglomerato); nel campione MEZ1 risulta invece più difficile l'interpretazione a causa anche della natura del campione che rappresenta, tra quelli campionati in questa seconda fase, il più ricco in materiale fine. E' possibile che questo campione possa rappresentare una facies prettamente continentale, di origine eolica, contenente una bassa percentuale di sali solubili.

2.3.5 Risultati

In tabella 1 (allegato 4) sono riportati i risultati complessivi delle analisi XRF effettuate dal CNR-IGG e ICP-MS, con attacco in acqua regia, effettuate da ARPAT. In totale i campioni sottoposti ad analisi composizionale e ai due test di cessione sono 7. Il primo dei test è stato effettuato secondo le specifiche del test di cessione standard (UNI EN 12457-2:2004) utilizzando acqua deionizzata come eluente; il secondo test è stato eseguito con agitazione meccanica e utilizzando acqua satura in CO₂ come eluente, al fine di simulare gli effetti di lisciviazione da parte di acque moderatamente aggressive (acque meteoriche).

Nella tabella seguente sono riportate le analisi composizionali mentre i risultati dei test di cessione sono descritti e discussi nei paragrafi successivi.

Analisi sul campione solido (fraz. <2mm)

	CAM-1a		CAM-1b		SON-2		SON-1		MEZ-1		PAR-1a		PAR-1b	
As mg/kg	50	nd	21	nd	2,8	nd	1,1	nd	28	nd	11	nd	1,4	nd
Cd mg/kg	0,7	nd	0,3	nd	0,2	nd	0,1	nd	0,4	nd	0,2	nd	0,1	nd
Cr tot mg/kg	136	1246	149	569	431	1297	316	536	546	826	211	252	576	595
Cr VI mg/kg	<0,5	nd	<0,5	nd	<0,5	nd	<0,5	nd	<0,5	nd	<0,5	nd	<0,5	nd
Cu mg/kg	6,7	nd	8,3	nd	45	nd	15	nd	24	nd	25	nd	49	nd
Fe mg/kg	31490	nd	21310	nd	46390	nd	20420	nd	39390	nd	24730	nd	55190	nd
Hg mg/kg	<0,2	nd	<0,2	nd	<0,2	nd	<0,2	nd	0,4	nd	<0,2	nd	<0,2	nd
Mn mg/kg	2017	nd	1317	nd	1163	nd	490	nd	589	nd	990	nd	1970	nd
Ni mg/kg	164	877	149	454	345	1011	241	1131	183	287	337	267	437	261
Pb mg/kg	8,8	43	7,8	88	18	68	5,1	106	14	80	8,8	49	5,7	45
Zn mg/kg	51	nd	43	nd	97	nd	38	nd	61	nd	48	nd	57	nd
V mg/kg	51	111	30	116	71	119	26	130	69	122	44	81	47	59

1° colonna = analisi effettuata con attacco in acqua regia (ICP-MS/OAS)

2° colonna = analisi effettuata con metodica XRF

La presenza di CrVI nella matrice solida era stata scartata in partenza, sin dalla pianificazione delle attività relative alla prima fase del progetto. Questo in ragione della scarsissima affinità della specie con la matrice solida. I K_d (coefficienti di ripartizione solido-liquido) per il

CrVI risultano infatti estremamente bassi escludendo la possibilità che tale specie possa presentarsi in concentrazioni rilevabili nella matrice solida. Per completezza di indagine, in questa seconda fase del progetto, sono stati analizzati i 7 campioni anche per la determinazione del CrVI che, come riportato in tabella risulta sempre essere presente in concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità strumentale.

Nel complesso i risultati delle concentrazioni dei metalli sul tal quale non mostrano particolarità rilevanti rispetto a quanto già evidenziato nelle analisi dei campioni precedenti. Da rilevare, nel caso dei due campioni di conglomerato, analizzati in frazioni separate in tecnica XRF, la netta prevalenza del Cr_{tot} nella frazione selezionata (<2mm), a testimonianza di un arricchimento di questo elemento nelle granulometrie <2mm. Considerando quanto già descritto per le granulometrie fini si può concludere che questo elemento sembra prediligere le frazioni prossime al mm risultando invece impoverito nella frazione fine e nella frazione grossolana.

Interessanti anche i risultati relativi a Ni e Cr nei campioni PAR-1a e PAR-1b, dove le concentrazioni rilevate, con digestione parziale (“sub totale”), mostrano concentrazioni simili o addirittura più elevate rispetto all’analisi sul “totale”. Questo in contrapposizione a tutti gli altri campioni dove le concentrazioni determinate sul “sub-totale” sono sempre più basse, e per il cromo anche significativamente più basse, rispetto all’analisi sul “totale”.

Nella tabella seguente sono riportati i risultati del test. Nella tabella *STD* sono riportati ii risultati del test di cessione standard mentre nella tabella *CO₂* il risultato del test con acqua addizionata ad anidride carbonica.

sigla	MEZ1		SON 1		SON 2		PAR 1a		PAR 1b		CAM 1a		CAM 1b		BCO1	
	test	STD	CO ₂	STD	CO ₂	STD	CO ₂	STD	CO ₂	STD	CO ₂	STD	CO ₂	STD	CO ₂	CO ₂
Al	µg/l	384	39	323	79	123	<20	230	20	358	56	685	48	723	<20	20
As	µg/l	<1	<1	<1	<1	1	<1	1,4	1,1	1,8	<1	<1	<1	<1	<1	<1
B	µg/l	<30	40	40	<10	30	<10	20	<10	<10	<10	<10	20	11	20	<10
Ba	µg/l	<10	30	<10	nd	<10	nd	<10	nd	<10	nd	<10	nd	10	nd	<10
Cd	µg/l	<0,1	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Co	µg/l	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,1	<1	1,7	<1	<1	<1
Cr tot	µg/l	3,5	<1	4	2,1	3,4	2,5	2,2	2,2	3,4	1,2	4,4	<1	5,4	1,4	<1
Cr VI	µg/l	1,5	<0,5	1,3	<0,5	1,6	<0,5	<0,5	<0,5	1,5	<0,5	0,57	<0,5	1,0	<0,5	<0,5
Cu	µg/l	8,4	<1	11	4,4	8,7	1,2	15	4,4	<1	3,2	2,4	3,9	2,2	2,7	9
Fe	µg/l	187	16	197	56	139	<10	253	28	810	88	510	60	550	<10	<10
Hg	µg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Mn	µg/l	7,6	13	29	9,5	15	6,9	89	33	44	154	9,6	502	12	26	<4
Ni	µg/l	8,7	2,8	26	12	7,4	12	7,6	5,7	5,3	16	8,3	55	8,8	5,2	<1
Pb	µg/l	3,2	<1	6,4	<1	3,4	<1	5	1	1,1	1,6	<1	<1	1,2	<1	<1
Se	µg/l	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Sb	µg/l	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Sn	µg/l	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Tl	µg/l	<0,1	nd	<0,1	nd	<0,1	nd	<0,1	nd	<0,1	nd	<0,1	nd	<0,1	nd	nd
V	µg/l	<1	<1	1,9	<1	2,9	2,3	1,5	1,1	1,7	1,6	3,2	<1	2,2	<1	<1
Zn	µg/l	11	3,3	23	13	55	1,7	18	11	2,3	6,6	13	8	6,4	4,8	11

Complessivamente si osserva una generalizzata bassa capacità di cessione specialmente se si raffrontano questi risultati con quelli del test di cessione del 2010. In prima approssimazione è possibile che tale caratteristica possa essere legata all’operazione di filtrazione con membrana a 45µm che potrebbe aver prodotto, nel test del 2011, la separazione di metalli presenti in sospensione solida. Osservando, invece, come anche elementi ad elevata solubilità come il CrVI

presentino concentrazioni molto basse rende meno probabile tale possibilità. Inoltre, tra test STD e CO₂ si osservano variazioni non sempre in linea con quanto atteso dalla teoria. In genere, infatti, soluzioni acide tendono a mobilitare più facilmente buona parte dei metalli che dovrebbero, quindi, risultare presenti in concentrazioni maggiori negli eluati acidi. E' possibile che l'effetto tampone, ben evidenziato nelle misure del pH, possa aver contribuito ad annullare l'effetto dovuto alla presenza iniziale di CO₂. Un'altra variabile che potrebbe aver influito sulle differenze tra il test del 2010 e il test del 2011 potrebbero essere anche legato ai tempi di contatto tra matrice solida ed eluente, molto più lunghi nel test del 2010 (7gg rispetto alle 24h).

