



REGIONE BASILICATA



Progetto MonIdroPol

Monitoraggio e Mitigazione del Rischio Idrogeochimico
finalizzato alla corretta gestione delle risorse ambientali
nel Parco Nazionale del **Pollino** (Basilicata).

RELAZIONE FINALE



Zona Industriale – 85050 Tito Scalo (Pz) – Italia

Tel: 0971.427.251 Fax: 0971.427.222 mail: imaa@imaa.cnr.it web: www.imaa.cnr.it

INDICE

PREMESSA.....	3
INQUADRAMENTO GEOGRAFICO E GEOLOGICO DELLE AREE DI STUDIO.....	5
CARATTERIZZAZIONE DELLA MATRICE SOLIDA.....	9
Campionamento.....	9
Pretrattamenti fisici	11
Caratterizzazione mineralogica.....	14
Caratterizzazione petrografica.....	17
Caratterizzazione chimica.....	36
CARATTERIZZAZIONE DELLE ACQUE	39
Campionamento.....	39
Caratterizzazione chimica.....	42
SPERIMENTAZIONE DI LABORATORIO.....	51
Predisposizione dei modelli sperimentali.....	51
Risultati.....	52
CONCLUSIONI.....	66
BIBLIOGRAFIA.....	70
ALLEGATI (MAPPE, TABELLE, DIAGRAMMI).....	75

PREMESSA

A seguito della convenzione operativa stipulata in data 17 Gennaio 2011 fra il Dipartimento Ambiente, Territorio, Politiche della Sostenibilità, Ufficio Prevenzione e Controllo Ambientale della Regione Basilicata e l'Istituto di Metodologie per l'Analisi Ambientale del Consiglio Nazionale delle Ricerche di Tito Scalo (PZ), è stato attivato il *Progetto di Monitoraggio e Mitigazione del Rischio Idrogeochimico finalizzato alla corretta gestione delle risorse ambientali nel Parco Nazionale del Pollino (Basilicata)*.

Il progetto si pone in continuità con il precedente studio condotto nell'ambito del Progetto MASPONE (Monitoraggio ambientale e prevenzione dai rischi naturali del sistema acqua-suolo in alcune aree del Pollino – POR BASILICATA 2000/2006) e si propone di definire la tipologia e l'entità del rischio idrogeochimico in alcune aree campione della Basilicata ricadenti nel settore settentrionale del massiccio del Pollino.

Nel corso delle attività di studio eseguite con il precedente progetto di ricerca sono state messe in luce, per alcune sorgenti utilizzate come fonte di approvvigionamento di acqua potabile e/o per scopi civili di vario genere, diverse criticità in termini di concentrazioni di alcuni elementi tossici e/o cancerogeni, superiori o comunque prossime alle concentrazioni massime ammissibili previste dal D.Lgs. 152/2006.

Per questo motivo è stata ravvisata la necessità di integrare la base dati finora acquisita, attraverso un monitoraggio più approfondito e continuo nel tempo delle sorgenti che hanno mostrato le criticità di cui sopra, ricadenti nel bacino del Frido-Peschiera (Comuni di Castelluccio Superiore e San Severino Lucano) e sulla destra orografica del fiume Sinni, nel tratto compreso nei territori comunali di Latronico, Episcopia e Francavilla in Sinni (di seguito indicata come zona A).

Al contempo, si è ritenuto necessario estendere l'indagine ad altre aree del massiccio del Pollino interessate da un analogo contesto geo-ambientale, in termini di litologie affioranti e di possibili processi di interazione acqua-roccia (bacino del Rubbio e Alta Val Sarmento, di seguito indicate come zona B).

Il presente progetto è consistito nel monitoraggio delle criticità già evidenziate nel precedente studio in termini di elementi tossici e/o cancerogeni presenti nelle acque di sorgente, e al tempo stesso l'avvio, con tecniche e modalità analoghe a quanto fatto

precedentemente, di un primo *screening* sulle matrici solide e acquose della zona B, nelle aree dove sono presenti analoghe condizioni geologiche in grado di favorire processi di arricchimento delle acque sorgive in tali elementi.

Le attività di studio e ricerca condotte nel corso del progetto sono state finalizzate ai seguenti obiettivi:

- Individuazione dei contaminanti presenti nelle acque sorgive.
- Caratterizzazione composizionale di suoli e rocce affioranti nelle aree investigate.
- Caratterizzazione dei principali processi di interazione acqua-roccia e determinazione dell'origine degli agenti contaminanti le acque, al fine di distinguere tra cause naturali e antropiche.
- Monitoraggio delle caratteristiche chimico-fisiche delle acque sorgive in diverse condizioni idrologiche, al fine di individuare e mettere in atto interventi di mitigazione del rischio, che permettano una corretta gestione della risorsa idrica e la tutela della salute umana.

Nella presente relazione, conformemente a quanto previsto dal progetto e dalla relativa convenzione operativa, si riportano i risultati di quanto svolto durante i due anni di attività, sotto il coordinamento del dott. Vito Summa, dell'Istituto di Metodologie per l'Analisi Ambientale del Consiglio Nazionale delle Ricerche di Tito Scalo (Potenza).

INQUADRAMENTO GEOGRAFICO E GEOLOGICO DELLE AREE DI STUDIO

Le attività di studio e di ricerca previste nel presente progetto hanno interessato i comuni di Castelluccio Superiore, Episcopia, Francavilla in Sinni, Latronico e San Severino Lucano per la zona A, Noepoli, San Costantino Albanese, San Severino Lucano e Terranova del Pollino per la zona B. Tutti questi comuni ricadono nel settore settentrionale del massiccio del Pollino, in provincia di Potenza, nel versante lucano dell'omonimo Parco Nazionale.

L'area oggetto di studio risulta delimitata a nord dalla valle del Fiume Sinni, e a sud dall'alto morfostrutturale della Fagosa e dai primi contrafforti carbonatici del massiccio. I limiti occidentali e orientali, invece, coincidono rispettivamente con la dorsale carbonatica Lauria-Castelluccio (Monte La Spina e Monte Zaccana) e con la valle del Sarmento.

Dal punto di vista litologico l'area in esame si caratterizza per terreni alloctoni riconducibili al Complesso Liguride [Ogniben, 1969] e si possono distinguere in tre gruppi principali:

1. Terreni riconducibili alla Formazione delle Crete Nere di Vezzani [1968d], e all'Unità del Flysch calabro-lucano di Monaco et al. [1991], costituiti da un'alternanza di quarzareniti e argilliti grigio-scure, cui seguono circa 500 metri di *black shales* con intercalazioni quarzarenitiche e progressiva diminuzione verso l'alto della materia organica [Selli, 1962; Bonardi et al., 1988]; sono anche presenti calcisiltiti marnose e calcareniti risedimentate di colore verdastro [Monaco, 1993; Monaco et al., 1995]. All'interno dei suddetti terreni, risultano inglobati blocchi di sequenze ofiolitiche costituiti da gabbri, diabasi e basalti, talora con relativa copertura sedimentaria (Formazione di Timpa delle Murge); si tratta di *pillow-lavas* con calcari interpillow interstratificati, e subordinatamente gabbri e diabasi, con la relativa copertura sedimentaria costituita da alcuni metri di radiolariti ed argilliti silicifere varicolori [Lanzafame et al., 1978; Marcucci et al., 1987; Spadea, 1982; Vezzani, 1968c];



Fig. 1 - Il blocco ofiolitico di Timpa di Pietrasasso, fra Terranova del Pollino e San Costantino Albanese.

2. Successioni torbiditiche sinorogeniche, in discontinuità stratigrafica sui terreni ofiolitiferi sopra descritti; si tratta di calcareniti e calcilutiti grigiastre, spesso silicizzate, alternate a sottili interstrati pelitici (Formazione del Saraceno), e di un'alternanza arenaceo-pelitica con megastrati di marne calcaree, riconducibile alla Formazione di Albidona [Selli, 1962; Vezzani, 1968a];
3. Terreni ofiolitiferi metamorfici riconducibili all'Unità del Frido, in cui è possibile riconoscere due diverse sub-unità tettonicamente sovrapposte, l'una costituita prevalentemente da argilloscisti e l'altra da prevalenti calcescisti, con un contatto marcato estesamente da serpentiniti; la sub-unità ad argilloscisti è quella geometricamente inferiore e quantitativamente più rappresentativa, ed è costituita da argilloscisti nerastri o grigio lucenti con intercalazioni di metareniti, metasiltiti, quarziti e, subordinatamente, metacalcari; la sovrastante sub-unità a calcescisti è invece costituita da prevalenti calcescisti di colore grigiastro, a marcata anisotropia planare, con intercalati livelli di marmi, quarziti verdastre e argilloscisti.

Le rocce ofiolitiche inglobate all'interno dell'Unità del Frido sono costituite essenzialmente da corpi lentiformi di peridotiti cataclastiche serpentizzate con colorazione variabile del verde al nero, e da corpi di metabasiti affioranti in scaglie tettoniche talora associate all'originaria copertura sedimentaria.

Nell'area di studio si rinvencono anche rocce cristalline di origine continentale, rappresentate da gneiss granatiferi, gneiss albitici, gneiss anfibolici e anfiboliti, in contatto tettonico sugli argilloscisti (Vezzani, 1968b; Ogniben, 1969; Amodio Morelli et al., 1976; Lanzafame et al., 1979a; Lanzafame et al., 1979b; Spadea, 1976; Spadea, 1982; Monaco et al., 1991; Critelli e Monaco, 1993; Monaco, 1993; Monaco et al., 1995).



Fig. 2 - Serpentiniti a Fosso Arcangelo (San Severino Lucano).

Tutti i litotipi ultramafici e cristallini sopra descritti rappresentano, come abbondantemente indicato in letteratura scientifica, potenziali serbatoi naturali di elementi tossici e cancerogeni. In particolare, l'alterazione superficiale a carico di alcuni minerali che costituiscono tali rocce (cromite, magnetite, pirosseno, granato) può favorire il rilascio in forma ionica alle soluzioni circolanti di elevate quantità di cromo e nickel (Fendorf, 1995; Fantoni et al., 2002; Giammetta et al., 2004; Massoura et al., 2006; Oze et al., 2007). Tali elementi possono diventare molto pericolosi per la salute umana quando vengono assunti in

elevate quantità e in maniera continuata, per via diretta, per ingestione, o indiretta, attraverso la catena alimentare (Dall’Aglia, 2004; De Vivo et al., 2004; Komatina, 2004).

Nell’area di studio affiorano, inoltre, conglomerati poligenici, generalmente ben cementati, riconducibili ai depositi plio-pleistocenici del Bacino di Sant’Arcangelo (Conglomerati di Castronuovo). Essi poggiano in *unconformity* sui terreni liguridi sopra descritti e sui depositi silicoclastici e calciclastici tortoniani della Formazione di Perosa, costituiti prevalentemente da marne argillose, arenarie e calcareniti (Vezzani, 1966; Cavalcante et al. 2009).



Fig. 3 - Parete conglomeratica a Serra Altosano.

CARATTERIZZAZIONE DELLA MATRICE SOLIDA

Campionamento

Sull'intera area di studio sono stati prelevati campioni rappresentativi delle diverse litologie d'interesse, per un totale di n. 70 testimoni solidi. L'ubicazione dei diversi campioni è riportata nelle mappe n. 1-2-3-4-5-6-7-8 in allegato.

Sui campioni prelevati, così come previsto da progetto, sono state effettuate n. 55 analisi chimiche e mineralogiche, n. 20 analisi petrografiche su campioni di rocce lapidee e n. 20 osservazioni stereoscopiche su altrettanti campioni di suolo e serpentiniti.

Partendo da conoscenze geologiche di dettaglio, derivanti sia dal rilevamento geologico e idrogeologico condotto *in situ* che dalla consultazione di studi e ricerche pregresse, è stato possibile pianificare un campionamento mirato, finalizzato ad ottenere campioni rappresentativi di tutte le litologie affioranti nella zona di studio ma, al tempo stesso, focalizzato prevalentemente sulle aree interessate dalla presenza di quei litotipi che rivestono maggiore importanza dal punto di vista del rischio geochimico (serpentiniti, metabasiti, gneiss a granato, conglomerati).

Campioni di serpentiniti e metabasiti sono stati prelevati a San Severino Lucano e a Tempa Cristi, sul Monte Pelato, a Timpa di Pietrasasso e Timpa delle Murge, nei pressi di Masseria Rusciano (Terranova del Pollino) e in località Petrosa di San Costantino Albanese. A Timpa delle Murge e in località Acquafredda sono stati prelevati alcuni campioni di basalto.

Gli gneiss sono stati campionati in località Bosco Magnano (San Severino Lucano) e a Manca di Sopra (Episcopia), mentre campioni rappresentativi dei conglomerati del Bacino di S. Arcangelo sono stati prelevati lungo il fosso Acquabona, nei pressi dell'omonima sorgente, in località Giardini di Noepoli, a San Costantino Albanese e nei pressi di Episcopia, Francavilla in Sinni e Agromonte.

Infine, sono stati campionati calcescisti in località Falascoso (San Severino Lucano), argilloscisti a San Severino Lucano e Manca di Basso (Episcopia), Crete Nere a Piano della Battaglia (San Costantino Albanese) e depositi riconducibili alla Formazione del Saraceno a Timpone Balsamano (Terranova del Pollino).



Fig. 4 – Suoli metabasitici tra Castelluccio Superiore e Agromonte.



Fig. 5 – Affioramento di conglomerati pleistocenici nei pressi di Francavilla in Sinni.



Fig. 6 – Gneiss alterati nella Valle del Frido, nei pressi di Timpa Rotalupo.

Pretrattamenti fisici

Tutti i campioni sono stati sottoposti ad una serie di pretrattamenti fisico-meccanici necessari per le successive analisi di laboratorio (Cavalcante & Belviso, 2005).

Essendo i terreni caratterizzati sempre da un certo grado di umidità, prima di qualunque altra operazione si è reso necessario l'essiccamento dei campioni, per alcuni giorni, a basse temperature (30°C), sotto cappa e in stufa.

Successivamente, si è passati alla quartatura, procedura utile per ottenere una o più aliquote rappresentative del campione di partenza; tale operazione consiste nel suddividere una certa quantità di campione, preventivamente disgregato, in quattro parti, e di raccogliere i settori opposti a due a due; l'operazione è stata ripetuta più volte, fino ottenere il quantitativo voluto di campione quartato.



Fig. 7 – Operazioni di quartatura

Data la necessità di caratterizzare dal punto di vista mineralogico non soltanto il campione tal quale ma anche la frazione argillosa, il passaggio successivo alla quartatura è consistito nella separazione granulometrica della frazione minore di 2 μm .

In tale frazione si concentrano, infatti, buona parte dei minerali argillosi, che svolgono un ruolo di primaria importanza nei processi di mobilizzazione dei diversi elementi chimici, in virtù di alcune loro caratteristiche peculiari, quali l'elevata superficie specifica, la capacità di scambio ionico e i processi di adsorbimento e assorbimento.

La separazione della frazione < 2 μm è stata effettuata per sedimentazione frazionata, tecnica granulometrica che sfrutta la velocità di caduta di un corpo all'interno di un fluido, regolata dalla legge di Stokes:

$$V = g(ps - pl)D^2/18 \quad (1)$$

Esprimendo la velocità di caduta in termini di altezza h e tempo t , la legge di cui sopra può essere espressa anche nella seguente forma:

$$t = 18 h/g(s- l)D^2 \quad (2)$$

dove t = tempo che impiega una particella per depositarsi sul fondo della sospensione di altezza h ;

g = accelerazione di gravità;

s = densità della particella;

l = densità del liquido;

D = diametro della particella;

η = viscosità del liquido ad una data temperatura.

Sono stati prelevati 30 g di campione quartato ed è stata prelevata una sospensione disperdendo tale materiale in 400 cc di acqua distillata. La sospensione è stata lasciata in agitazione, per mezzo di appositi agitatori meccanici, per circa 10 ore, ed è stata poi fatta passare attraverso una pila di setacci con aperture pari a 250 μm , 125 μm e 63 μm , utilizzando la tecnica della setacciatura in umido (Summa, 2000).

Il passante al setaccio dei 63 μm è stato rimesso in agitazione per circa 30 minuti e posto in un becker da 1.5 litri con acqua distillata, in modo da ottenere una sospensione di altezza pari a 10 cm. Quest'ultima è stata fatta agitare per un'intera notte e lasciata poi a riposo per un tempo di circa 8 ore, calcolato sulla base della (2) in funzione della frazione granulometrica che si intendeva separare ($< 2 \mu\text{m}$) e della temperatura della sospensione (da cui dipende la viscosità). Dopo aver recuperato una prima volta la sospensione per sifonamento, l'intera operazione è stata ripetuta più volte, fino a quando la sospensione al di sopra del deposito di fondo non risultava ben limpida.

Una volta effettuate queste operazioni, il campione recuperato è stato fatto essiccare sotto cappa, alla temperatura di circa 30°C, e il materiale rimasto sul fondo delle capsule è stato recuperato con l'ausilio di apposite spatoline.

Un'ulteriore passaggio è stato poi quello della polverizzazione del campione totale, che rappresenta un momento di cruciale importanza nell'ambito delle operazioni di pre-trattamento fisico-meccanico dei terreni da sottoporre ad analisi mineralogica (Brindley, 1980; Jenkins et al., 1986; Bish & Reynolds, 1989; Nakamura, 1989).

Nel caso specifico, è stato utilizzato un polverizzatore a pietre rotanti, dotato di una capsula di agata all'interno della quale si trovano un anello intermedio e un cilindro centrale sempre in pietra d'agata; entrambi gli elementi sono mobili, sicché quando il campione viene

posto all'interno della capsula e quest'ultima viene messa in agitazione, il campione stesso viene disgregato dal movimento relativo delle due pietre.

Caratterizzazione mineralogica

L'analisi mineralogica è stata eseguita utilizzando un diffrattometro per polveri Rigaku D/MAX-2200/PC, corredato con tubo di Cu, di monocromatore a cristallo curvo di grafite sul fascio secondario e detector a scintillazione.

La caratterizzazione ha interessato le polveri dei campioni "tal quale" e la frazione fine $< 2\mu\text{m}$, estratta per sedimentazione frazionata.

La separazione granulometrica è stata eseguita su tutti i campioni, ma alcuni di questi non hanno rilevato la presenza di una frazione fine tale da consentire l'analisi diffrattometrica.

I campioni "tal quale" sono stati caricati lateralmente in modo tale da ottenere polveri orientate casualmente (*random*). I campioni di polveri orientate sono stati preparati per sedimentazione di sospensione su supporto di vetro. Questo metodo consiste nel disperdere una certa quantità di campione in acqua distillata; la sospensione è trattenuta dal supporto attraverso la tensione superficiale. I campioni così preparati hanno poi subito trattamenti termici e chimici al fine di agevolare l'identificazione dei minerali argillosi: riscaldamento a $550\text{ }^\circ\text{C}$ per 1 ora (Moore e Reynolds, 1997) per distinguere la clorite dalla caolinite, solvatazione con glicole etilenico (Brandley, 1945) esponendo il campione ai vapori del reagente per 8 ore in stufa termostata a $60\text{ }^\circ\text{C}$, per la verifica della presenza della smectite.

Le analisi di polveri orientate sono state effettuate esclusivamente sulla frazione $< 2\text{ }\mu\text{m}$.

Le condizioni analitiche sono di seguito riportate:

- velocità di scansione: 3 sec/step;
- passo di campionamento: $0.02^\circ 2\theta$;
- tensione di accelerazione: 40 kV;
- intensità di corrente: 30 mA.
- intervallo angolare: $2 - 62^\circ 2\theta$ (polveri random); $2 - 32^\circ 2\theta$ (polveri orientate)

I profili diffrattometrici ottenuti, opportunamente elaborati con software specifici, hanno fornito informazioni qualitative sulla paragenesi mineralogica dei campioni studiati, riportate nelle tabelle 1 e 2 in allegato.

Zona A

CALCESCISTI ED ARGILLOSCISTI

Il campione rappresentativo dei calcescisti risulta costituito essenzialmente da calcite, quarzo e mica (specialmente muscovite) e, in quantità minore, da minerali accessori quali i feldspati, l'aragonite, la dolomite e la clorite.

I campioni di argilloscisto e di suolo derivante da roccia madre argilloscistosa hanno evidenziato una composizione mineralogica congruente, caratterizzata da elevate quantità di quarzo, calcite e minerali argillosi; minerali accessori sono i feldspati e l'aragonite (più abbondante nel suolo). L'analisi mineralogica eseguita sulla frazione < 2 μ ha consentito di identificare che tra i minerali argillosi prevale la clorite (anche come interstratificato con smectite) e le miche.

MATRICE CONGLOMERATICA E BRECCIE

Nell'area oggetto di studio è stata campionata la matrice conglomeratica (A1-A3-A4-A9), affiorante in diverse località, ed i suoli corrispondenti (A2-A5-A8).

La paragenesi mineralogica è comunemente costituita da quarzo, calcite, plagioclasio e minerali argillosi. Clorite, mica e caolinite sono i minerali argillosi più diffusi, con la presenza anche di minerali espandibili (smectite).

In alcuni di questi campioni (A1-A2-A3-A4) sono stati rinvenuti anche minerali asbestiformi (in particolare serpentino). Nel campione A1 e, in misura minore, nel campione A2, sono, inoltre, presenti anfiboli, probabilmente actinolite.

I due campioni rappresentativi delle breccie presentano abbondante calcite e dolomite, con minerali accessori costituiti da ossidi di ferro. Un campione presenta, inoltre, piccole quantità di quarzo e minerali argillosi, quali clorite, mica e caolinite.

GNEISS

La paragenesi mineralogica è comunemente costituita da quarzo, plagioclasio, mica, clorite. Il campione A24 è quello con minor contenuto in plagioclasio.

La presenza di granato non è riconoscibile nei diffrattogrammi in quanto, come evidenziato dall'analisi petrografica in microscopia ottica, tale fase risulta fortemente alterata in clorite.

In un campione sono presenti anche anfiboli, probabilmente actinolite.

METABASITI

I minerali che costituiscono la tipica associazione magmatica primaria delle metabasiti sono plagioclasio, pirosseni, quarzo e ossidi di ferro; sono anche presenti clorite, anfibolo, miche e caolinite.

SERPENTINITI

I numerosi campioni di serpentiniti mostrano un'associazione mineralogica data prevalentemente da serpentino, con ossidi di ferro e pirosseno in quantità variabili.

Zona B

MATRICE CONGLOMERATICA

Nell'area oggetto di studio sono stati presi campioni dell'unità conglomeratica (B9-B10-B11-B16), affiorante in diverse località, e dei suoli corrispondenti (B17a).

La paragenesi mineralogica è comunemente costituita da quarzo, calcite, plagioclasio e minerali argillosi come mica, caolinite e clorite, non presente in tutti i campioni.

La calcite risulta assente nel campione di suolo.

METABASITI

I minerali che costituiscono la tipica associazione magmatica primaria delle metabasiti sono plagioclasio, pirosseni, quarzo e ossidi di ferro; sono anche presenti clorite, anfibolo, miche e caolinite. Quarzo e plagioclasio sono presenti in quantità fortemente variabile. Un campione è composto interamente da clorite, ossidi di ferro e piccole quantità di calcite.

SERPENTINITI

Nelle serpentiniti l'associazione mineralogica è data in maniera predominante da serpentino, con ossidi di ferro, pirosseni e clorite (quest'ultima presumibilmente in sostituzione del pirosseno). In alcuni campioni sono riconoscibili anche tracce di calcite.

ALTRI LITOTIPI

I campioni rappresentativi della formazione delle Crete nere mostrano una paragenesi mineralogica costituita da quarzo, plagioclasio e minerali argillosi quali clorite e mica.

I basalti sono costituiti in prevalenza da plagioclasio, quarzo, illite, clorite e caolinite, i due campioni di metabasalto presentano plagioclasio, quarzo, muscovite, calcite e clorite, mentre il campione di anfibolite è interamente composto da anfiboli, pirosseni, plagioclasio, K-feldspato, quarzo e granato.

I campioni rappresentativi della formazione del Saraceno e della relativa copertura pedologica mostrano una composizione mineralogica data da quarzo, plagioclasio, calcite e minerali argillosi quali illite e clorite.

Il campione di calcescisto è formato da quarzo, calcite, feldspati ed aragonite.

Caratterizzazione petrografica.

Venti campioni prelevati nella zona B, rappresentativi dei principali litotipi ignei femici e metamorfici affioranti nella zona di studio, sono stati sottoposti a caratterizzazione petrografica mediante microscopia ottica su sezione sottile. Le litologie rappresentate sono i basalti, più meno interessati da debole metamorfismo di fondo oceanico (n. 6 campioni prelevati in località Acquafredda e Timpa delle Murge), le breccie metamorfiche (n. 2 campioni prelevati a Timpa delle Murge), le metabasiti (n. 4 campioni prelevati a Timpa di Pietrasasso e Petrosa di San Costantino), le anfiboliti (n. 2 campioni prelevati a Timpa di Pietrasasso), le serpentiniti (n. 4 campioni prelevati a Masseria Rusciano e Monte Pelato), e gli argilloscisti (n. 2 campioni prelevati in località Acquafredda).

Per 20 campioni della zona B (suolo e serpentiniti), è stata eseguita anche un'indagine analitica basata sull'osservazione al microscopio ottico fino a 100-200 ingrandimenti (stereomicroscopio), senza alcuna preparazione preliminare del campione. Questa analisi è risultata particolarmente utile per indagare le caratteristiche morfologiche superficiali dei campioni, per individuare la presenza di particolari minerali come quelli asbestiformi, che presentano un caratteristico abito fibroso.

E' una tecnica legata molto all'esperienza dell'analista e difficilmente si arriva ad avere una risposta sulla natura dei materiali costitutivi. Necessariamente deve quindi essere

affiancata da indagini strumentali più specifiche. Risulta, comunque, molto importante per elaborare e pianificare le ulteriori metodologie d'indagine da effettuarsi sul campione.

BASALTI

I basalti prelevati in località Acquafredda (campioni B20 e B21) presentano una caratteristica struttura di tipo *pillow lava*. Al microscopio ottico si caratterizzano per una struttura intersertale con pochi fenocristalli, costituiti prevalentemente da pirosseni relitti e magnetite. I plagioclasti risultano completamente trasformati, a vantaggio di una paragenesi mineralogica rappresentata prevalentemente da albite, muscovite e clorite. Si osservano anche vene di calcite, pumpellyte e, più raramente, aragonite.

A Timpa delle Murge sono stati prelevati campioni di basalto (B5a e B5b) che, in affioramento, presentano un colore verde petrolio con incrostazioni rossastre e un grado di fratturazione medio-alto. All'osservazione in sezione sottile presentano un'associazione mineralogica costituita da cristalli aciculari di plagioclasio geminati albite e da pirosseno di colore marroncino al solo polarizzatore. Si rileva, inoltre, la presenza di vescicole vetrose o riempite da clorite e di sottili vene prevalentemente quarzose e calcitiche.

I metabasalti di Timpa delle Murge mostrano in affioramento una colorazione che va dal verde chiaro al verde petrolio, con venature biancastre, incrostazioni giallo ocra e patine di alterazione di colore rossastro. Alla osservazione in sezione sottile presentano caratteristiche molto variabili da campione a campione. In particolare, nel campione B8 si osserva una massa di fondo costituita da feltro plagioclasico fibroso-raggiato scarsamente risolubile e cristalli relitti di pirosseno e olivina con pseudomorfo completa o quasi in clorite. Il tutto è tagliato da un sistema di vene e fratture molto sviluppato e riempito prevalentemente da quarzo e calcite. Il campione B7 presenta caratteristiche totalmente differenti, con struttura porfirica e associazione mineralogica dominata da cristalli aciculari di pirosseno e plagioclasio, fortemente alterati, e porfiroclasti delle medesime fasi mineralogiche totalmente sostituiti da clorite. Sottili vene di quarzo attraversano la roccia.



Fig. 8 – Campione B20

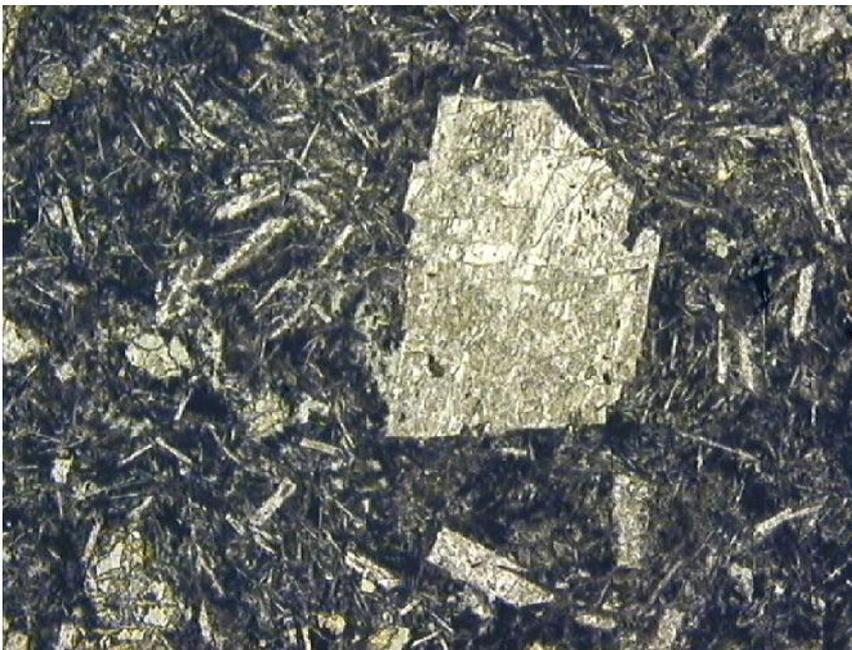


Fig. 9 – Campione B21



Fig. 10 – Campione B5a

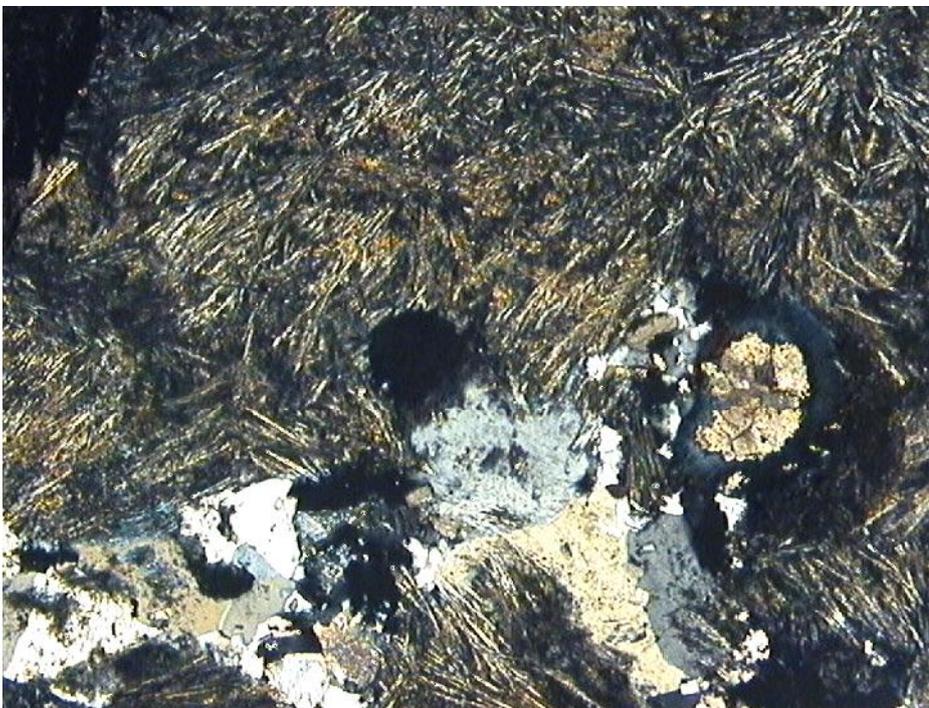


Fig. 11 – Campione B5b



Fig. 12 – Campione B7

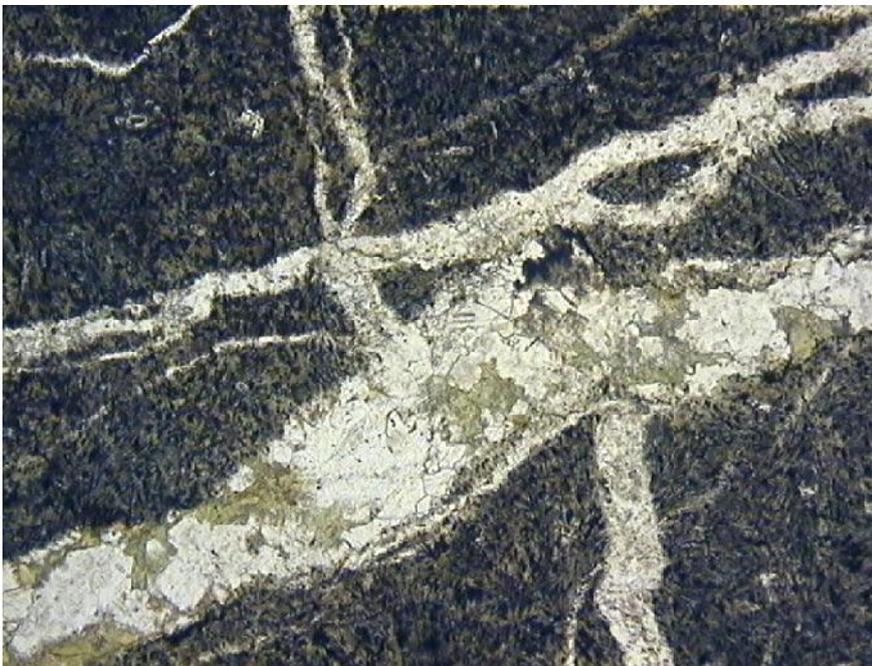


Fig. 13 – Campione B8

SERPENTINITI

Le serpentiniti di Monte Pelato (campioni B1a e B1b) presentano, in affioramento, un colore verde scuro o nero con incrostazioni brune e marroncine e un grado di fratturazione medio. All'osservazione in sezione sottile mostrano una blastesi completa di serpentino lamellare con struttura a maglie e segregazione di ossidi di ferro reticolari anche ben sviluppati. Nonostante il processo di serpentizzazione sia molto spinto, si osservano rari relitti di clinopirosseno.