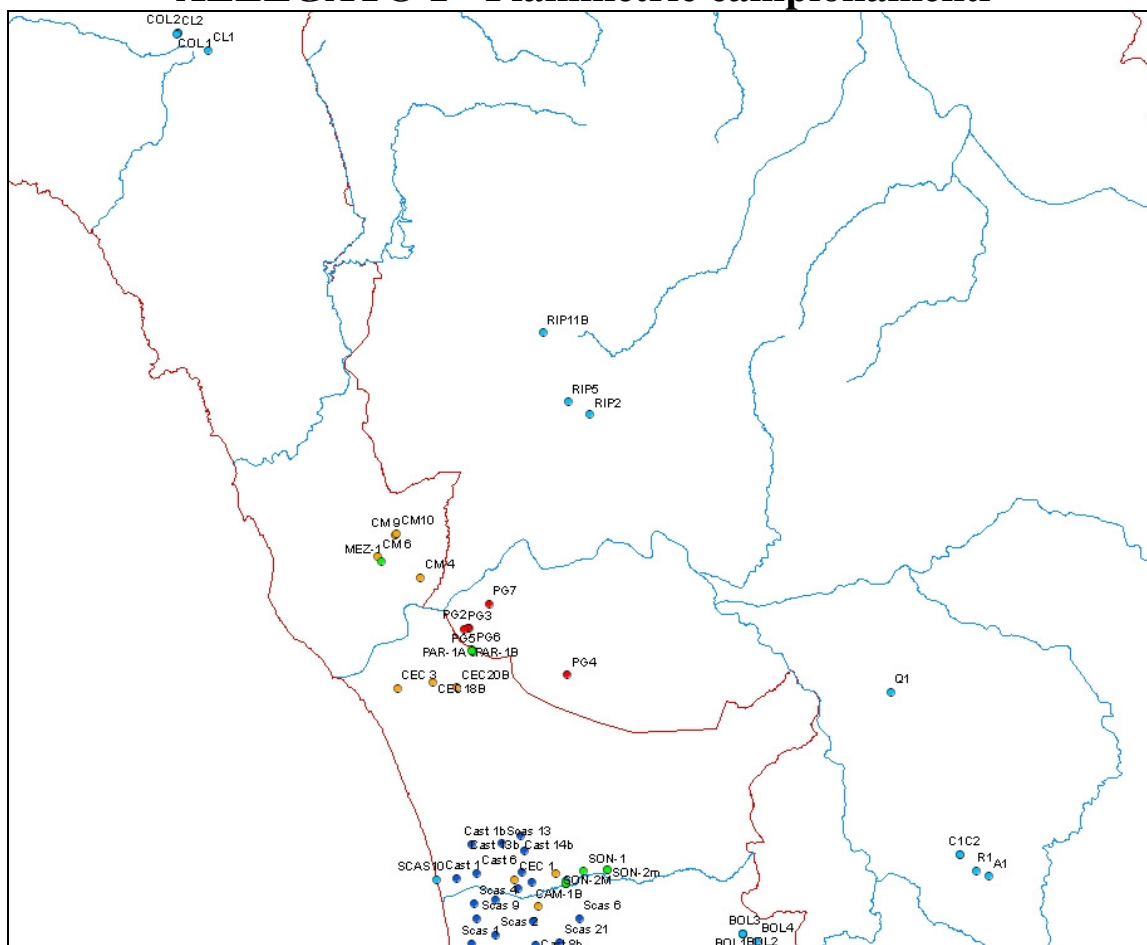
In conclusione si può affermare che l'approccio prettamente chimico necessiterebbe di ulteriori approfondimenti in special modo sugli effetti di lisciviazione, in relazione alle giaciture della successione Pleistocenica medio-superiore caratterizzata dai più elevati valori di Cr e Ni di derivazione ofiolitica. Approfondimenti in tal senso sono in corso di predisposizione presso il Dipartimento di Scienze della Terra di Pisa nell'ambito di un Dottorato di ricerca dal titolo *“Distribuzione di sostanze inorganiche di origine naturale in suoli, sedimenti e sistemi idrogeologici a bassa permeabilità”*.

3.0 BIBLIOGRAFIA

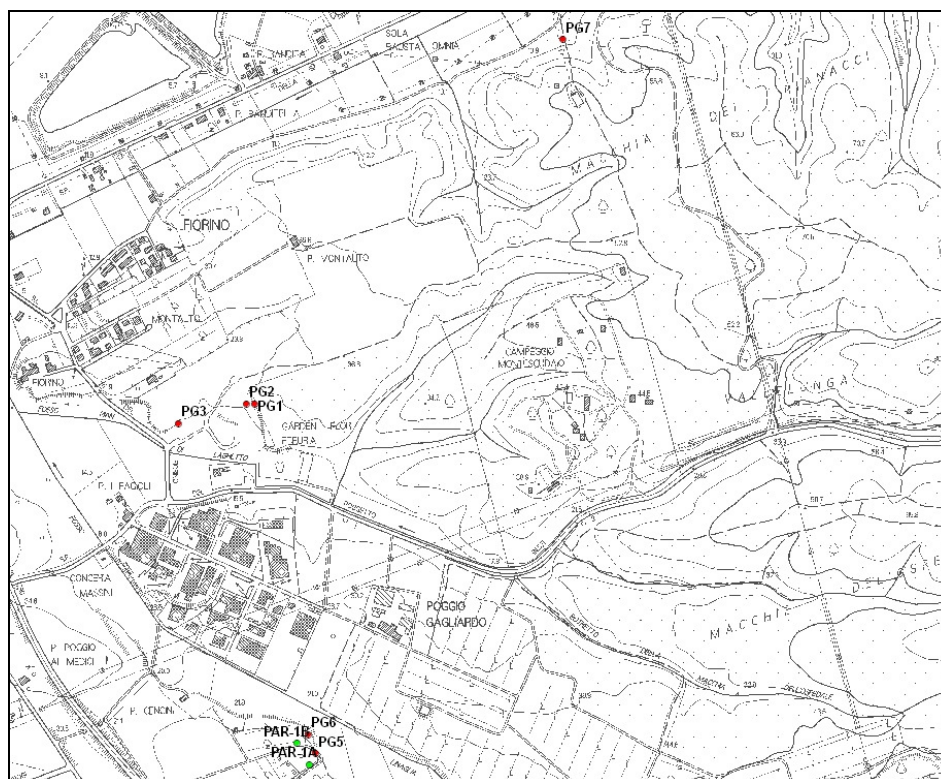
- ANDREWS J.E., BRIMBLECOMBE P., JICKELLS T.D., LISS P.S., REID B. (2004) - *An Introduction to Environmental Chemistry*. Blackwell Science Ltd., London.
- ARPAT (2005) – *Studio sulla mobilità e biodisponibilità di alcuni contaminanti inorganici presenti nei sedimenti del fiume Cecina in relazione alla realizzazione del progetto IDRO-S*. Rapporto tecnico Regione Toscana.
- ARPAT (2008) - *Test pilota sullo spandimento fanghi Cuoiodepur in agricoltura; monitoraggio acque sotterranee*. Relazione interna Arpat, nov 2008.
- ARPAT-ICRAM (2006) - *Individuazione dei valori chimici di riferimento per la movimentazione dei sedimenti dell'area di foce del fiume Cecina*. Relazione Tecnica Ministero dell'Ambiente e Tutela del Territorio.
- ARPAT (2009) - *Intervento sul torrente Possera e sull'alveo del medio corso del fiume Cecina: Caratterizzazione ambientale della matrice solida*. Rapporto tecnico Regione Toscana.
- ARPAT (2011) - *Intervento sul torrente Possera e sull'alveo del medio corso del fiume Cecina: Indagini integrative alla relazione del 23 dicembre 2009*. Rapporto tecnico Regione Toscana.
- BAIRD C., CANN M. (2004) – *Environmental Chemistry*. W.H. Freeman and Company, New York.
- CARG (2006) – *Progetto Carta Geologica Regionale*. Sezioni 294070, 294110, 294120, 294150, 294160, 305030, 305040.
- FOREGS (1998) - *Sample preparation and analysis*. Rapporto finale www.gsf.fi/publ/foregsatlas/index.php
- BOSSIO A., COSTANTINI A., LAZZARETTO A., LOTTA D., MOZZANTI R., MAZZEI R., SALVATORINI G., SANDRELLI F. (1993) – *Rassegna delle conoscenze sulla stratigrafia del neoautoctono toscano*. Mem.Soc.Geol.It, 49, pp 17-98.
- FRANCESCHINI (2006) – *Considerazioni preliminari sul significato ambientale delle analisi chimiche per la determinazione di contaminanti inorganici su matrici solide*. Documento interno ARPAT.
- FRANCESCHINI F., LATERZA V. (2010) - *Chromium and Nickel occurrence in soils and sediments of Cecina Valley, Italy*. Presentazione 85° Congresso SGI.
- FRANCESCHINI F. (2011) - *Distribuzione di sostanze inorganiche di origine naturale in suoli, sedimenti e sistemi idrogeologici a bassa permeabilità*. Progetto di Dottorato di ricerca, Dipartimento Scienze della Terra, Unipi.
- IGG-CNR, ISE-CNR, ARPAT (2009) - *Origine del cromo esavalente in val di Cecina e valutazione integrata degli effetti ambientali e sanitari indotti dalla sua presenza*. Rapporto conclusivo prima fase del progetto, Regione Toscana.
- MAZZANTI R.(1983) – *Il punto sul quaternario della fascia costiera e dell'arcipelago di Toscana*. Boll.Soc.Geol.It, 102, pp 419-556.
- RIGHINI F., FRANCALANCI R., SPINELLI G., FRANCESCHINI F., MENICHETTI S., NETTI R. (2009) – *Cromo esavalente – Crisi idrica in val di Cecina*. Atti dei Convegni dei Lincei n.248, "La crisi dei sistemi idrici: approvvigionamento agro-industriale e civile", Accademia Nazionale dei Lincei.
- SORRENTINO R. (2005) - *Contributo della geochimica nelle indagini di caratterizzazione di aree contaminate: l'esempio di Cr e Ni di origine geologica nei sedimenti del F.Cecina*. Tesi di Master in difesa dell'ambiente e manutenzione del territorio, Facoltà di Agraria, Unifi.