Le serpentiniti prelevate nei pressi di Masseria Rusciano (campioni B4a e B4b), a sud-ovest di Timpa delle Murge, presentano in affioramento una caratteristica colorazione grigia o verde-scuro e un grado di fratturazione estremamente elevato. L'analisi petrografica in sezione sottile mette in luce un reticolo serpentinitico lamellare, con caratteristica struttura a chiazze, e granuli opachi scuri o bruno-rossastri di ossidi di ferro. Talora si osservano relitti mineralogici di spinello cromifero, una delle principali fonti di cromo associate alle rocce ultramafiche. A volte è possibile rilevare una debole foliazione, grazie alla iso-orientazione dei cristalli di bastite.

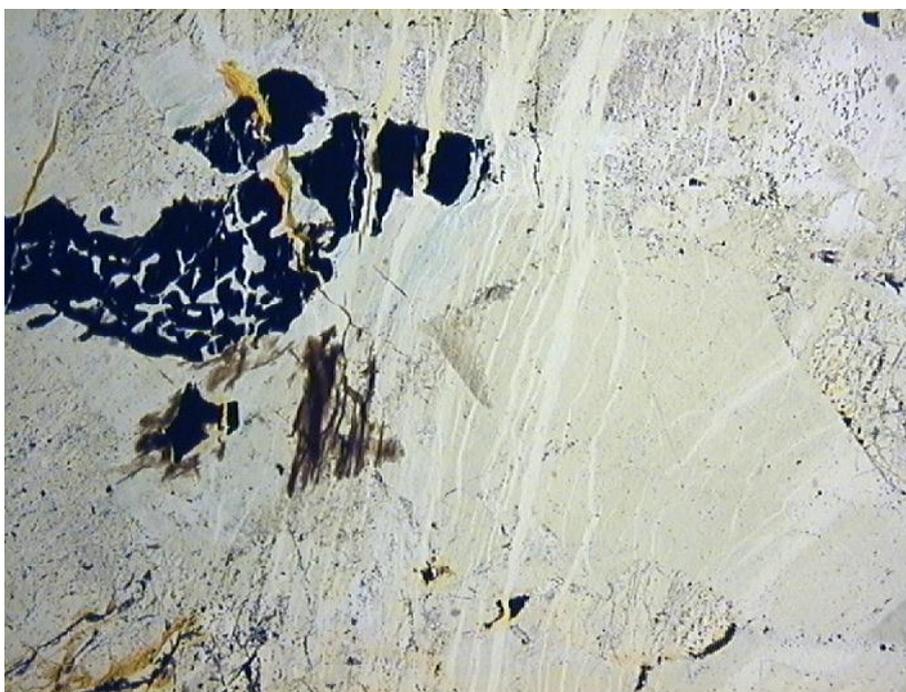


Fig. 14 – Campione B1a

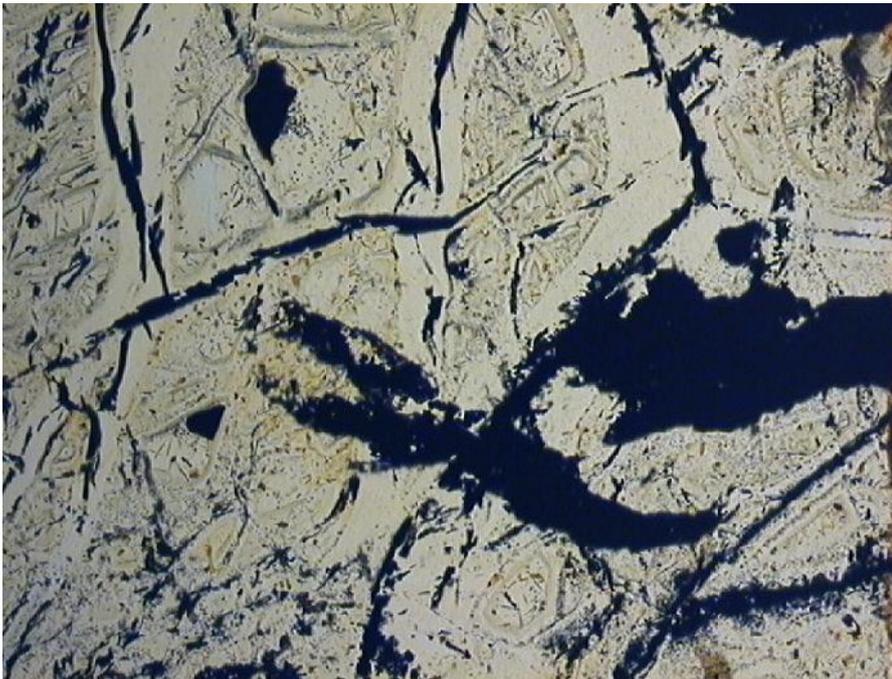


Fig. 15 – Campione B1b

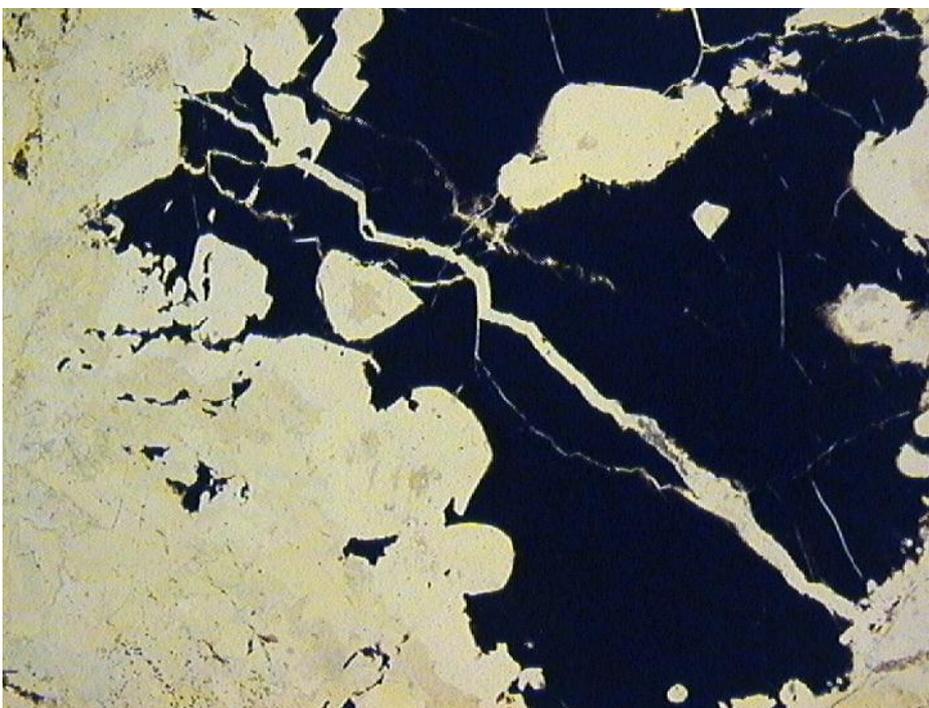


Fig. 16 – Campione B4a

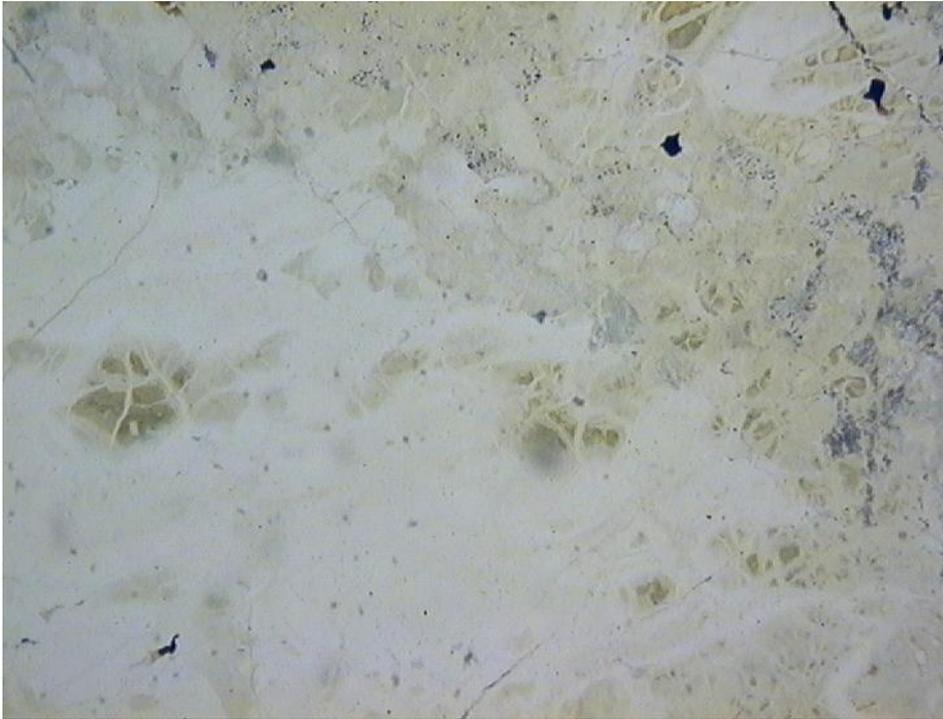


Fig. 17 – Campione B4b

METABASITI

Le metabasiti campionate a Timpa di Pietrasasso (campioni B2a e B2b) si presentano di colore variabile dal grigio scuro al verde petrolio e ricoperte spesso da una patina di alterazione di colore rossastro. Mostrano un intenso grado di fratturazione e, talora, la presenza di aggregati fibrosi. Dall'analisi petrografica in sezione sottile si rileva una paragenesi mineralogica costituita prevalentemente da un feltro di clorite, pumpellyte e anfiboli fibrosi incolori o verde chiaro (actinolite e tremolite), con una significativa granulazione titanifera.

Le metabasiti campionate nella zona di San Costantino Albanese (campioni B13 e B15) si presentano nella forma di rocce foliate di colore verdognolo prevalentemente a grana fine. Dall'analisi petrografica in sezione sottile si rileva una foliazione ondulata costituita da epidoto, clorite, actinolite e albite, e la presenza di cristalli relitti di pirosseno.

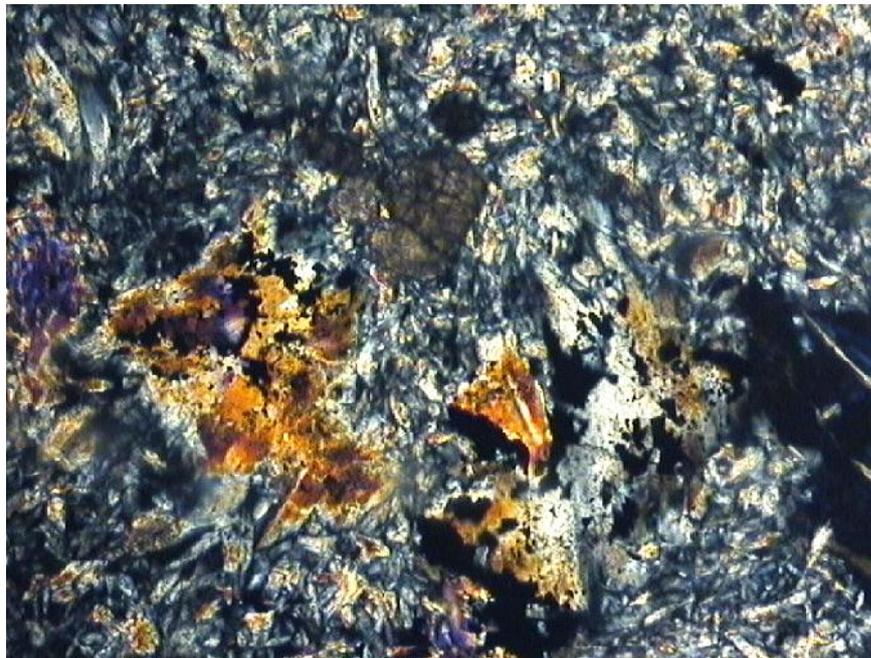


Fig. 18 – Campione B2a



Fig. 19 – Campione B2b

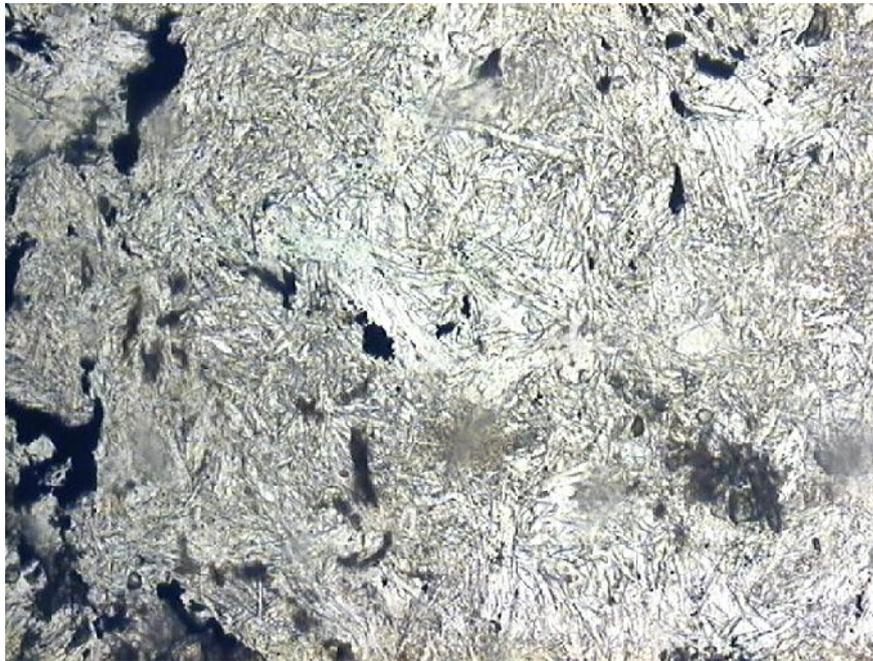


Fig. 20 – Campione B2b

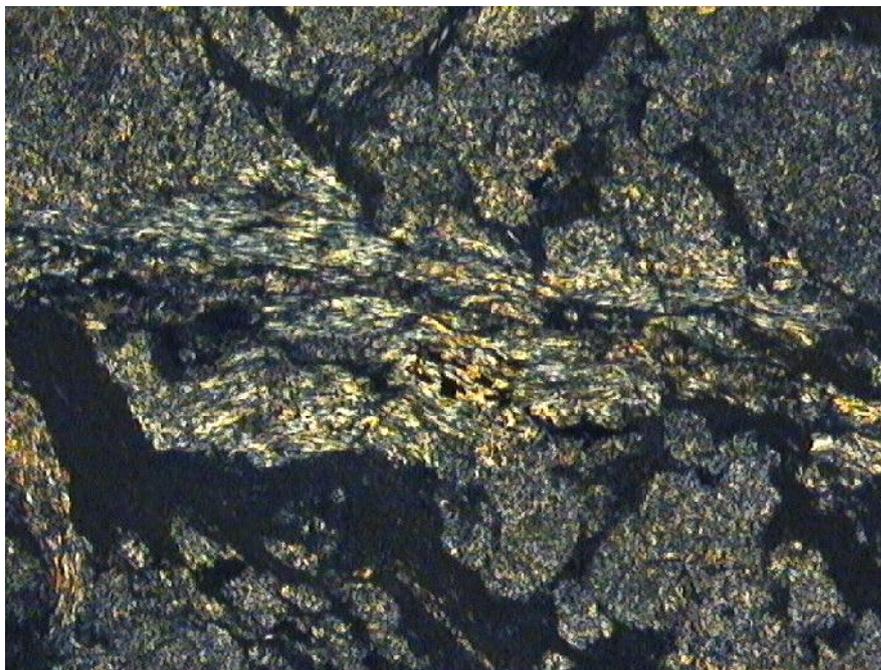


Fig. 21 - Campione B13

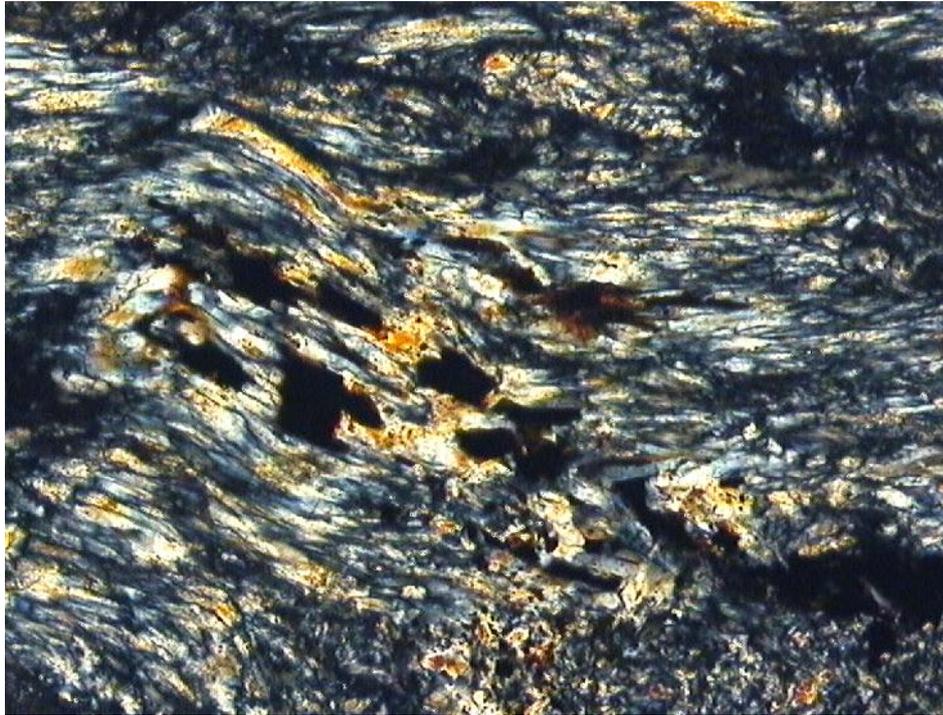


Fig. 22 - Campione B13



Fig. 23 - Campione B15



Fig, 24 - Campione B15

ANFIBOLITI

Le anfiboliti, campionate in località Pietrasasso, si presentano in affioramento fortemente fratturate e caratterizzate da una colorazione grigio-verdastra con patina di alterazione rossa o bruna. L'associazione mineralogica è data da quarzo, epidoto, anfibolo fibroso e minerali opachi.