ALLEGATI

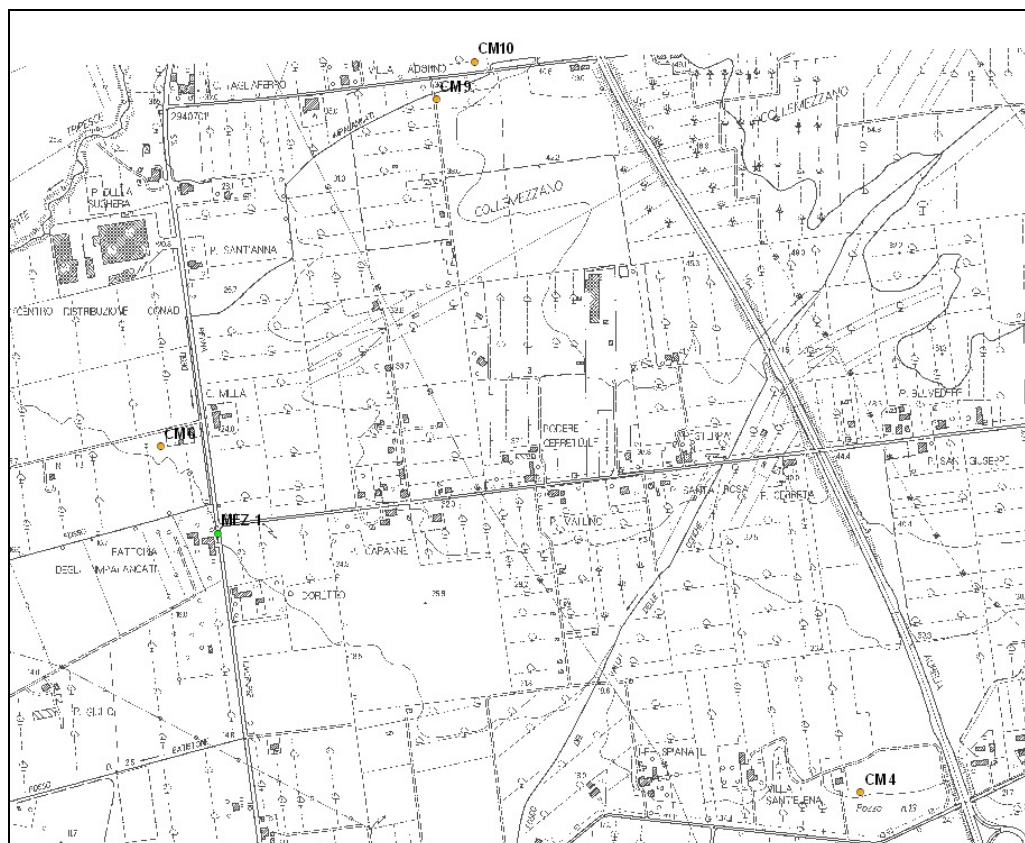
ALLEGATO 1 - Planimetrie campionamenti



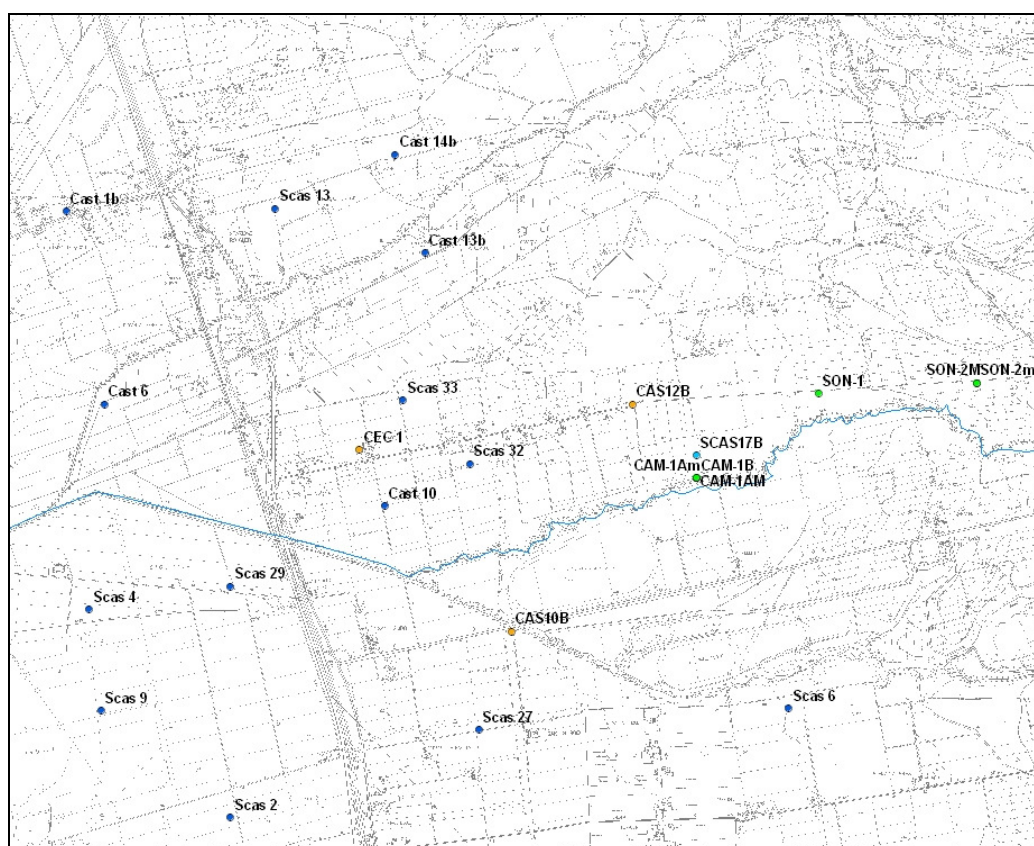
Mappa campioni solidi complessivi (attività 2009/10 e 2011)



Zona Poggio Gagliardo



Zona Collemezzano



Zona Bolgheri

ALLEGATO 2 – Legenda geologica da CARG



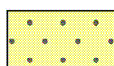
QUA – GHIAIE E SABBIE DI QUADRELLE

Sabbie argillose con ghiaie poligeniche a granulometria ruditica fine (da 1 a 3 cm.), con scarso grado di arrotondamento, azoiche.