Il pleocroismo da verde chiaro e giallo pallido consente di riconoscere l'actinolite quale anfibolo fibroso predominante. Gli epidoti si presentano spesso in cristalli ben sviluppati, mentre i minerali opachi si presentano prevalentemente in aggregati di cristalli di piccole dimensioni.

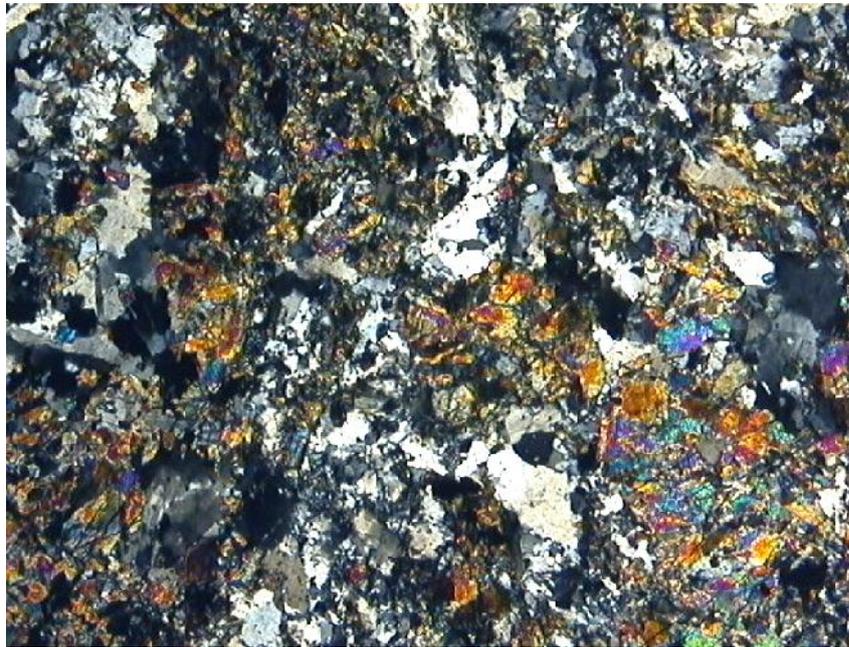


Fig. 25 - Campione B3a

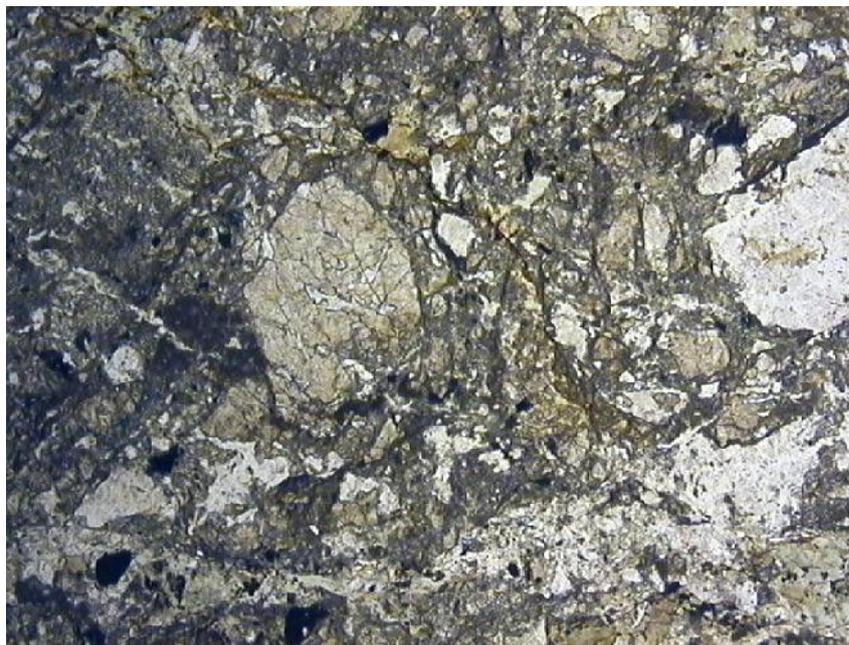


Fig. 26 - Campione B3b

BRECCE METAMORFICHE

Le breccie metamorfiche campionate in località Timpa delle Murge presentano in affioramento una struttura brecciata e una colorazione verdastra predominante, pur nascosta, talora, da incrostazioni bianco-rossastre di alterazione. La roccia presenta marcate variazioni granulometriche, ed è costituita prevalentemente da anfibolo fibroso (actinolite) e plagioclasio. Quest'ultimo si presenta sia variolitico che in porfiroclasti geminati albite fortemente alterati. Talora si osservano anche cristalli tabulari non alterati di composizione albitica. Le fratture sono generalmente riempite da una granulazione di epidoti a grana fine.

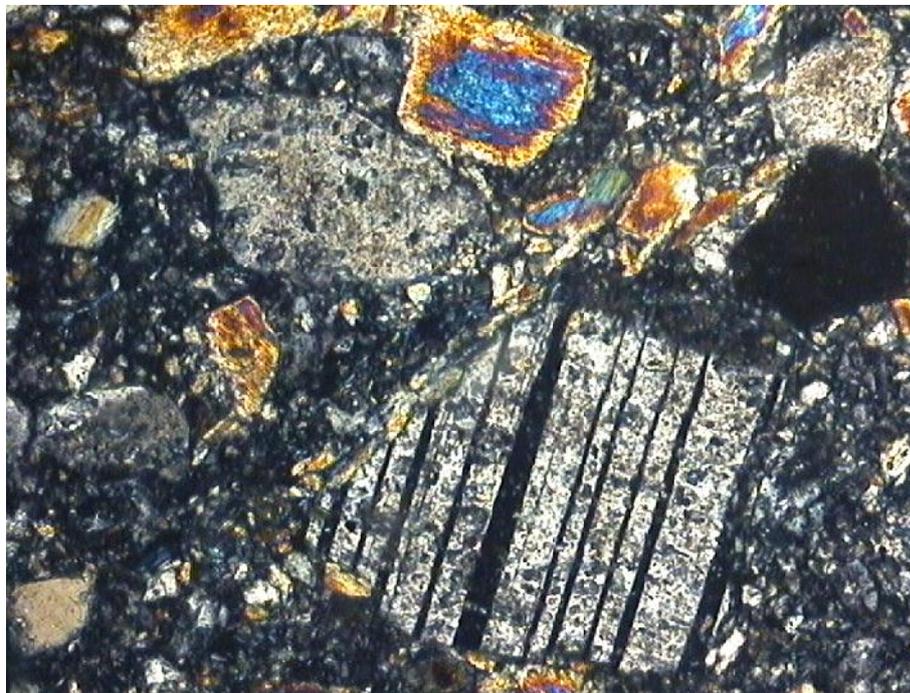


Fig. 27 - Campione B6a

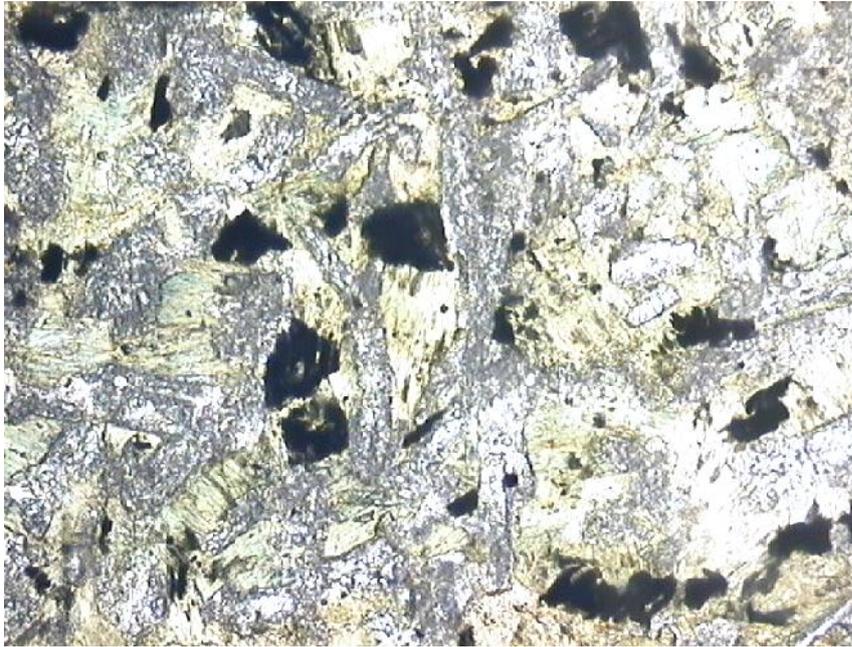


Fig. 28 - Campione B6b

ARGILLOSCISTI

Gli argilloscisti campionati in località Acquafredda (campioni B22a e B22b) sono costituiti da metapeliti grigie con intercalazioni carbonatiche centimetriche. Sono interessate da foliazione e clivaggio di crenulazione incipiente, conservando però ancora le caratteristiche primarie, fra cui le superfici di stratificazione. La paragenesi mineralogica è costituita prevalentemente da fillosilicati e quarzo, mentre i feldspati sono poco comuni; il clivaggio è associato all'orientazione preferenziale di letti o lenti di cristalli fillosilicatici e letti quarzosi a grana fine. Nei letti fillosilicatici è possibile riconoscere finissimi cristalli di mica e lamelle più sviluppate di clorite.