Questi depositi affiorano esclusivamente nella porzione meridionale della sezione, a ridosso dei primi rilievi collinari, e sono delimitati verso ovest dai depositi alluvionali olocenici.

Pleistocene superiore

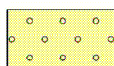
QSG – SABBIE ROSSO-ARANCIO E GHIAIE



QSGa – Sabbie rosso-arancio

Sabbie fini prevalenti e subordinate sabbie limose di colore rosso-arancio ed aspetto massivo, azoiche. In alcuni casi sono state osservate lenti centimetriche di ghiaie a granulometria ruditica fine. Saltuariamente vi si ritrovano orizzonti pedogenetici, a cui talvolta si associano concrezioni calcaree di colore giallo-biancastro, noduli di manganese e lenti, intercalazioni o orizzonti di argille grigie.

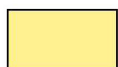
Pleistocene superiore



QSGb – Ghiaie

Ghiaie poligeniche, sabbie fini e sabbie limose di colore rosso-arancio. Le ghiaie sono poligeniche e a granulometria centimetrica. Presentano un buon grado di arrotondamento.

Pleistocene superiore



QVG – SABBIE ROSSE DI VAL DI GORI

Sono costituite da sabbie fini di colore rosso e aspetto massivo, con rare intercalazioni, spesse pochi centimetri, di ghiaie poligeniche, granulometricamente comprese fra 0,5 centimetri e 2-3 centimetri. In alcuni casi sono presenti concrezioni calcaree di colore biancastro. Si possono distinguere dalle "Sabbie rosso-arancio e ghiaie" perché poggiano sulle formazioni più antiche costituendo una superficie terrazzata precedente alla deposizione delle unità superiori.

Pleistocene medio

Olocene



ASM – ARGILLE DELLA COLOMBAIA

Argille limose di colore marrone chiaro, azoiche, massive. Localmente concrezioni calcaree biancastre.

Ove presenti, giacciono al tetto dei "Conglomerati di Bolgheri" (QBG), e separano gli stessi dalle "Sabbie rosse di Val di Gori".

Pleistocene medio

**QBG – CONGLOMERATO DI BOLGHERI**

Conglomerati di aspetto massivo, poligenici con clasti fino a 20 centimetri, da clasto a matrice sostenuti e grado di arrotondamento variabile. Sono costituiti da clasti calcarei ed ofiolitici derivanti dalle Unità Liguri. I livelli basali sono costituiti da conglomerati ben cementati mal classati ed arenarie grossolane. Nel cemento dei conglomerati concrezioni calcaree (concrezioni algali?), e strutture simili ad intraclasti. Frequenti fori di litodomi. Raramente lenti di arenarie spesse da 1 a 2 m. I "Conglomerati di Bolgheri" poggiano in discordanza sulle "Arenarie e conglomerati di Bibbona" e "Calcareniti di Montescudaio".

Pleistocene medio

**QFB – ARENARIE E CONGLOMERATI DI BIBBONA**

Arenarie litiche, con un'apprezzabile frazione carbonatica, di colore ocra con intercalazioni di conglomerati con clasti di dimensione fino 10 centimetri.

Le arenarie, da fini a medie, sono generalmente ben classate e stratificate. Vi si riconoscono strutture trattive, (stratificazione incrociata concava o planare a basso angolo); talora le strutture sedimentarie sono obliterate da un'elevata bioturbazione. I conglomerati sono poligenici (calcari, ofioliti), clastosostenuti e sono organizzati in strati di spessore compreso fra 50 e 100 centimetri. Sono presenti fossili di bivalvi rimaneggiati e quasi sempre ricristallizzati. La formazione poggia con contatto erosivo sulle "Calcareniti di Montescudaio".

Pleistocene inferiore-medio

**QCM – CALCARENITI DI MONTESCUDAIO**

Calcareniti bioclastiche bioturbate di colore da giallo chiaro a giallo ocra, a granulometria grossolana, moderatamente classate. Sono di solito ben stratificate con strati spessi da 20 a 50 centimetri in cui si osservano strutture trattive come stratificazione incrociata, ad alto e basso angolo. I fossili, normalmente concentrati in livelli, sono prevalentemente costituiti da pectinidi, ostreidi, veneridi, brachiopodi, gasteropodi, e più raramente da briozoi e cirripedi. Localmente sottili livelli di ghiaie fini e livelli di sabbie. I livelli ruditici (dintorni di Casale M.mo) raggiungono lo spessore di qualche decimetro, dando luogo a strati o lenti di conglomerati, ben cementati. La formazione giace in probabile discordanza sulle "Sabbie ed argille ad *Arctica Islandica*".

Pleistocene inferiore

**ART – SABBIE AD ARCTICA ISLANDICA**

Sabbie di colore da giallo a beige a granulometria da media a fine a prevalente composizione calcarea. Mal stratificate e scarsamente cementate. Nella parte basale le sabbie alternano con livelli di argille bioturbate di spessore compreso tra 50 centimetri e 1-2 metri. Nella parte alta alle sabbie si intercalano livelli di calcareniti fossilifere consolidate, in strati di 20-30 centimetri. Le "Sabbie ed argille ad *Arctica Islandica*" giacciono sul substrato prequaternario. Il contenuto fossilifero, inferiore rispetto alla sovrastante formazione delle "Calcareniti di Montescudaio" è costituito da ostreidi, pectinidi, veneridi e coralli di tipo "porifera", raramente brachiopodi.

Pleistocene inferiore

**FAA – ARGILLE AZZURRE**

Argille plastiche di colore grigio-cenere a stratificazione indistinta. Nella parte sommitale argille e sabbie. Spessore ~ 500 m.