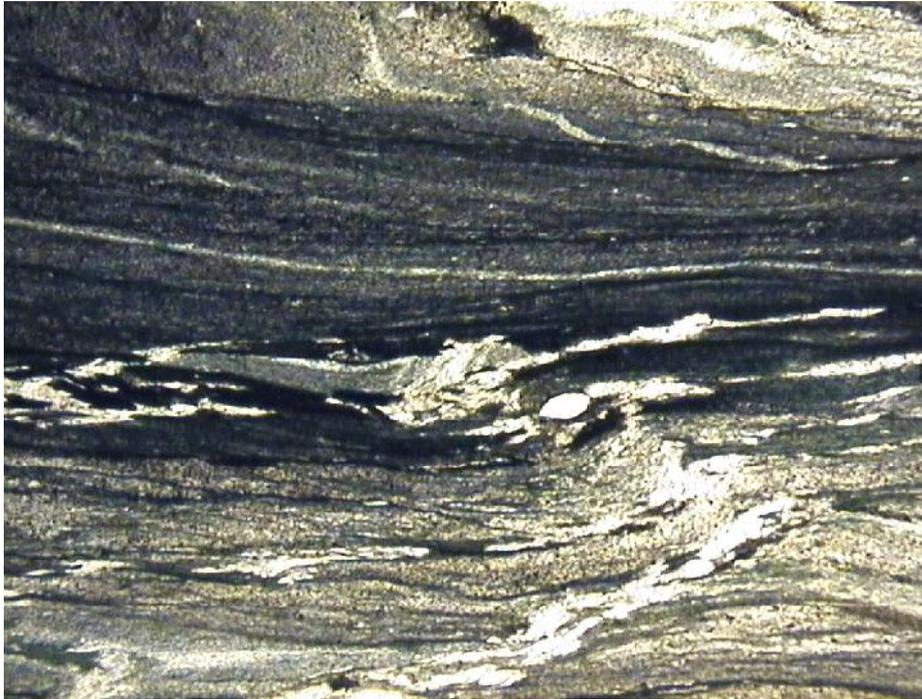


Fig. 29 – Campione B22a

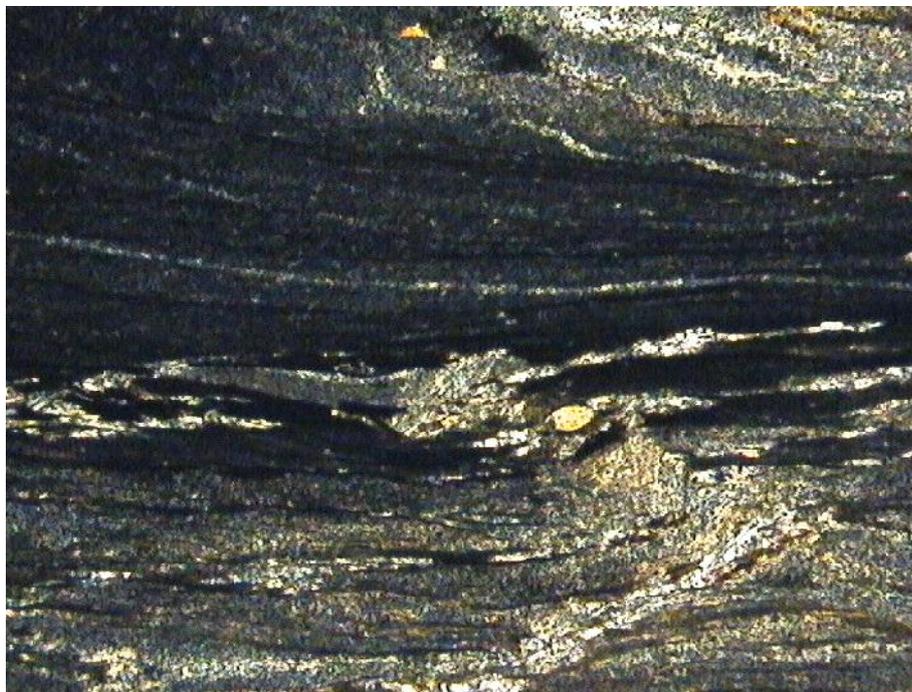


Fig. 30 – Campione B22a

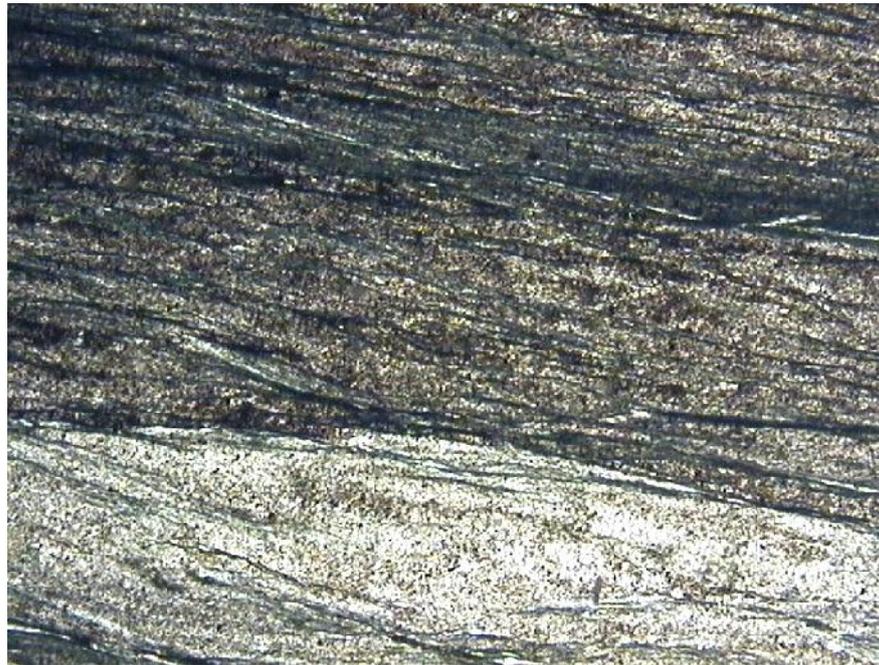


Fig. 31 – Campione B22a

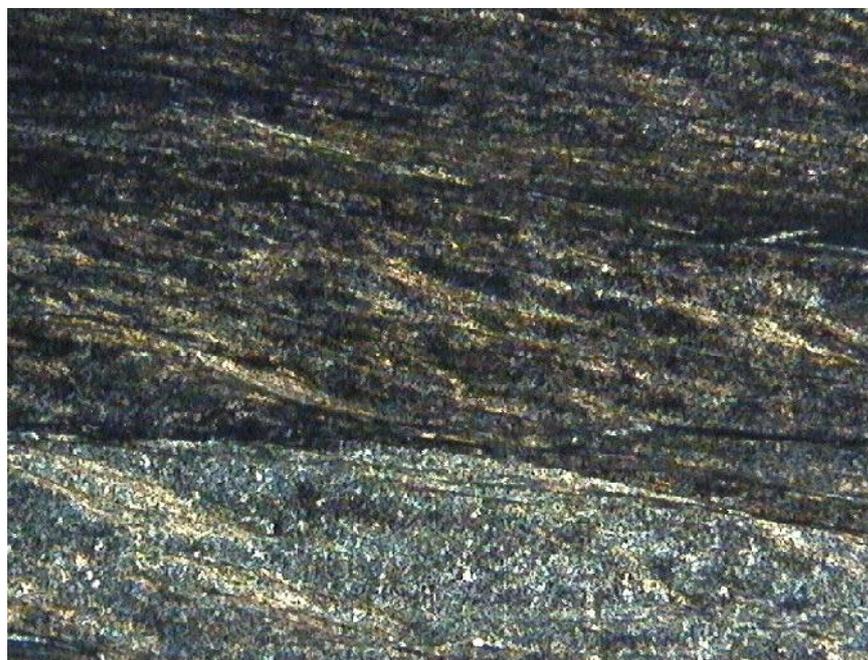


Fig. 32 – Campione B22a



Fig. 33 – Campione B22b

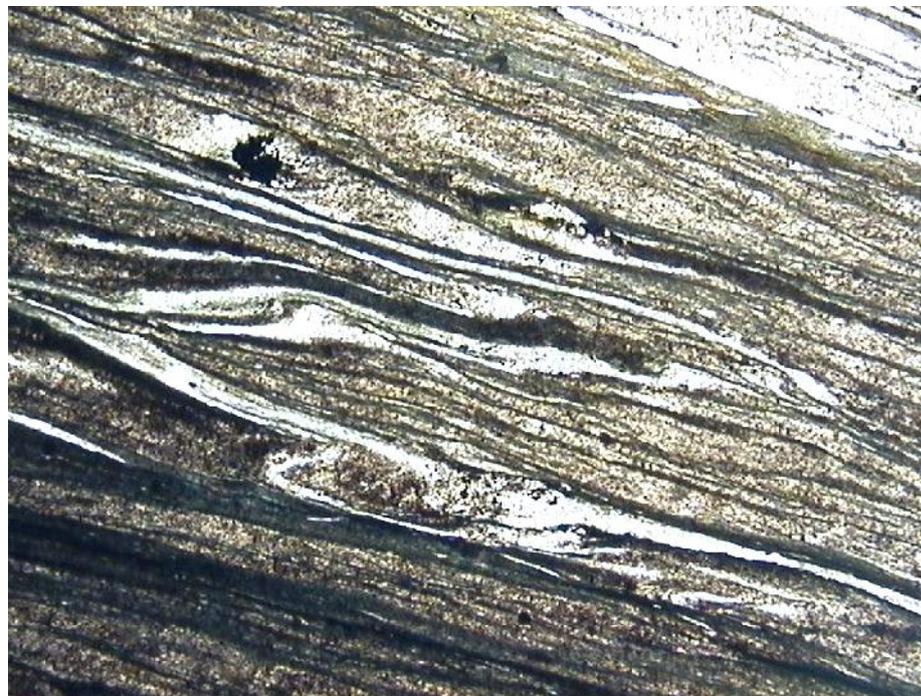


Fig. 34 – Campione B22b



Fig. 35 – Campione B22b

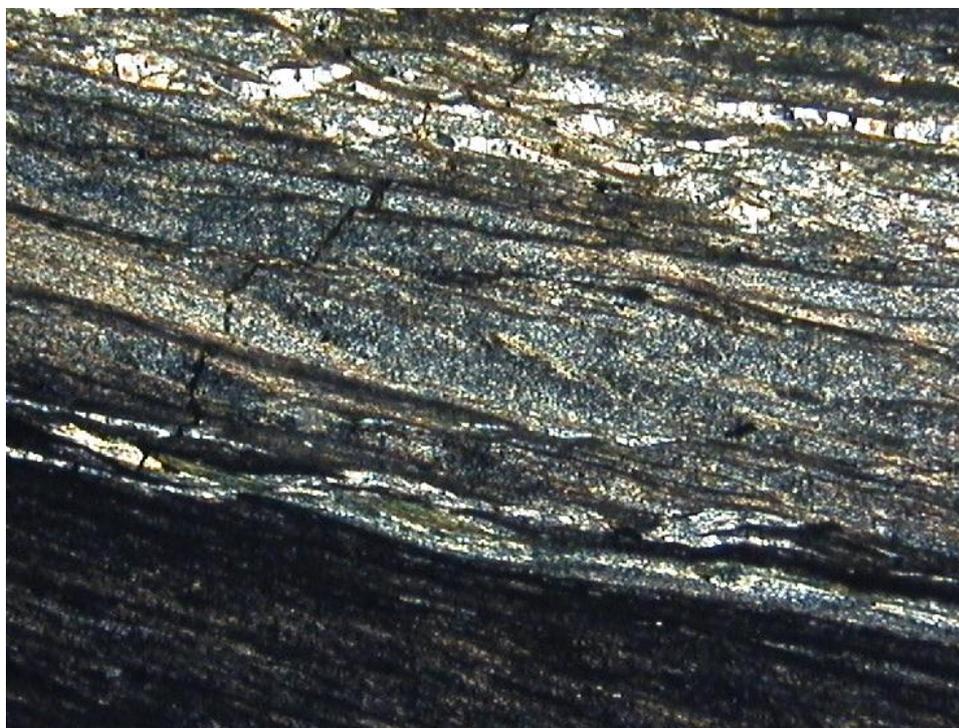


Fig. 36 – Campione B22b

GNEISS

Per la caratterizzazione petrografica degli gneiss si fa riferimento alle analisi condotte in occasione del precedente progetto MASPONE. La paragenesi mineralogica è comunemente costituita da granato, quarzo, plagioclasio, mica, clorite, epidoto, prehnite, zirconio, apatite, titanite.

Il granato si presenta, in genere, in porfiroblasti relitti fortemente alterati in clorite, la cui presenza piuttosto abbondante è anche legata ad una intensa alterazione della biotite, spesso tanto marcata da impedire il riconoscimento stesso dei cristalli.

Il plagioclasio si presenta quasi sempre molto torbido per un avanzato processo di sericitizzazione, il quarzo è presente in piccoli cristalli generalmente concentrati in porzioni leucocratiche di colorazione più chiara.

Caratterizzazione chimica

Le determinazioni analitiche su 55 campioni di roccia e suoli sono state ottenute utilizzando la Spettrometria di Massa accoppiata al Plasma Induttivo (ICP-MS), secondo le linee guida indicate nel metodo EPA (Environmental Protection Agency) 6020A 2007, che descrive l'applicazione su campioni d'acqua o campioni solidi sottoposti ad estrazione con acidi.

Questa tecnica consente analisi multielementari in traccia, non tutte ottenibili con le tecniche di assorbimento atomico. Lo strumento adoperato è il modello ELAN DRC-e Sciex-Perkin Elmer). Il campione viene nebulizzato e l'aerosol trasportato da un flusso di argon nel plasma della torcia. Gli ioni ottenuti sono introdotti nello spettrometro di massa e separati in base al diverso rapporto carica/massa. Le condizioni operative utilizzate sono le seguenti: potenza 1,4 kW, flusso di argon del plasma 15 L/min; gas ausiliario 1.5 L/min, gas al nebulizzatore tipo Scott 1.0 L/min.

Per eseguire le determinazioni sui campioni solidi è stato necessario portare il campione completamente in soluzione. La disgregazione totale dello stesso è stata ottenuta impiegando la procedura descritta nel metodo EPA 3052, che utilizza una miscela di acido nitrico, fluoridrico e perclorico, mentre per la mineralizzazione del campione è stato utilizzato un

mineralizzatore a microonde ETHOS SEL (Milestone), equipaggiato di unità di controllo della temperatura con sonda a termocoppia.

Il campione di suolo mineralizzato, opportunamente diluito con acqua ultrapura di tipo MilliQ, è stato nebulizzato nel plasma della torcia. Il bianco e le rette di calibrazione sono state allestite a partire dagli standard del commercio, diluiti con una miscela di acidi analoga a quella utilizzata per la disgregazione del campione sottoposta a tutte le manipolazioni utilizzate per i campioni.

Il silicio, a causa della estrema volatilità dei suoi composti con il fluoro, è stato determinato mineralizzando i suoli senza distillare l'acido fluoridrico e perclorico, mentre il cromo esavalente è stato estratto selettivamente dal campione utilizzando l'estrazione alcalina descritta nel metodo EPA 3060A.

I risultati analitici sono riportati nelle tabelle 3 e 4.

Le serpentiniti presentano concentrazioni anomale di cobalto, cromo e nickel, con valori medi pari, rispettivamente, a 88 mg/kg, 2158 mg/kg e 1978 mg/kg, superiori di uno o due ordini di grandezza rispetto alla composizione media della crosta continentale (25 mg/kg per il cobalto, 100 mg/kg per il cromo e 75 mg/kg per il nickel, secondo quanto riportato da Mason and Moore, 1982 e Levinson, 1974). Le concentrazioni rilevate sono compatibili con quanto indicato in letteratura scientifica da altri autori (es. Caillaud et al., 2009; Giammetta et al., 2004; Kelepertzis, 2013). Considerando il valore di 1000 mg/kg come limite di concentrazione tra elementi maggiori e in traccia, come proposto da Mitchell (1964), nelle serpentini cromo e nickel possono essere considerati come elementi maggiori, a conferma di una significativa anomalia naturale (Baize, 1997; Caillaud et al., 2009; Giammetta et al., 2004; Kelepertzis et al., 2013; Kierczak et al., 2007; Massoura et al., 2006; Quantin et al., 2002).

Le metabasiti presentano arricchimenti in cobalto, cromo e vanadio. Nelle metabasiti campionate nell'area di San Severino Lucano si rilevano anche concentrazioni più elevate di nickel.

Arricchimenti in cobalto, cromo, nickel e vanadio si rilevano nelle anfiboliti di Timpa di Pietrasasso e nei basalti di Timpa delle Murge. Gli gneiss presentano, generalmente, arricchimenti in cobalto, cromo e vanadio.

Gli *shales* riconducibili alla formazione delle Crete Nere e campionati in località Piano della Battaglia, a monte di San Costantino Albanese, presentano arricchimenti in cobalto e nickel rispetto sia alle concentrazioni medie della crosta continentale (rispettivamente 25 mg/kg e 75 mg/kg, da Mason and Moore, 1982) che a quelle degli *shales*, pari rispettivamente a 19 mg/kg e 68 mg/kg, secondo quanto indicato da Mason (1958) e da Turekian e Wedepohl (1961). Anche il vanadio è presente in quantità superiori ai 100 mg/kg.

Gli argilloscisti presentano concentrazioni di cobalto, nickel e vanadio mediamente più bassi rispetto alla Formazione delle Crete Nere, in linea o inferiori rispetto alla composizione media degli *shales* (Mason, 1958; Turekian e Wedepohl, 1961); un unico campione, prelevato presso San Severino Lucano, mostra un arricchimento significativo in cromo e una concentrazione di berillio superiore alla rispettiva CSC.

Le matrici conglomeratiche mostrano un chimismo fortemente variabile nelle diverse aree geografiche oggetto del presente studio, in funzione delle diverse fasi mineralogiche che le compongono. Le matrici campionate a Manca di Sopra e Serra Altosano presentano forti anomalie in cromo e nickel, seconde soltanto a quelle riscontrate nei litotipi serpentinitici; tali concentrazioni sono particolarmente elevate nelle matrici conglomeratiche di Manca di Sopra. Al contrario, le matrici conglomeratiche rappresentative della zona di Agromonte, Noepoli e San Costantino Albanese presentano concentrazioni in linea con quelle tipiche della crosta continentale.

In diversi casi, come si evince dai dati analitici riportati nelle tabelle 3 e 4, gli arricchimenti in metalli pesanti riscontrati nelle rocce e nei terreni studiati sono tali da determinare il superamento delle concentrazioni soglia di contaminazione (CSC) fissate dal D.Lgs. 152/2006 per i terreni dei siti a uso verde pubblico, privato e residenziale e/o per quelli dei siti ad uso commerciale e industriale.

Si osservano, inoltre, per i diversi litotipi studiati, frequenti superamenti delle concentrazioni soglia di contaminazione dello stagno, probabilmente di origine geogenica, situazione molto comune per i suoli italiani.

CARATTERIZZAZIONE DELLE ACQUE

Campionamento

Come previsto da progetto, è stato eseguito un monitoraggio delle acque sorgive, di durata biennale, per un totale di n. 142 campionamenti e relative analisi chimiche.

Relativamente alla zona A, sono state prese in considerazione le sorgenti che, in occasione del precedente progetto MASPONE, hanno mostrato alcune criticità in termini di concentrazioni di alcuni elementi tossici e/o cancerogeni, superiori o, comunque, prossimi alle concentrazioni di soglia di contaminazione. Nel dettaglio, le sorgenti monitorate sono state le seguenti:

- Fiumarella e Pitillo, nel comune di Castelluccio Superiore;
- Acqua Ficavozza, Curci, Tarantola Nuova e Tarantola Vecchia, nel comune di Episcopia;
- Fontana Altosano, nel comune di Francavilla in Sinni;
- Calcagno, nel comune di Latronico;
- Fontana Bosco Magnano, Fontana Giudea, Fontana Matarazzo, Fontana di Mezzo, Fontana Pagnottella e Fosso Arcangelo, nel comune di San Severino Lucano.

Rispetto al precedente progetto, è stata posta sotto attenzione un'ulteriore sorgente, la Miretta, le cui acque contribuiscono, con quelle di Tarantola Nuova, Tarantola Vecchia e Curci, al fabbisogno potabile di Episcopia e delle frazioni limitrofe.

L'ubicazione delle suddette sorgenti è riportata nelle mappe 9-10-11-12 in allegato.

Sulle sorgenti della zona A si è proceduto a otto campionamenti, nei mesi di Febbraio 2011, Giugno 2011, Settembre 2011, Gennaio 2012, Marzo 2012, Giugno 2012, Agosto 2012, Marzo 2013. I campionamenti sono stati programmati in maniera tale che fossero rappresentativi dei periodi di ricarica, piena idrogeologica, inizio esaurimento e magra idrogeologica. In entrambi gli anni di monitoraggio, i campionamenti autunnali sono stati posticipati al periodo invernale, a causa del persistere di condizioni meteorologiche piuttosto secche che hanno ritardato sensibilmente la fase di ricarica degli acquiferi.

Per quanto riguarda la zona B, le sorgenti e le fontane censite e campionate sono state le seguenti:

- Ciappa, Fosso e Acquabona nel comune di Noepoli;

- Acquafredda, Fonte del Lavatoio, Fonte San Nicola e Madonna della Stella nel comune di San Costantino Albanese;
- Acqua Tremola, nel comune di San Severino Lucano, esattamente sullo spartiacque tra Val Sarmento e Valle del Frido;
- Acquagentile, Catusa, Lago Fornace, Lavatoio, Lago Duglia, Masseria Rosciano e Pioppo nel comune di Terranova del Pollino.

I campioni relativi a Masseria Rusciano sono stati prelevati alcune decine di metri a valle della sorgente, a causa di difficoltà logistiche. Inoltre, in località Lago Duglia, oltre all'acqua della fontana, alimentata dall'omonima sorgente, sono state campionate anche le acque superficiali del Fosso Duglia.

Su tutte le sorgenti della zona B si è provveduto a due campionamenti, nei mesi di Giugno e Ottobre 2011, per avere dati analitici rappresentativi, rispettivamente, del periodo di massima ricarica e di esaurimento.

L'ubicazione di tutte le sorgenti e fontane campionate è riportata nelle mappe 13-14-15 in allegato.