Pliocene inf. - medio

Allegato 3 – Tavola degli affioramenti ofioliti in val di Cecina

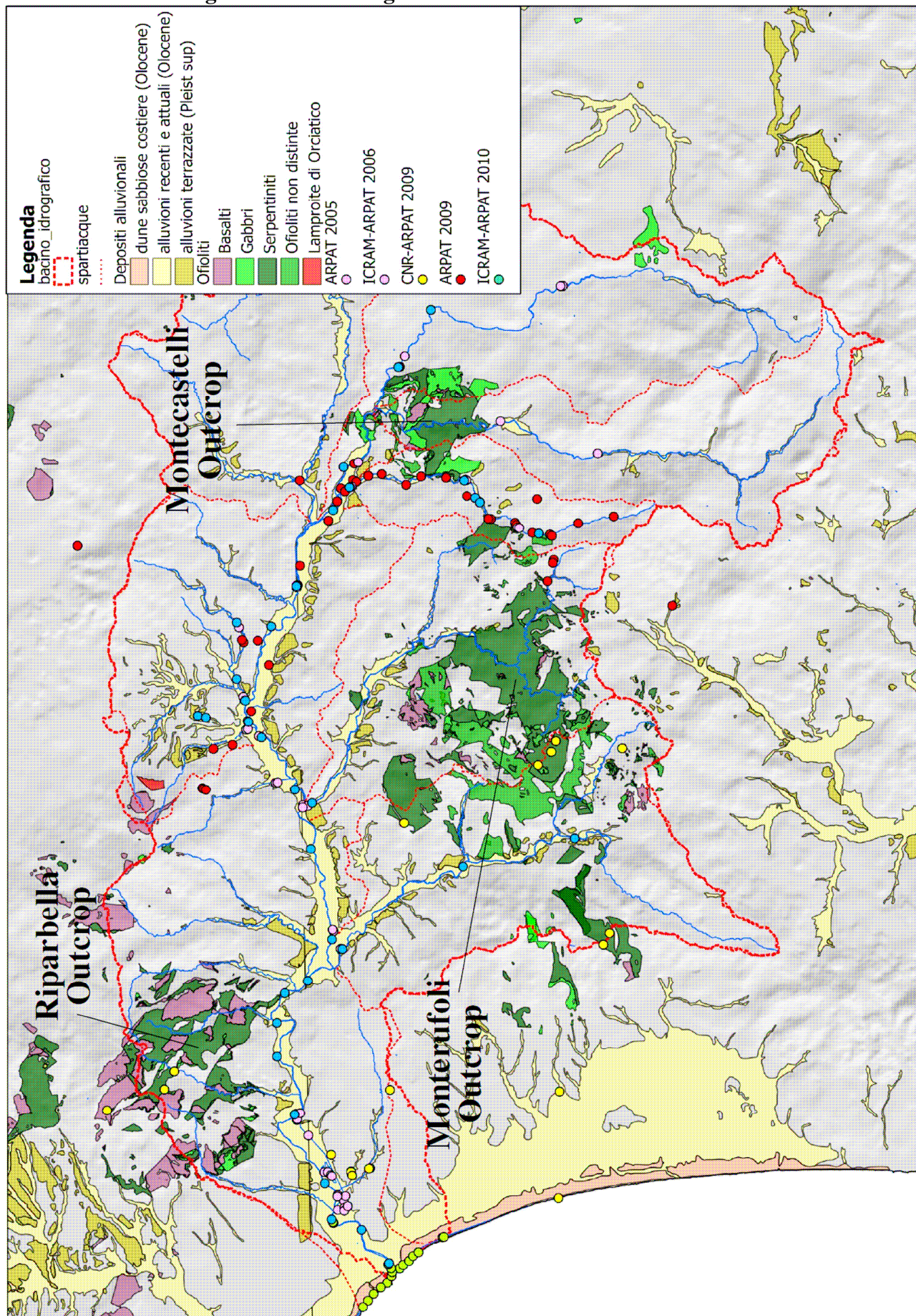


Tabella 1 – Campioni Matrice solida - Analisi ARPAT

Sigla	x	y	reg.	Cu	Zn	Pb	As	Ni	Cr	CrVI	V	Co	Al	Fe	Mn	Sb	Ba	Cd	Hg	Se	Sn	Ti	B
RIP1A	1629515	4804962	5325	31	65	<5	<1	1834	2281	nd	62	93	10504	61015	202	<1	3,8	<0,5	<0,01	<5	<1	289	51
RIP1B	1628731	4805395	5324	14	60	<5	<1	1661	2065	nd	45	87	8737	58121	208	<1	3,1	<0,5	<0,01	<5	<1	185	33
RIP1B	1627826	4807880	5326	56	79	<5	1,4	93	169	nd	236	38	24135	55537	526	<1	4,2	<0,5	<0,01	<5	<1	8179	46
COL 1 Σ	1614714	4818644	5336	28	59	5	<1	1704	1411	nd	53	86	9568	55300	214	<1	4,1	<0,5	0,02	<5	2,8	231	134
COL 2 Σ	1614714	4818644	5337	16	54	<5	<1	1781	1546	nd	42	86	6811	56003	104	<1	2,4	<0,5	<0,01	<5	<1	204	118
BOL1	1635034	4786328	5331	8,2	85	<5	<1	1851	1673	nd	120	94	6117	64386	213	<1	5,1	0,5	<0,01	<5	<1	1322	41
BOL2	1635034	4786328	5332	151	31	<5	<1	163	65	nd	37	23	78607	20528	358	<1	3,5	<0,5	<0,01	<5	<1	468	8,1
BOL3	1635034	4786328	5333	2,6	58	<5	<1	471	684	nd	44	28	83996	23429	683	<1	4,4	<5	<0,01	<5	<1	368	8,3
BOL4	1635533	4786055	5334	22	54	<5	<1	1644	940	nd	29	84	3627	50478	210	<1	<1	<0,5	<0,01	<5	<1	615	7,1
BOL5	1643568	4785505	5335	17	82	<5	10	67	69	nd	251	24	37254	52700	440	<1	12	<0,5	<0,01	<5	<1	2691	40
C1Σ	1642850	4789166	5322	31	69	<5	<1	1908	2828	nd	69	101	11736	58792	272	<1	3,7	<0,5	<0,01	<5	<1	345	39
C2Σ	1642850	4789166	5320	4,6	34	<5	<1	1626	1661	nd	53	79	10279	45990	4,9	<1	12	<0,5	<0,01	<5	<1	295	37
R1Σ	1643416	4788592	5319	6,5	54	<5	<1	1769	2020	nd	51	92	9966	57385	125	<1	1,5	<0,5	<0,01	<5	<1	207	50
SCAS 10	1624001	4788278	5329	20	89	8,9	14	359	842	nd	70	24	17415	41293	932	1,2	54	<0,5	<0,01	<5	<1	1728	22
SCAS 17B	1628639	4788229	5328	64	108	10	5,3	752	996	nd	84	42	39656	56231	625	2,2	114	<0,5	0,02	<5	1,6	990	30
SCAS 25	1635034	4786328	5330	27	84	<5	<1	1650	1813	nd	47	79	13610	57524	335	<1	4,8	<0,5	<0,01	<5	<1	359	18
A1Σ	1643881	4788388	5321	480	113	<5	2,3	3752	2574	nd	63	139	11629	108763	765	<1	6,2	<0,5	0,6	<5	<1	286	2,4
Q1Σ	1640342	4794987	5323	7,6	52	<5	<1	1735	1459	nd	56	91	10946	56975	132	<1	2,9	<0,5	<0,01	<5	<1	414	62
CL1Σ	1615809	4818028	413	26	85	10	1,3	1816	1725	nd	96	108	nd	64448	608	<1	nd	<0,5	0,01	<5	<1	3444	nd
CL2Σ*	1614675	4818602	414	40	71	<5	<1	1567	1616	nd	122	90	nd	57691	399	<1	nd	<0,5	<0,01	<5	1,1	3113	nd
PG1	1625168	4797287	415	28	96	7,4	11	366	525	nd	62	27	nd	41539	1283	1,4	nd	<0,5	0,19	<5	1,5	869	nd
PG2	1625149	4797287	5327	14	68	6,4	18	211	203	nd	38	13	15623	24921	845	1,2	56	<0,5	0,11	<5	<1	397	15
PG3	1624987	4797241	416	5,8	43	5,1	9,8	153	233	nd	36	13	nd	16162	867	1,0	nd	<0,5	<0,01	<5	1,2	739	nd
PG4*	1628708	4795597	417	18	85	22	44	141	329	nd	68	18	nd	31697	745	1,0	nd	<0,5	0,08	<5	1,7	1064	nd
PG5	1625311	4796462	418	10	85	9,3	54	201	672	nd	83	29	nd	35204	1548	1,6	nd	<0,5	0,09	<5	1,2	2065	nd
PG6	1625294	4796508	419	21	68	17	19	123	332	nd	75	23	nd	32547	1020	1,0	nd	<0,5	0,1	<5	1,9	1637	nd
PG7*	1625897	4798147	420	24	101	17	20	326	410	nd	77	29	nd	44477	1512	1,6	nd	<0,5	0,28	<5	1,7	1023	nd
MEZ1'	1622118	4789688	230	24	61	14	28	183	546	<0,5	69	19	41429	39390	589	4,6	52	0,4	0,4	0,4	1,3	nd	226
PAR1a'	1625324	4796450	231	25	48	8,8	11	337	211	<0,5	44	16	27997	24730	990	4,6	66	0,2	<0,2	0,2	1,2	nd	162
PAR1b'	1625296	4796502	232	49	57	5,7	1,4	437	576	<0,5	47	25	34285	55190	1970	4,8	47	0,1	<0,2	0,2	0,7	nd	98
CAM1a'	1628673	4788115	233	6,7	51	8,8	50	164	136	<0,5	51	21	12697	31490	2017	3,0	73	0,7	<0,2	<0,2	0,6	nd	132
CAM1b'	1628673	4788115	234	8,3	43	7,8	21	149	205	<0,5	30	14	10926	21310	1317	3,2	34	0,3	<0,2	<0,2	0,9	nd	111
SON1'	1629295	4788581	235	15	38	5,1	1,1	241	316	<0,5	26	16	14690	20420	490	2,8	35	0,1	<0,2	<0,2	0,3	nd	46
SON2'	1630208	4788638	236	45	97	18	2,8	345	431	<0,5	71	35	43522	46390	1163	4,4	109	0,2	<0,2	<0,2	1,1	nd	112

Analisi ARPAT eseguite mediante mineralizzazione delle polveri utilizzate per XRF

Analisi ARPAT eseguite mediante mineralizzazione della frazione <2mm

* effettuato test di cessione standard (n.490-492/10)

° campione utilizzato nel test di cessione di lunga durata (n.4476-4490/10; Laterza V.)

campioni utilizzati per test di cessione standard (prot.230-236/11) e in acqua con CO2 (prot.623-630/11)

Tabella 2a - Analisi XRF

Campionamento ARPAT-CNR-IGG (2009)

Sghe Coordinate

Elementi maggiori (wt%)

Tracce XRF (ppm)

	X	Y	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI	Cu	Zn	Pb	As	Nb	Zr	Y	Sr	Rb	Ni	Cr	V	Co
RIP 2F	1629515	4804962	42,48	0,04	2,03	8,44	0,1	34,7	0,2	0	0,01	0	12	14	47	0	1	0	2	4	4	0	2359	2699	83	152
RIP 5F	1628731	4805395	40,78	0,03	1,73	8,33	0,1	36,6	0,08	0	0,01	0	12,3	8	44	0	1	0	1	2	2	0	2190	2380	59	146
RIP 1/B	1627826	4807880	54,43	1,44	15,3	9,23	0,11	5,36	5,32	5,94	0,52	0,2	2,13	44	85	0	1	3	197	50	193	17	103	178	292	27
COL 1 F	1614714	4818644	40,8	0,04	1,89	8,62	0,11	35,9	0,06	0	0	0	12,6	17	50	0	1	1	2	3	6	0	2291	2519	81	147
COL 2 F	1614714	4818644	41,02	0,04	1,38	8,5	0,08	36,3	0,04	0	0	0	12,7	7	43	0	2	1	3	3	4	0	2396	2413	62	146
BOL 1	1635034	4786328	39,93	0,04	1,1	8,41	0,1	37,5	0,41	0	0	0	12,5	0	47	0	1	0	5	11	12	0	2376	1866	37	156
BOL 2	1635034	4786328	42,51	0,19	12,8	5,02	0,13	20,9	13	0,01	0	0	5,46	92	32	0	2	1	9	8	22	1	234	244	153	43
BOL 3	1635034	4786328	35,01	0,05	13,9	3,13	0,14	33	3,94	0	0	0	10,8	1	48	0	1	0	3	4	2	0	556	731	46	45
BOL 4	1635533	4786055	39,69	0,03	1,01	8,24	0,11	37,7	1,08	0	0	0	12,2	10	52	0	1	0	3	2	4	0	2180	2329	51	139
BOL 5	1643568	4785505	53,62	0,28	18,2	7,86	0,07	4,83	6,36	5,79	0,02	0,1	2,88	11	75	2	8	0	519	53	46	1	77	72	204	20
CL 1F	1642850	4789166	40,41	0,05	2,12	9,03	0,11	35,4	0,21	0	0	0	12,7	15	69	0	1	1	2	4	4	0	2428	3272	90	158
C2 F	1642850	4789166	42,89	0,04	2,2	6,91	0,06	34,8	1,27	0	0	0	11,8	3	37	0	1	1	2	3	4	0	1983	2380	74	132
R1 F	1643416	4788592	40,62	0,04	1,96	8,45	0,09	36,1	0,05	0	0	0	12,7	0	45	0	0	2	3	4	4	0	2302	2514	70	152
SCAS 10	1624001	4788278	44	0,36	5,51	6,77	0,17	12,6	15,6	0,63	0,42	0	14	12	89	11	13	3	82	18	359	23	508	1939	90	26
SCAS 17B	1628639	4788229	48,48	0,38	10,8	8,72	0,13	14,8	5,07	0,3	1	0	10,3	50	106	15	5	7	85	19	120	61	953	1435	123	53
SCAS 25	1635034	4786328	40,65	0,04	2,77	7,38	0,12	36,3	0,68	0	0,01	0	12,1	15	62	0	1	1	6	5	3	0	2074	2304	64	132
A1 F	1643881	4788388	58,58	0,06	2,43	19,3	0,14	12,6	0,15	0	0,01	0	6,77	366	100	0	3	5	5	5	11	3	5025	4290	88	173
Q1 F	1640342	4794987	41,43	0,07	2,32	8,83	0,1	34,6	0,57	0	0,02	0	12,1	1	50	0	0	2	4	3	4	1	2263	2388	83	145
CL1 F	1615809	4818028	41,24	0,35	3,8	11,6	0,15	29,9	0,4	0	0,12	0	12,4	21	78	15	2	2	62	8	10	9	2948	3187	113	155
CL2 F	1614675	4818602	43,34	0,29	3,11	9,66	0,11	32	0,84	0	0,01	0	10,7	27	68	0	1	1	17	10	23	0	2241	2323	144	120
PG1	1625168	4797287	71,64	0,3	11,4	7,5	0,21	2,97	0,68	1,18	0,96	0,1	3,11	19	92	9	11	5	98	31	85	49	440	779	77	33
PG 2	1625149	4797287	34,88	0,21	5,05	5,05	0,15	1,82	30,00	0,41	0,77	0,00	21,66	6	76	9	20	4	64	20	241	47	324	430	56	16
PG3	1624987	4797241	59,74	0,21	5,91	3,84	0,17	1,54	16,5	1,25	1,13	0	9,67	6	42	11	12	3	174	15	226	50	229	551	48	17
PG4	1628708	4795597	46,83	0,35	11	6,68	0,13	1,89	16,4	0,69	1,04	0,1	14,9	17	103	40	44	7	145	26	195	69	225	642	92	21
PG5	1625311	4796462	40,54	0,51	6,12	7,35	0,28	2,22	24,8	0,73	0,88	0,1	16,5	8	102	15	55	7	256	30	258	47	331	1775	121	35
PG6	1625294	4796508	71,22	0,58	13,8	6,06	0,17	1,36	0,39	1,08	1,68	0,1	3,62	13	74	27	19	10	300	23	71	83	153	701	100	28
PG7	1625897	4798147	67,21	0,45	14,2	8,6	0,25	2,63	0,75	0,91	1,86	0	3,14	16	104	25	19	9	169	52	76	81	421	707	106	34

Campionamento Integrativo CNR-IGG (2009)