Il campionamento delle acque è stato effettuato utilizzando bottigliette sterili in polietilene a doppio tappo, molto resistenti agli agenti chimici e alle variazioni di temperatura. Tali contenitori sono stati precedentemente sottoposti ad un'accurata procedura di lavaggi, usando, nell'ordine, acqua di rubinetto, acido nitrico al 3%, acqua deionizzata, acqua milliQ e, in campagna, la stessa acqua sorgiva, al fine di limitare il più possibile i rischi di contaminazione. Alcune aliquote di campione, destinate alla determinazione dei cationi e dei metalli pesanti, sono state acidificate con HNO_3 (1% v/v).

Le bottigliette utilizzate per il campionamento sono state riempite interamente fino all'orlo, evitando di lasciare uno spazio di testa, e custodite all'interno di contenitori refrigerati alla temperatura di 4°C durante il trasporto.

Sia per la zona A che per la zona B, contestualmente al campionamento, è stata eseguita la determinazione *in situ* dei principali parametri chimico-fisici (T, pH, C.E.), mediante strumentazione portatile (centralina multiparametrica Hach HQ 30 d). I risultati di tali misure sono riportate nelle tabelle 5a-5b-6 in allegato.

Le misure di portata, laddove possibile, sono state effettuate utilizzando contenitori graduati o misurando la velocità di flusso in un canale a pelo libero e moltiplicando per la

sezione del canale stesso. I valori ottenuti, riportati nelle tabelle 5b e 6, sono da considerarsi stime approssimative, utili tuttavia a fare una prima valutazione di massima circa il regime idrologico delle sorgenti monitorate.

Per quanto riguarda la zona A, la sorgente Pitillo è risultata completamente secca nei mesi di settembre 2011 e agosto 2012, il che ha impedito di effettuare il campionamento e le relative misure chimico-fisiche e di portata. La stessa sorgente è risultata irraggiungibile, a causa della copertura nevosa, nei mesi di gennaio 2012, marzo 2012 e marzo 2013. Inoltre, non sono state effettuate misure di portata a Bosco Magnano e sulle sorgenti Fiumarella I e Calcagno, a causa dell'impossibilità di determinarne i volumi idrici complessivi dell'opera di presa. Dal mese di settembre 2011 è stata messa sotto osservazione anche la sorgente Miretta, nel comune di Episcopia, inizialmente non inserita in elenco in quanto non segnalata.

Nella zona B la sorgente Acqua Tremola è risultata completamente asciutta in occasione della campagna di misure di ottobre 2011. In occasione della stessa campagna non è stato possibile, per problemi logistici, campionare le acque della sorgente Pioppo, per la quale il dato relativo alla magra idrogeologica è stato recuperato nel mese di ottobre 2012. Inoltre, a causa dell'impraticabilità della sede stradale di accesso, non è stato possibile raggiungere la sorgente Lago Fornace nella campagna di giugno 2011. Per difficoltà tecniche e logistiche, non è stato possibile effettuare misure di portata alle sorgenti Lago Duglia e Masseria Rusciano.

Per quanto riguarda la zona A, tutte le acque si presentano da neutre a debolmente alcaline, con valori di pH compresi tra 7.2 (Acqua Ficavozza, settembre 2011) e 8.5 (Fosso Arcangelo, gennaio 2012). Si tratta di acque fredde, con valori compresi tra gli 8.9°C della Fontana Altosano (gennaio 2012) e i 16.8°C della stessa sorgente (giugno 2011). Le forti oscillazioni termiche rilevate sulle acque di Fontana Altosano sono giustificabili alla luce di una circolazione idrica veloce e molto superficiale, all'interno di un acquifero di modeste dimensioni, cosa che trova riscontro anche nelle portate scarse e fortemente variabili (anche di un ordine di grandezza) tra il periodo di massima ricarica e quello di esaurimento.

I valori di conducibilità elettrica non hanno mostrato oscillazioni significative nel corso del periodo di osservazione, e risultano compresi tra i 202 $\mu\text{S}/\text{cm}$ della sorgente Acqua Ficavozza (marzo 2013) e i 713 $\mu\text{S}/\text{cm}$ di Fosso Arcangelo (giugno 2011).

Acqua Ficavozza è la sorgente che mantiene i valori più bassi di conducibilità elettrica durante tutto il periodo di osservazione, mentre le mineralizzazioni più elevate sono state rilevate sulle sorgenti Fontana Altosano e Fosso Arcangelo, alimentate rispettivamente da un acquifero conglomeratico poroso e da uno serpentinitico interessato da un elevato grado di fratturazione cataclastica. In entrambi i casi, quindi, si tratta di situazioni che favoriscono un più elevato tasso di interazione acqua-roccia e, quindi, il rilascio di maggiori quantità di sostanze in soluzione.

Per quanto riguarda le sorgenti della zona B, tutte le acque si presentano da neutre a debolmente alcaline, e mostrano tutte un aumento anche significativo della concentrazione idrogenionica in corrispondenza del campionamento autunnale. I valori di pH più bassi sono stati rilevati sulle sorgenti Ciappa, Fosso e San Nicola (~ 7.1) nel mese di ottobre, mentre quelli più alti sono stati misurati a giugno sul Lavatoio di Terranova (~ 8.5), alla sorgente Pioppo (~ 8.5), a Masseria Rusciano (~ 8.8) e sul Fosso Duglia (~ 9).

Tutte le acque sono fredde, con temperature variabili in un *range* compreso tra i 5.9°C di Fosso Duglia (giugno 2011) e i 16,3°C della sorgente Acquagentile (giugno 2011). La distribuzione delle temperature è fortemente influenzata dalla quota delle sorgenti, con le temperature più basse (< 10 °C) riscontrate mediamente sulle sorgenti a quota più alta (Lago Duglia, Acqua Tremola, Catusa, tutte ubicate a più di 1000 metri sul livello del mare).

Nel campionamento primaverile (giugno 2011) la conducibilità elettrica è compresa tra i 231 $\mu\text{S}/\text{cm}$ di Lago Duglia e i 756 $\mu\text{S}/\text{cm}$ della sorgente Pioppo, mentre in quello autunnale si osservano valori leggermente più alti per tutte le sorgenti, compresi tra i 287 $\mu\text{S}/\text{cm}$ di Masseria Rusciano e i 951 $\mu\text{S}/\text{cm}$ della sorgente Pioppo.

Caratterizzazione chimica

Le analisi chimiche sono state eseguite utilizzando la tecnica dell'ICP-MS (spettrometria di massa con plasma accoppiato induttivamente) per i cationi e i metalli pesanti, e la cromatografia ionica per gli anioni maggiori. Il dosaggio del cromo esavalente è stato effettuato sempre con l'ICP-MS, previa separazione mediante attacco con sostanze ossidanti.

I risultati analitici sono riportati nelle tabelle 7-8-9-10-11-12-13-14-15-16.

Tutte le sorgenti della zona A sono a facies dominante carbonatica, ma con sensibili differenze in termini di rapporto Mg/Ca. Le sorgenti Fosso Arcangelo, Fontana Giudea, Fontana di Mezzo, Fontana Matarazzo, Fontana Pagnottella, Acqua Ficavozza e Fontana Altosano presentano un rapporto Mg/Ca > 1 e sono tutte riconducibili ad acquiferi serpentinitici, ad eccezione di Fontana Altosano, che si trova alla base di un importante corpo conglomeratico la cui matrice è comunque caratterizzata, come messo in evidenza dalle analisi effettuate sui campioni prelevati *in situ*, dalla presenza di serpentino. In tutte le altre sorgenti lo ione calcio prevale sul magnesio, e le acque possono essere classificate come bicarbonato-calcico-magnesiache. Nel mese di giugno 2012 si osserva una migrazione delle acque sorgive della sorgente Fosso Arcangelo alla facies solfato-calcica.

Tutte le sorgenti della zona B sono a facies dominante carbonatica, e possono essere classificate come acque bicarbonato-calcico-magnesiache, con un rapporto Mg/Ca sempre inferiore all'unità. In alcuni casi sorgenti le concentrazioni di magnesio sono particolarmente basse (San Nicola, Catusa, Lago Duglia, Fosso Duglia, Acquagentile, Acqua Tremola). Si tratta di sorgenti alimentate da acque circolanti nei calcari di piattaforma del Massiccio del Pollino, ad eccezione della fonte San Nicola, il cui acquifero è rappresentato da conglomerati pleistocenici, e della fonte Catusa, alimentata da un acquifero metacalcareo. In tutti i casi, si tratta di litotipi in cui la componente calcica è decisamente predominante rispetto a quella magnesiaca.

La sorgente Pioppo presenta, in occasione di entrambi i campionamenti, un rapporto $SO_4/(CO_3+HCO_3)$ prossimo all'unità, che fa in modo che le acque si trovino esattamente a cavallo tra la facies bicarbonato-calcico-magnesiaca e quella solfato-calcica.

I risultati analitici e i diagrammi di Piper relativi alle diverse sorgenti sono riportati in allegato.

Sulle sorgenti della zona A le analisi eseguite hanno confermato le criticità riscontrate durante il precedente progetto MASPONE in termini di concentrazioni di cromo e nickel. Un quadro schematico riassuntivo di tali criticità è riportato in figura 40.

Il cromo totale rimane, durante tutto il periodo di monitoraggio, al di sotto della concentrazione soglia di contaminazione di 50 µg/L, fissata dal D.Lgs. 152/2006, ad eccezione della sorgente Fontana Altosano che presenta superamenti di tale soglia nei mesi di marzo 2012 e agosto 2012 (fig. 37). Su tutte le sorgenti il rapporto Cr(VI)/Cr tot è mediamente molto

elevato, prossimo all'unità, il che significa che buona parte del cromo in soluzione è presente nella sua forma esavalente, ovvero quella più tossica e cancerogena, per la quale il succitato decreto fissa una soglia decisamente più bassa, pari a soli 5 µg/l.

Tale soglia viene abbondantemente superata su tutte le sorgenti alimentate dall'acquifero serpentinitico di San Severino Lucano (Fosso Arcangelo, Fontana Pagnottella, Fontana Giudea, Fontana di Mezzo, Fontana Matarazzo). Valori molto elevati di Cr(VI), costantemente superiori alla concentrazione soglia di contaminazione, si osservano anche sulle sorgenti Curci e Fontana Altosano e sulla fontana Bosco Magnano; le prime due sono legate ad acquiferi totalmente o parzialmente conglomeratici, la terza a terreni gneissici e anfibolitici, con una probabile componente serpentinitica. Tenori di Cr(VI) superiori alla soglia di 5 µg/l (durante tutto il periodo di monitoraggio ad eccezione del mese di marzo 2012) si riscontrano anche sulla sorgente Acqua Ficavozza, probabilmente alimentata da acque circolanti, almeno in parte, in terreni serpentinitici. Sulle sorgenti Tarantola Nuova e Tarantola Vecchia, alimentate da acque circolanti in conglomerati e gneiss, si osservano superamenti del limite normativo soltanto in alcuni periodi dell'anno, tanto di piena quanto di magra idrogeologica. Anche la vicina sorgente Miretta presenta concentrazioni piuttosto elevate di Cr(VI), soltanto di poco inferiori alla soglia normativa (fig. 38).

Due sorgenti, Fontana Pagnottella e Fosso Arcangelo, benché soltanto in alcuni periodi dell'anno, presentano superamenti della concentrazione soglia di contaminazione del nickel, fissata dal D.Lgs. 152/2006 in 20 µg/L (fig. 39).

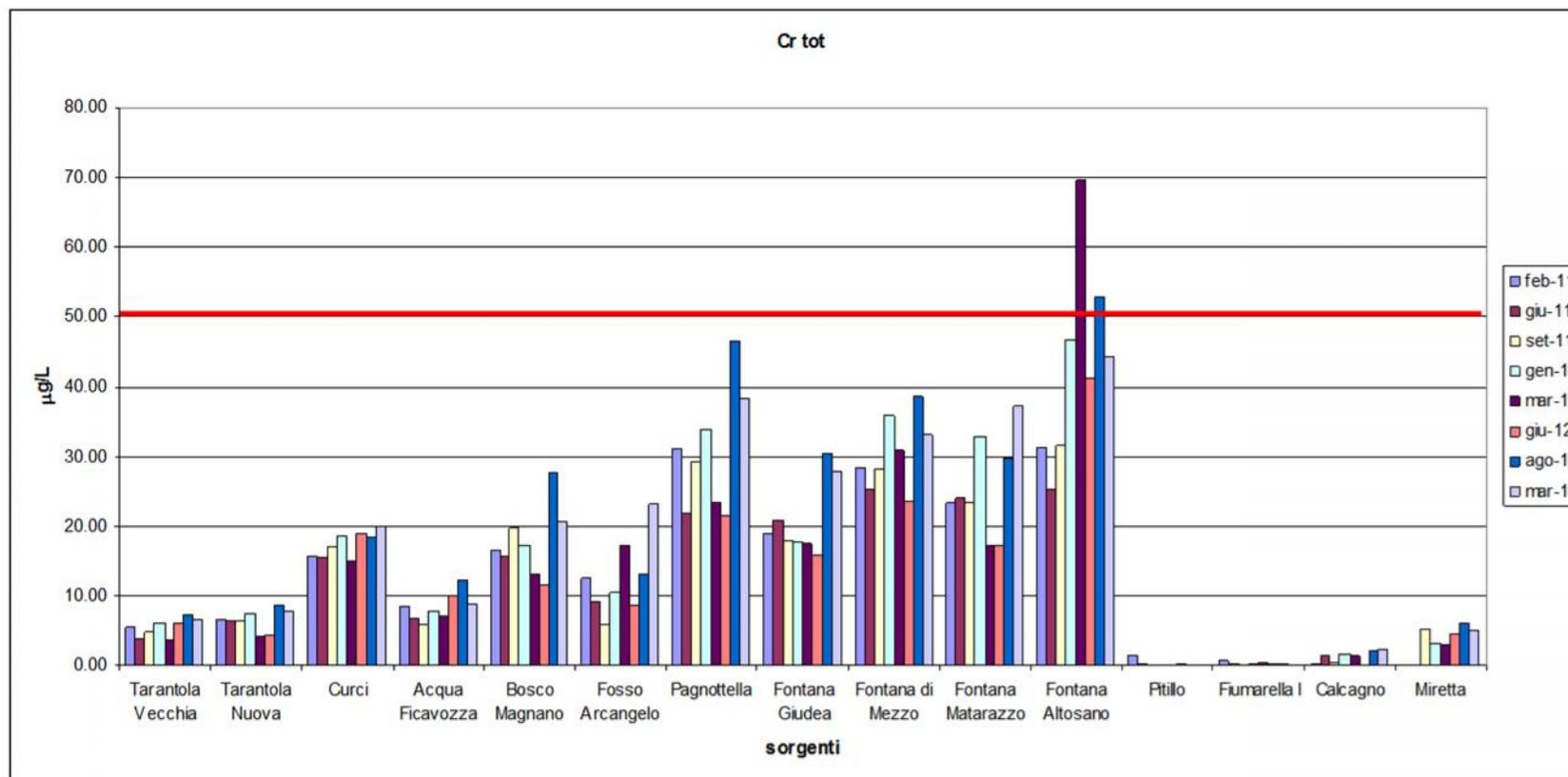


Fig. 37 – Istogramma rappresentativo delle concentrazioni di Cr tot per le sorgenti della zona A. In rosso il valore soglia fissato dal D.Lgs. 152/2006 (50 µg/L).