	X	Y	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI	Cu	Zn	Pb	As	Nb	Zr	Y	Sr	Rb	Ni	Cr	V	Co
CM 4	1623426	4799106	67,70	0,59	16,04	10,34	0,25	1,95	0,69	0,82	1,46	0,16	nd	38	89	29	21	9	184	28	78	77	491	754	133	49
CM 6	1621904	4799857	78,96	0,55	11,27	4,30	0,19	1,12	0,44	1,42	1,49	0,24	nd	33	55	33	17	7	248	16	82	67	106	455	78	31
CM 9	1622504	4800610	75,44	0,54	12,59	6,54	0,27	1,32	0,50	1,32	1,35	0,11	nd	30	102	27	31	8	210	21	76	62	223	456	106	35
CM10	1622586	4800691	68,76	0,50	12,91	6,42	0,21	3,66	4,61	1,31	1,51	0,12	nd	35	70	29	29	8	205	25	125	68	250	504	102	28
CEC 1	1626829	4788259	62,23	0,69	17,27	9,67	0,21	3,78	3,02	0,78	2,22	0,13	nd	34	108	27	19	13	209	32	141	100	415	521	144	41
CEC 3	1622593	4795127	67,61	0,77	15,89	7,86	0,30	2,54	1,66	1,09	2,08	0,21	nd	38	98	38	19	14	262	33	109	90	287	499	127	48
CEC 18B	1623880	4795354	65,07	0,62	19,22	7,49	0,09	2,04	2,43	0,76	2,09	0,18	nd	190	87	28	21	11	241	26	94	102	177	450	129	27
CEC 20B	1624720	4795147	70,63	0,63	17,24	6,12	0,11	1,76	0,56	1,04	1,73	0,19	nd	26	57	24	18	12	286	22	77	85	102	398	106	28
CAS 10B	1627648	4787286	56,60	0,56	15,03	9,18	0,21	7,61	8,36	0,64	1,60	0,22	nd	42	93	21	10	9	144	24	149	76	649	832	125	55
CAS 12B	1628298	4788502	59,13	0,58	15,24	11,16	0,20	8,23	3,33	0,55	1,40	0,17	nd	66	107	28	9	11	144	25	142	78	981	903	145	77

Tabella 2b - Analisi XRF

Campionamento CNR-ISE (2009)

Sghe	Coordinate	Elementi maggiori (wt%)										Tracce XRF (ppm)																		
		X	Y	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI	Cu	Zn	Pb	As	Nb	Zr	Y	Sr	Rb	Ni	Cr	V	Co	La	Ce	Ba
Cast 1	1624729 4789303			55,00	0,80	15,13	7,45	0,17	3,17	4,28	0,29	2,25	0,10	11,35	33	129	35	12	18	148	33	157	116	228	335	120	24	31	63	241
Cast 1b	1625251 4789537			66,00	0,64	10,58	6,30	0,32	3,60	1,37	0,90	1,45	0,13	8,72	27	112	44	12	13	169	25	96	66	252	566	90	64	20	57	245
Cast 6	1625459 4789502			58,89	0,79	13,43	7,06	0,24	3,25	3,25	0,47	1,79	0,23	10,62	36	126	39	13	18	167	31	149	92	248	449	108	37	30	59	260
Cast 8b	1627575 4785920			74,14	0,80	9,71	5,37	0,13	2,49	1,00	1,58	1,03	0,19	3,57	42	83	19	7	10	175	15	93	39	219	1686	94	42	13	29	140
Cast 10	1626963 4787957			60,59	0,76	12,08	7,50	0,24	4,31	4,63	0,72	1,47	0,15	7,54	46	99	25	12	13	190	25	170	66	418	1234	110	63	23	53	202
Cast 13b	1627180 4789313			71,79	0,74	10,49	6,21	0,33	2,21	0,93	1,11	1,36	0,12	4,70	28	95	40	12	12	209	23	96	56	253	1002	94	75	17	58	255
Cast 14b	1627020 4789840			64,09	0,79	11,94	7,30	0,24	4,27	1,53	0,74	1,42	0,08	7,60	26	108	34	14	13	200	26	85	70	332	1227	109	74	23	56	215
Scas 1	1625252 4785964			65,22	0,52	10,67	7,79	0,22	6,04	1,21	0,81	1,18	0,10	6,24	17	79	16	11	9	105	24	83	46	479	1275	89	47	16	36	133
Scas 2	1626136 4786289			64,30	0,73	12,42	7,06	0,18	4,76	1,29	0,93	1,24	0,07	7,02	36	83	22	7	13	170	25	112	64	422	1159	108	70	20	56	185
Scas 4	1625376 4787403			54,32	0,85	16,19	8,68	0,14	4,53	1,56	0,24	2,10	0,10	11,28	47	135	25	8	20	142	33	172	128	366	406	133	39	39	79	270
Scas 6	1629136 4786873			69,67	0,87	11,71	6,34	0,16	2,39	0,87	1,55	0,99	0,07	5,38	26	72	24	8	12	255	20	101	48	256	1633	112	81	16	41	146
Scas 9	1625441 4786861			55,03	0,80	14,91	8,37	0,14	5,06	1,54	0,43	1,87	0,07	11,78	47	125	27	8	18	138	32	159	109	416	518	120	43	31	62	228
Scas 13	1626376 4789553			67,43	0,72	12,36	6,71	0,26	2,95	1,26	0,75	1,55	0,13	5,88	31	106	35	12	14	201	26	93	70	236	792	97	60	23	55	254
Scas 21	1628440 4785999			68,97	0,81	12,49	6,35	0,14	2,17	0,96	1,27	1,24	0,24	5,35	34	83	17	7	12	225	18	93	58	256	1572	108	57	18	44	147
Scas 27	1627469 4786758			63,65	0,68	12,10	6,89	0,20	5,67	2,09	0,99	1,19	0,11	6,44	39	81	17	7	13	174	24	111	58	458	1013	101	76	21	46	181
Scas 29	1626132 4787526			53,89	0,65	11,66	7,68	0,18	7,88	5,61	0,47	1,34	0,14	10,50	40	95	25	6	14	142	25	157	66	490	889	101	63	23	50	183
Scas 32	1627420 4788183			59,31	0,77	12,48	8,59	0,28	5,53	2,59	0,56	1,39	0,15	8,35	52	93	28	8	16	174	26	151	67	632	1318	119	97	25	56	217
Scas 33	1627060 4788524			59,54	0,80	13,44	8,28	0,23	6,07	1,67	0,51	1,49	0,24	7,73	50	116	123	20	16	164	26	142	75	458	875	117	73	28	62	226

Campionamento ARPAT-CNR-IGG feb2011

X	Y	Elementi maggiori (wt%)										Tracce XRF (ppm)													
		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI	Cu	Zn	Pb	As	Nb	Zr	Y	Sr	Rb	Ni	Cr	V	Co
MEZ-1	1622029 4799668	55,14	0,58	20,4	10,3	0,12	1,71	0,96	0,57	2,02	0,1	nd	nd	nd	80	nd	9	156	22	63	80	287	826	122	20
PAR-1A	1625297 4796437	38,31	0,23	6,98	7,5	0,38	1,89	27,3	0,59	0,89	0	nd	nd	nd	49	nd	4	60	25	232	49	267	252	81	27
PAR-1B	1625269 4796487	42,88	0,29	6,31	6,11	0,3	1,81	27	0,6	0,91	0	nd	nd	nd	45	nd	5	126	20	262	45	261	595	59	21
CAM-1AM	1628643 4788109	42,29	0,44	9,51	8,56	0,19	13,6	10,6	0,81	0,58	0	nd	nd	nd	28	nd	5	97	22	192	28	983	847	106	59
CAM-1AM	1628643 4788109	44,1	0,46	12,8	9,77	0,18	11,3	7,68	0,79	1,07	0	nd	nd	nd	43	nd	6	69	18	197	43	877	1246	111	46
CAM-1B	1628643 4788109	51,12	0,54	15,3	8,22	0,14	5,15	5,34	0,6	1,95	0	nd	nd	nd	88	nd	11	147	25	182	88	454	569	116	40
SON-1	1629296 4788560	52,41	0,48	17,6	9,84	0,35	3,57	1,91	0,43	2,08	0	nd	nd	nd	106	nd	12	169	17	98	106	1131	536	130	38
SON-2M	1630146 4788619	42,3	0,34	11,4	10,2	0,21	10,2	7,62	0,27	1,02	0	nd	nd	nd	61	nd	7	88	17	86	61	1156	866	101	56
SON-2m	1630146 4788619	41,15	0,42	12,5	10,4	0,16	9,23	9,16	0,31	1,19	0	nd	nd	nd	68	nd	8	78	20	106	68	1011	1297	119	41