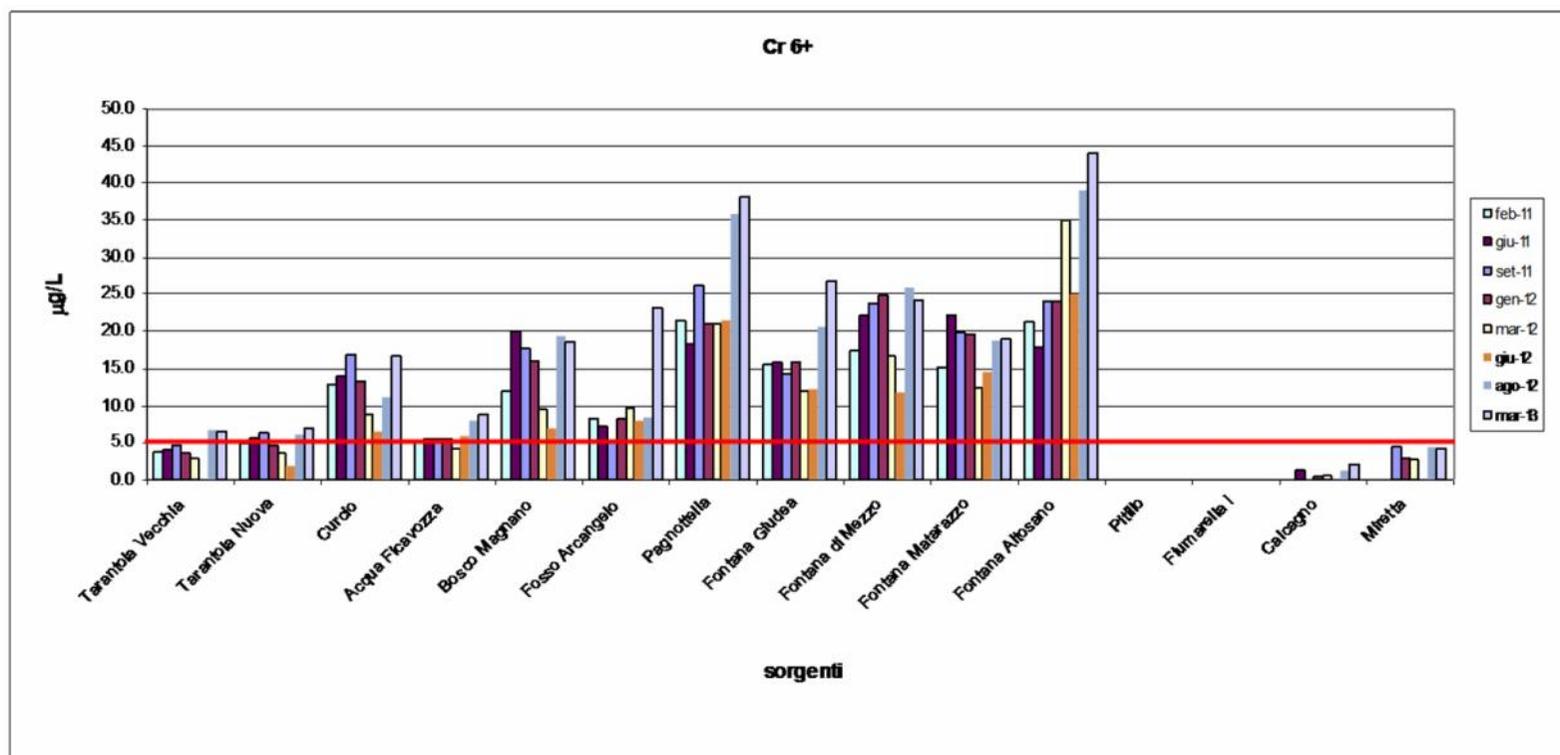


Fig. 38 – Istogramma rappresentativo delle concentrazioni di Cr^{6+} per le sorgenti della zona A. In rosso il valore soglia fissato dal D.Lgs. 152/2006 (5 µg/L).

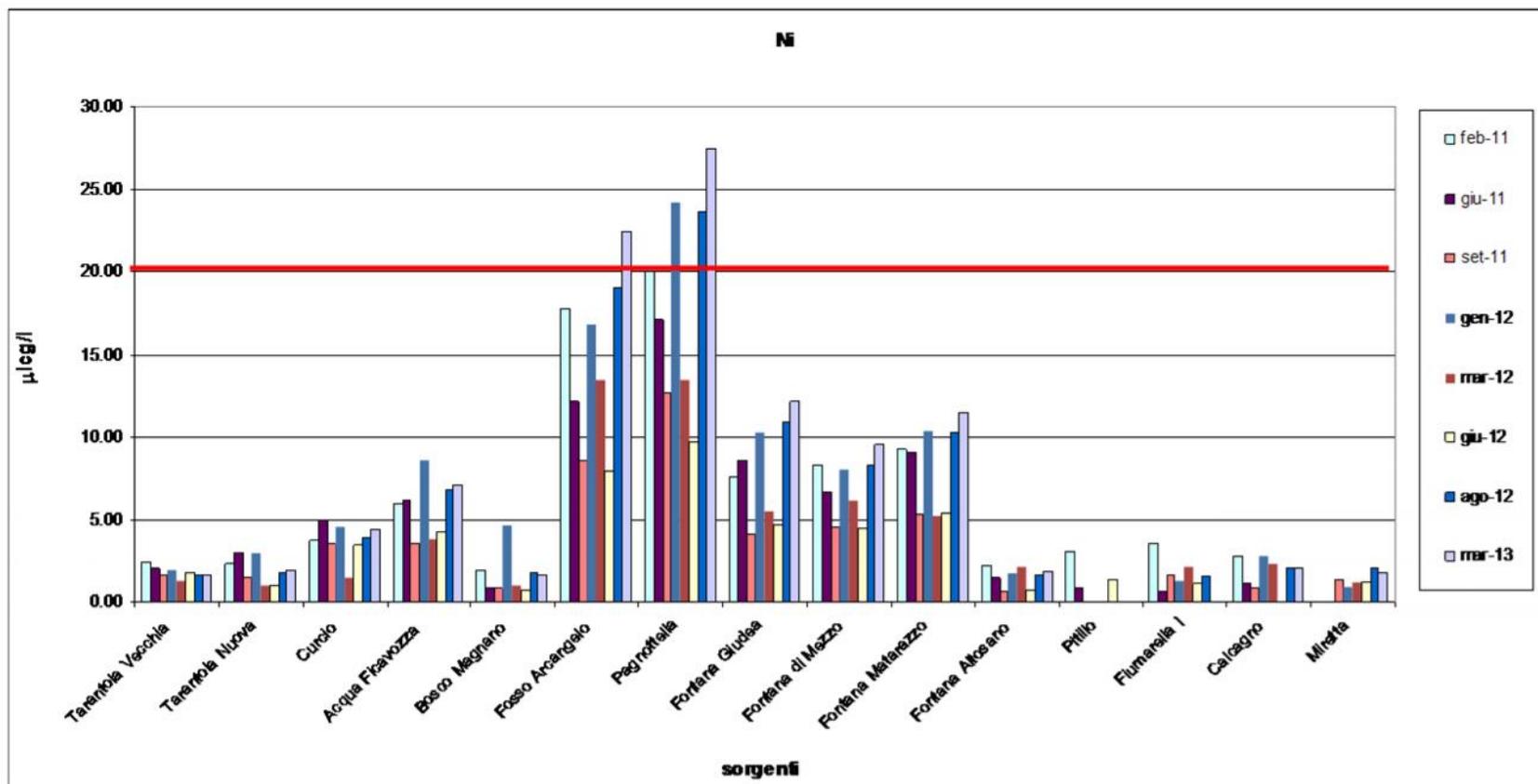


Fig. 39 – Istogramma rappresentativo delle concentrazioni di Ni per le sorgenti della zona A. In rosso il valore soglia fissato dal D.Lgs. 152/2006 (20 µg/L).

N.	Sorgente		Cr tot	Cr (VI)	Ni
1	Tarantola Vecchia	AQL	Green	Yellow	Green
2	Tarantola Nuova	AQL	Green	Yellow	Green
3	Curcio	AQL	Green	Red	Green
4	Acqua Ficavozza	L	Green	Yellow	Green
5	Bosco Magnano	F	Green	Red	Green
6	Fosso Arcangelo	F	Green	Red	Yellow
7	Pagnottella	F	Yellow	Red	Yellow
8	Fontana Giudea	F	Green	Red	Green
9	Fontana di Mezzo	F	Green	Red	Green
10	Fontana Matarazzo	F	Green	Red	Green
11	Fontana Altosano	F	Yellow	Red	Green
12	Pitillo	F	Green	Green	Green
13	Fiumarella I	AQL	Green	Green	Green
14	Calcagno	AQL	Green	Green	Green
15	Miretta	AQL	Green	Yellow	Green

LEGENDA



valori costantemente inferiori alla CSC



valori che in alcuni periodi dell'anno risultano molto prossimi alla CSC



valori che in alcuni periodi dell'anno superano la CSC



valori costantemente superiori alla CSC



Captata da Acquedotto Lucano



Fontana



Libera

CSC Cr tot = 50 micg/L D.Lgs. 152/2006

CSC Cr 6+ = 5 micg/L D.Lgs. 152/2006

CSC Ni = 20 micg/l D.Lgs. 152/2006

Fig. 40 - Schema riassuntivo delle criticità osservate sulle sorgenti della zona A.

Sulle sorgenti della zona B non sono state riscontrate le medesime criticità rilevate nella zona A in termini di concentrazioni elevate di cromo e nickel. Il cromo risulta pressoché assente su tutte le sorgenti, ad eccezione della Fonte del Lavatoio di San Costantino Albanese, dove è stato rilevato un tenore in Cr(VI) pari a 3.2 µg/L nel mese di giugno 2011 e a 1.9 µg/l ad ottobre 2011. In tutti gli altri casi il cromo esavalente è inferiore al limite di rilevabilità di 1 µg/L. Anche il nickel rimane, per tutte le sorgenti e per entrambi i campionamenti, abbondantemente al di sotto del valore soglia (CSC) di 20 µg/L.

Nel punto di prelievo presso Masseria Rusciano sono state rilevate, nella campagna di giugno 2011, concentrazioni molto elevate di Fe (230.5 µg/L) e Mn (54.3 µg/L), tali da superare le rispettive CSC di 200 µg/L e 50 µg/L (D.Lgs. 152/2006). In occasione del successivo campionamento di ottobre, tuttavia, tali concentrazioni sono tornate abbondantemente al di sotto delle soglie normative indicate. Va ricordato, inoltre, che tali valori si riferiscono ad un campionamento effettuato lungo il fosso, a causa della impossibilità di raggiungere la sorgente, il che non permette di escludere che le concentrazioni anomale osservate nel primo campionamento siano da addebitare a fenomeni di contaminazione presenti nel reticolo idrico superficiale.

La sorgente Pioppo, alimentata, almeno in parte, da acque circolanti in terreni riconducibili alla formazione delle Crete Nere, costituiti da argilliti intensamente fratturate intercalate a quarzareniti e strati calcarenitici e calcilutitici, si caratterizza per concentrazioni molto elevate di solfati che, in occasione del campionamento di ottobre 2012, si attestano sui 261 mg/L, superando la CSC di 250 mg/L, indicata dal D.Lgs. 152/2006. Una possibile spiegazione alle elevate concentrazioni dello ione solfato in queste acque potrebbe essere legata a processi ossidativi dello ione solfidrico, spesso presente in acque circolanti in depositi a grana fine ricchi in sostanza organica.

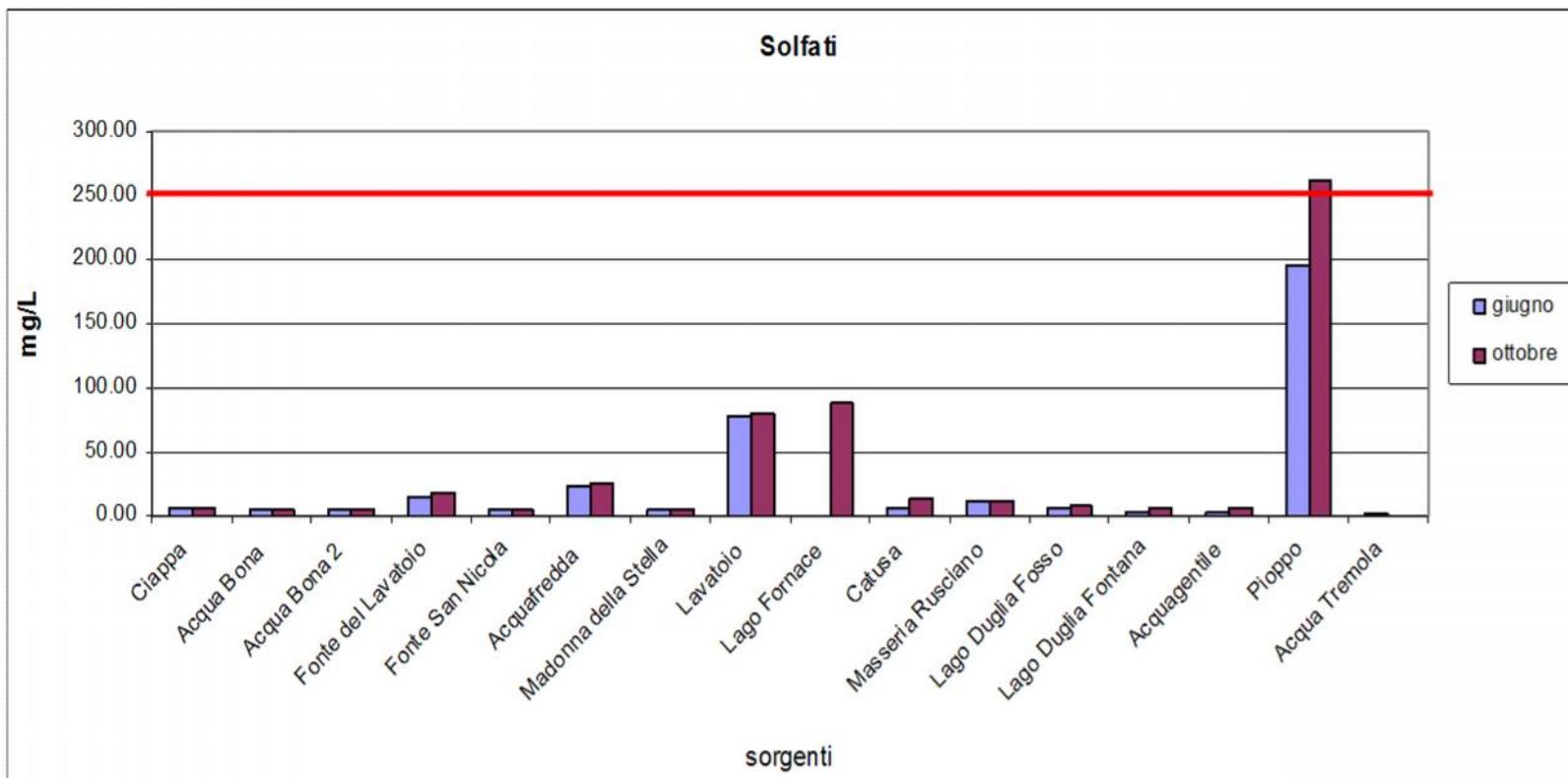


Fig. 41 – Istogramma rappresentativo delle concentrazioni di solfati per le sorgenti della zona B. In rosso il valore soglia fissato dal D.Lgs. 152/2006.

SPERIMENTAZIONE DI LABORATORIO

Predisposizione dei modelli sperimentali

Così come previsto da progetto, al fine di riprodurre le condizioni esistenti *in situ* in termini di interazione acqua-roccia e acqua-suolo, sono stati predisposti modelli di simulazione in laboratorio utilizzando i testimoni solidi campionati nell'area di studio. Una volta individuati otto differenti litotipi, ritenuti caratteristici dei sistemi acquiferi in cui circolano le acque sorgive della zona A, un'aliquota dei relativi campioni, già caratterizzati dal punto di vista chimico, è stata fatta interagire con tre differenti soluzioni, a pH iniziale 5, 7 e 8, al fine di simulare differenti possibili condizioni di acidità delle acque di infiltrazione e di circolazione sotterranea.

In particolare, per la predisposizione dei modelli sperimentali, sono stati utilizzati i seguenti litotipi:

- N.2 campioni di matrici conglomeratiche (prelevati in località Altosano, nei pressi dell'omonima sorgente, e a Manca di Sopra, nei pressi delle sorgenti Tarantola Nuova e Tarantola Vecchia). Campioni A1 e A3; modelli sperimentali C1 e C2.
- N.2 campioni di gneiss (prelevati a Manca di Sopra, nei pressi delle sorgenti Tarantola Nuova e Tarantola Vecchia, e a Bosco Magnano, in prossimità dell'omonima fontana). Campioni A19 e A24; modelli sperimentali G1 e G2.
- N.2 campioni di serpentiniti (prelevati a San Severino Lucano e Tempa Cristi). Campioni A13 e A16; modelli sperimentali S1 e S2.
- N.2 campioni di metabasite (prelevati nei pressi di San Severino Lucano e a Tempa Cristi). Campioni A12 e A18; modelli sperimentali M1 e M2.

Le soluzioni a differente pH sono state preparate partendo da acqua milliQ (leggermente acidula), e utilizzando acido acetico 0.1M (per la soluzione a pH 5) e idrossido di sodio 0.1M (per la soluzione neutra e quella basica), aggiunti in quantità tali da raggiungere i valori di pH desiderati.

Per ogni campione sono state predisposte tre vaschette, precedentemente sottoposte ad un'accurata procedura di lavaggi, usando, nell'ordine, acqua di rubinetto, acido nitrico al 3%,

acqua deionizzata, acqua milliQ. In ognuno dei contenitori è stata preparata un'aliquota di 100g di campione, opportunamente disgregato e/o frantumato, fino a raggiungere una granulometria compresa tra la sabbia grossolana e la ghiaia fine, che è stata fatta interagire con 300 cc di una soluzione a pH iniziale noto. In totale sono stati, quindi, predisposti n. 24 modelli sperimentali. Il campionamento delle acque è stato effettuato utilizzando bottigliette sterili in polietilene a doppio tappo, molto resistenti agli agenti chimici e alle variazioni di temperatura, anch'essi precedentemente sottoposti ad un'accurata procedura di lavaggi, secondo la sequenza standard già descritta. La sospensione è stata preventivamente filtrata. Il primo campionamento della soluzione di lisciviazione è stato effettuato dopo 24 ore dall'inizio della sperimentazione, il secondo dopo un mese e il terzo dopo sei mesi. Per favorire i processi di interazione tra matrice solida e acquosa, le sospensioni sono state periodicamente sottoposte ad agitazione meccanica.