Tabella 3 - Analisi CNR-ISE

CAMPIONE	X	Y	Cr	Ni	CAMPIONE	X	Y	Cr	Ni
15bis	1621917	4795102	134,9	175,1	SCAS33	1627060	4788524	270,0	338,0
16bis	1621759	4795567	152,1	228,5	cec1	1626829	4788259	254,9	514,8
17bis	1622649	4795816	313,0	170,3	cec2	1622542	4795256	188,6	231,5
18bis	1623880	4795354	138,9	97,5	cec3	1622593	4795127	210,8	328,9
19bis	1623963	4794903	158,0	66,7	cec4	1622651	4794927	200,0	256,1
20bis	1624720	4795147	109,9	52,7	cec5	1622807	4794587	229,7	226,8
21bis	1624877	4796061	150,2	58,9	cec6	1622669	4794561	112,5	248,4
22bis	1624844	4796328	136,4	43,6	cec7	1622579	4794575	91,8	257,3
23bis	1624595	4795925	157,0	65,8	cec8	1622702	4794798	133,5	281,4
SCEC1	1625070	4795532	96,5	64,3	cec9	1625006	4795636	77,9	72,3
SCEC2	1624648	4795437	76,0	52,0	cec10	1625005	4795622	97,5	146,5
SCEC4	1624540	4794836	106,0	78,0	cec11	1624951	4795663	74,1	69,8
SCEC5	1624163	4795134	87,3	50,8	cec12	1624935	4795664	135,3	125,1
SCEC6	1624260	4795584	113,0	91,2	cec13	1624883	4795660	96,9	62,3
SCEC7	1623985	4795932	135,0	92,7	cec14	1624813	4795675	100,8	82,6
SCEC8	1623589	4795728	94,2	123,8	cec15	1624863	4795636	104,9	63,6
SCEC9	1622498	4796030	151,0	244,0	cmez1	1622132	4799222	117,0	170,0
SCEC10	1622984	4795916	98,9	88,5	cmez2	1622398	4799263	140,0	212,0
SCEC11	1622412	4795643	149,0	169,0	cmez3	1623117	4799374	180,0	243,0
SCEC12	1622673	4795533	237,0	290,0	cmez4	1623426	4799106	212,0	268,0
SCEC13	1623145	4795477	145,0	77,3	cmez5	1622927	4799859	85,0	126,0
SCEC14	1623003	4795044	290,0	117,0	cmez6	1621904	4799857	69,0	65,8
SCEC15	1623355	4795048	129,0	66,9	cmez7	1621948	4800551	119,0	173,0
SCEC16	1622907	4794636	172,0	183,0	cmez8	1622330	4800581	95,8	111,0
SCEC17	1622230	4794835	91,7	163,0	cmez9	1622504	4800610	96,2	144,0
cast1bis	1625251	4789537	217,0	201,0	cmez10	1622586	4800691	151,0	170,0
cast2bis	1626316	4787813	261,0	372,0	cmez11	1622935	4800770	133,0	246,0
cast3bis	1626969	4785293	325,0	347,0	cmez12	1622966	4800662	167,0	249,0
cast4bis	1627158	4784197	307,0	213,0	cmez13	1623065	4800720	188,0	210,0
cast5bis	1626026	4783529	218,0	159,0	cmez14	1623185	4800755	106,0	125,0
cast6bis	1628016	4783667	222,0	195,0	cmez15	1622315	4799735	131,0	153,0
cast7bis	1629229	4785553	151,0	94,1	cmez16	1623867	4799945	234,0	306,0
cast8bis	1627575	4785920	174,0	213,0	cmez17	1623527	4800830	185,0	235,0
cast9bis	1627243	4786211	217,0	363,0	cmez18	1623853	4801433	93,1	214,0
cast10bis	1627648	4787286	385,0	613,0	cmez19	1624060	4802034	56,6	93,8
cast11bis	1630182	4787868	249,0	785,0	cmez20	1623797	4801940	67,1	117,0
cast12bis	1628298	4788502	542,0	1190,0	cmez21	1622949	4801567	70,8	125,0
cast13bis	1627180	4789313	298,0	328,0	cmez22	1622418	4801628	92,9	128,0
cast14bis	1627020	4789840	331,0	804,0	cmez23	1621666	4800831	89,3	152,0
Scas1	1625252	4785964	289,0	324,0	cmez24	1620281	4801037	98,2	100,0
Scas2	1626136	4786289	236,0	294,0	cmez25	1619844	4801385	81,9	76,9
Scas3	1625905	4786793	257,0	298,0	cmez26	1620313	4801808	88,5	79,8
Scas4	1625376	4787403	145,0	285,0	cmez27	1621006	4801917	116,0	115,0
Scas5	1628765	4787869	336,0	347,0	cmez28	1621570	4802463	78,4	74,8
Scas6	1629136	4786873	272,0	169,0	cmez29	1622330	4802787	83,3	108,0
Scas7	1626708	4787289	275,0	285,0	cmez30	1621413	4801674	92,2	118,0
Scas8	1626958	4787583	212,0	255,0	cmez31	1621170	4801380	88,0	90,0
Scas9	1625441	4786861	207,0	300,0	cmez32	1619672	4801966	121,0	73,9
Scas10	1624001	4788278	162,0	279,0	cmez33	1619103	4802923	154,0	136,0
Scas11	1625591	4788316	178,0	211,0	cmez34	1619852	4802478	174,0	99,2
Scas12	1625510	4788020	28,0	273,0	cmez35	1620498	4802536	164,0	94,5
Scas13	1626376	4789553	175,0	171,0	cmez36	1621260	4802878	124,9	105,2
Scas14	1627001	4788570	253,0	289,0	cmez37	1620289	4803583	106,9	82,7
Scas15	1628231	4789252	182,0	283,0	cmez38	1620411	4803259	145,7	223,0
Scas16	1627812	4788848	247,0	213,2	cmez39	1620418	4803929	123,5	84,3
Scas17	1628625	4788233	305,0	370,0	cast1	1624729	4788303	193,0	206,0
Scas18	1629158	4788441	311,0	370,0	cast2	1624944	4788646	299,0	218,0
Scas19	1629766	4786343	340,0	196,0	cast3	1625079	4788542	305,0	213,0
Scas20	1628038	4786298	247,0	204,0	cast4	1625265	4788542	291,0	208,0
Scas21	1628440	4785999	225,0	154,0	cast5	1625545	4788730	296,0	190,0
Scas22	1631172	4786143	79,5	77,0	cast6	1625459	4788502	168,0	196,0
Scas23	1631408	4786189	104,0	80,7	cast7	1625516	4788760	203,0	210,0
Scas24	1631169	4784586	228,0	69,0	cast8	1626946	4788303	431,0	349,0
Scas25	1635033	4786328	1070,0	1734,0	cast9	1626935	4788099	494,0	369,0
Scas26	1628432	4786642	335,0	175,0	cast10	1626963	4787957	381,0	306,0
Scas27	1627469	4786758	263,0	321,0	cast11	1627010	4787702	323,0	329,0
Scas28	1626911	4786665	269,0	263,0	cast12	1627556	4788358	1596,0	418,0
Scas29	1626132	4787526	371,0	345,0	cast13	1627099	4788294	420,0	341,0
Scas30	1627458	4787893	272,0	323,0	cast14	1626820	4788268	530,0	303,0
SCAS31	1627425	4788362	251,0	265,0	BOL2	1635034	4786328	65	163
SCAS32	1627420	4788183	360,0	389,0	BOL3	1635034	4786328	684	471