Risultati

Il maggior rilascio di cromo in soluzione è stato riscontrato nel modello sperimentale C2, con quantitativi massimi pari a circa 300 µg/L di cromo totale in sei mesi di sperimentazione per la soluzione a pH iniziale pari a 7. Nelle stesse condizioni e nello stesso periodo di osservazione, il cromo esavalente rilasciato in soluzione risulta pari al 75-80 % del cromo totale. In condizioni iniziali debolmente alcaline e acide i quantitativi di cromo totale e cromo esavalente rilasciati in soluzione risultano inferiori, benché sempre maggiori di qualunque altro modello sperimentale. Il modello C2 è stato predisposto utilizzando la matrice conglomeratica campionata in località Altosano (campione A3), in prossimità dell'omonima fontana, che presenta forti criticità in termini di cromo totale ed esavalente nelle acque. Quanto osservato in laboratorio è quindi compatibile con tali criticità, e trova riscontro anche nella caratterizzazione chimico-mineralogica della matrice conglomeratica, che mostra forti arricchimenti in cromo e la presenza piuttosto abbondante di serpentino.

Nel modello sperimentale C1 la matrice conglomeratica prelevata in località Manca di Sopra (campione A1), nei pressi delle sorgenti Tarantola di Episcopio, rilascia quantitativi di cromo inferiori di due ordini di grandezza rispetto a quelli riscontrati per i conglomerati di Serra Altosano, arrivando a concentrazioni massime di 7 µg/L (Cr totale) e 4.5 µg/L (Cr esavalente),

senza grosse differenze rispetto al pH della soluzione di partenza. Anche questo dato è coerente con quanto osservato sulle sorgenti Tarantola che, pur essendo caratterizzate da concentrazioni elevate di cromo totale ed esavalente, non presentano il grado di criticità riscontrato per Fontana Altosano.

Anche nei modelli sperimentali S1 e S2, correlati alle serpentiniti campionate, rispettivamente, a San Severino Lucano (campione A13) e Tempa Cristi (campione A16), si osservano quantità significative di cromo totale ed esavalente rilasciate in soluzione, coerentemente con il chimismo tipico di tali litotipi, caratterizzati da concentrazioni di cromo superiori anche di diversi ordini di grandezza rispetto alle concentrazioni medie caratteristiche della crosta continentale superiore. In condizioni iniziali di soluzione acida il rilascio di cromo in soluzione in entrambi i modelli è sostanzialmente confrontabile, mentre per condizioni iniziali neutre o debolmente alcaline i quantitativi rilasciati sono decisamente maggiori nel modello S2. Il fatto che le sorgenti ubicate nella zona di Tempa Cristi, cui fa riferimento il modello S2, campionate nel corso del precedente progetto MASPONE, non abbiano presentato le medesime criticità riscontrate sulle sorgenti di San Severino Lucano, nonostante quanto osservato in laboratorio, può essere giustificato alla luce delle differenti dimensioni degli acquiferi, che comportano diversi tempi di residenza e circolazione delle acque di infiltrazione, e alla luce delle differenti caratteristiche di fratturazione e quindi di permeabilità secondaria degli stessi. L'acquifero serpentinitico di San Severino Lucano è, infatti, caratterizzato da una maggiore estensione, da un maggiore grado di fratturazione e da uno stile deformativo differente, che determina lo sviluppo di un sistema idrogeologico a circolazione dispersiva. Tutto ciò favorisce i processi di interazione acqua-roccia sia in termini di tempo che di superficie efficace di contatto tra le due matrici, condizionando, quindi, il chimismo delle relative acque sorgive.

Le metabasiti utilizzate nella sperimentazione, campionate nei pressi di San Severino Lucano (modello M1) e Tempa Cristi (modello M2), mostrano, in condizioni iniziali di pH neutro o debolmente alcalino, un rilascio di cromo in soluzione sensibilmente inferiore rispetto alle serpentiniti. In condizioni acide, invece, i quantitativi di cromo rilasciati diventano confrontabili.

Gli gneiss sono i litotipi che rilasciano in soluzione i quantitativi più bassi di cromo, senza differenze significative tra i modelli sperimentali G1 (Manca di Sopra, campione A19) e G2

(Bosco Magnano, campione A24). Il cromo esavalente rimane, per tutto il periodo della sperimentazione, inferiore al limite di rilevabilità strumentale, pari a 1 µg/L

Le concentrazioni più elevate di nickel vengono rilevate nei modelli sperimentali serpentinitici (S1 e S2) e, in misura minore, in quelli metabasitici (M1 e M2), coerentemente con le elevate concentrazioni di nickel che caratterizzano il chimismo di tali litotipi. Un significativo rilascio di nickel in soluzione si osserva anche nei modelli sperimentali conglomeratici.

Di seguito vengono illustrati in dettaglio, per ciascun modello sperimentale e per i diversi valori di pH iniziale, i *trend* temporali relativi agli elementi di maggiore interesse rispetto alle criticità idrogeochimiche riscontrate sulle sorgenti monitorate nel corso del presente studio, ovvero cromo totale, cromo esavalente e nickel.

I risultati completi delle analisi chimiche eseguite sulle acque prelevate periodicamente dalle vaschette della sperimentazione sono, invece, riportati in allegato, nelle tabelle 17-18-19.

Modello sperimentale C1.

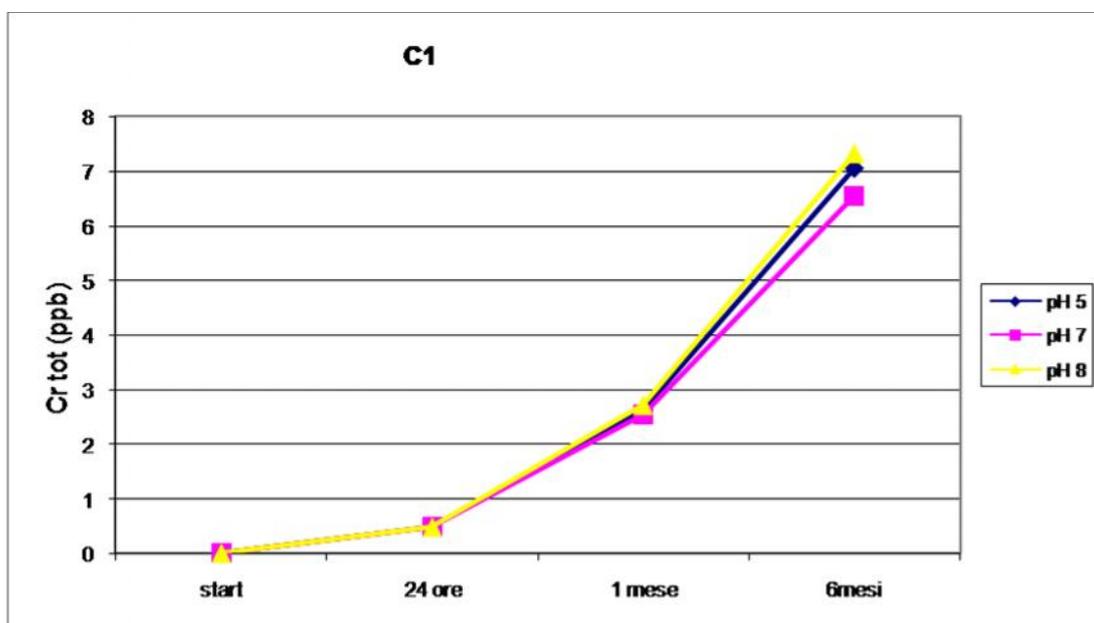


Fig. 42 – Modello C1. Cromo totale.

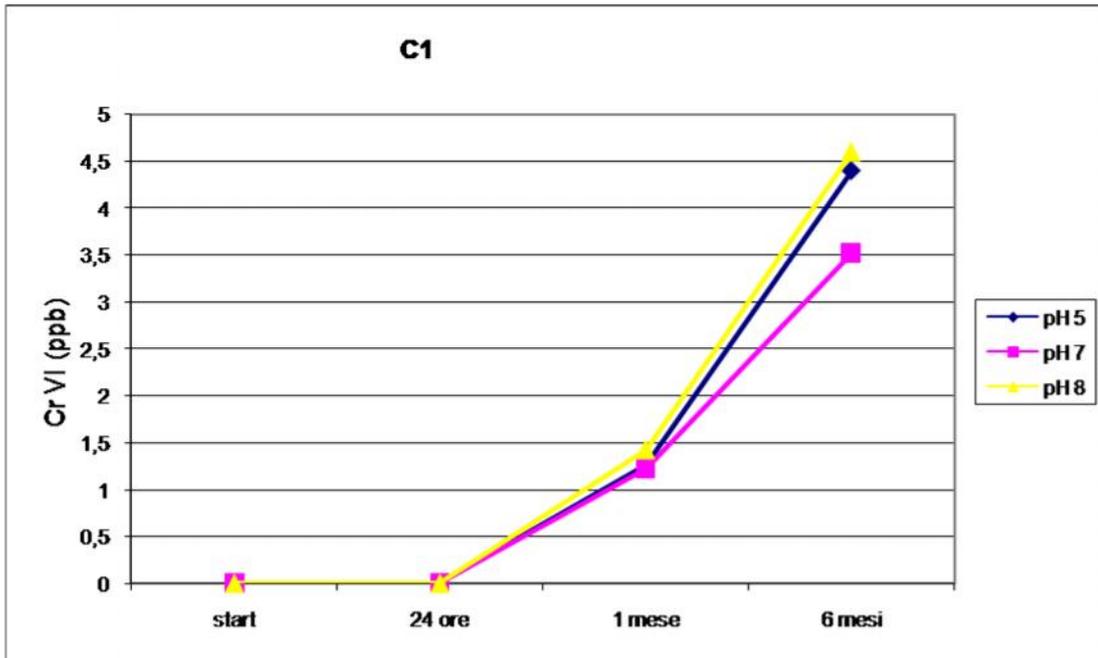


Fig. 43 – Modello C1. Cromo esavalente.

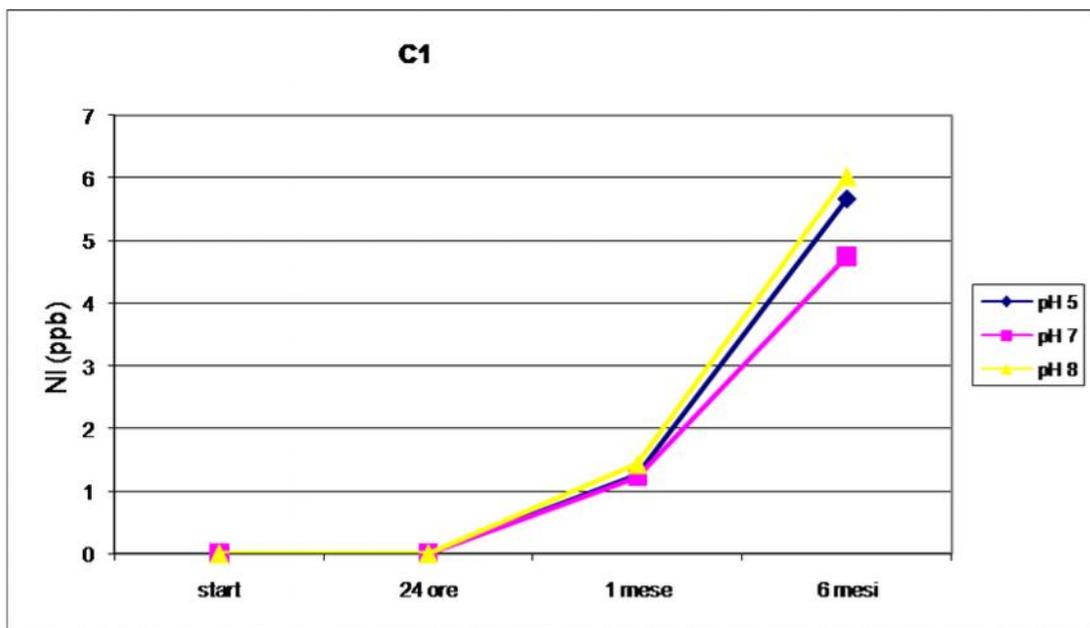


Fig. 44 – Modello C1. Nickel

Modello sperimentale C2

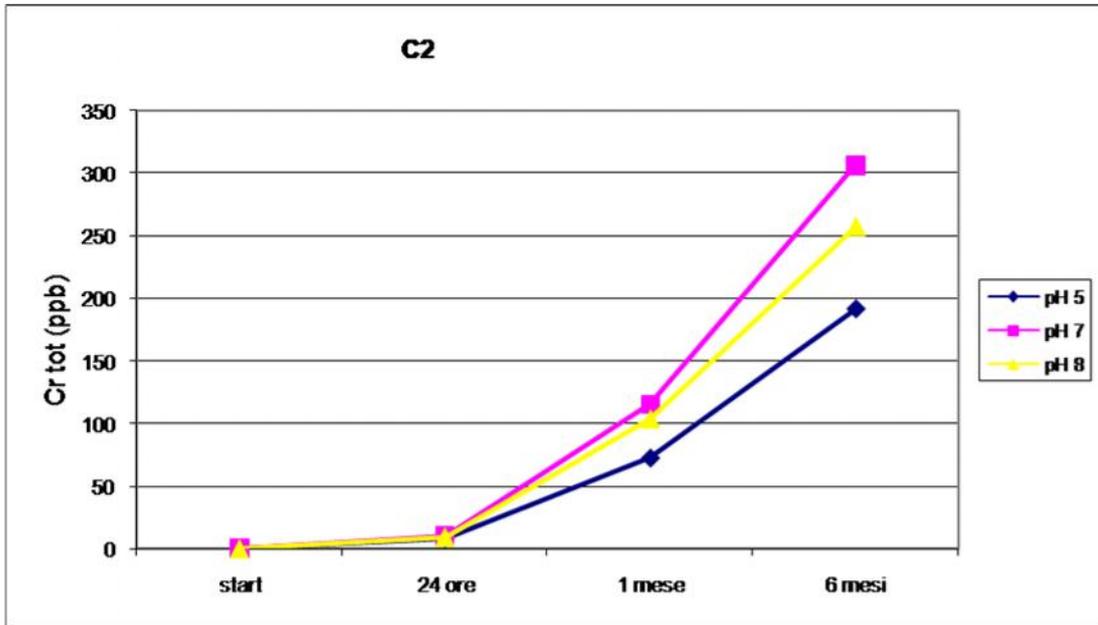


Fig. 45 – Modello C2. Cromo totale.

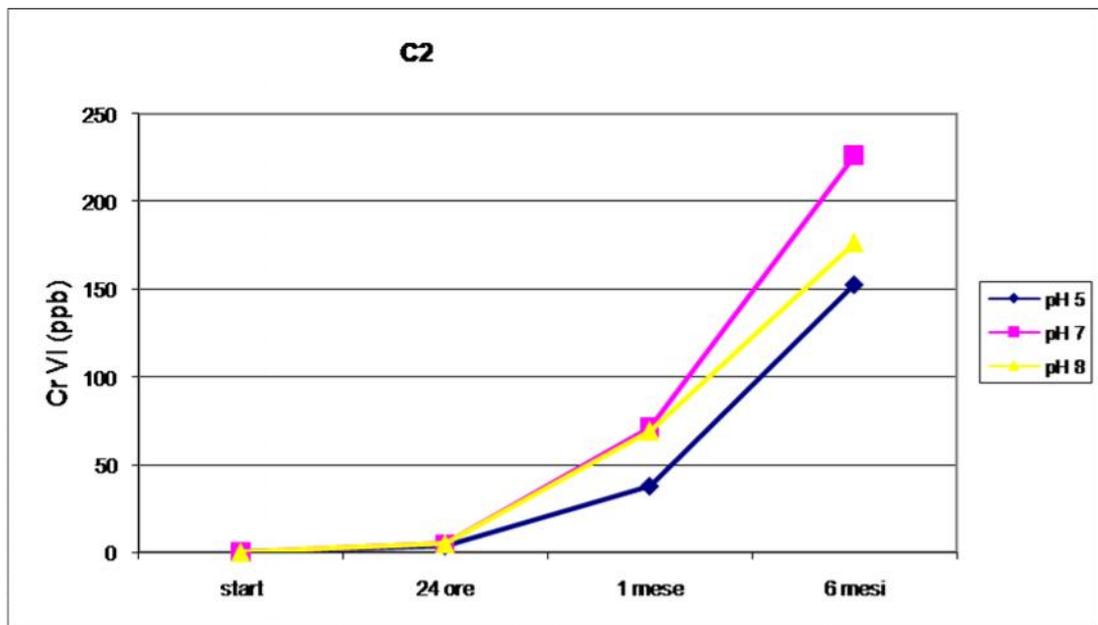


Fig. 46 – Modello C2. Cromo esavalente.

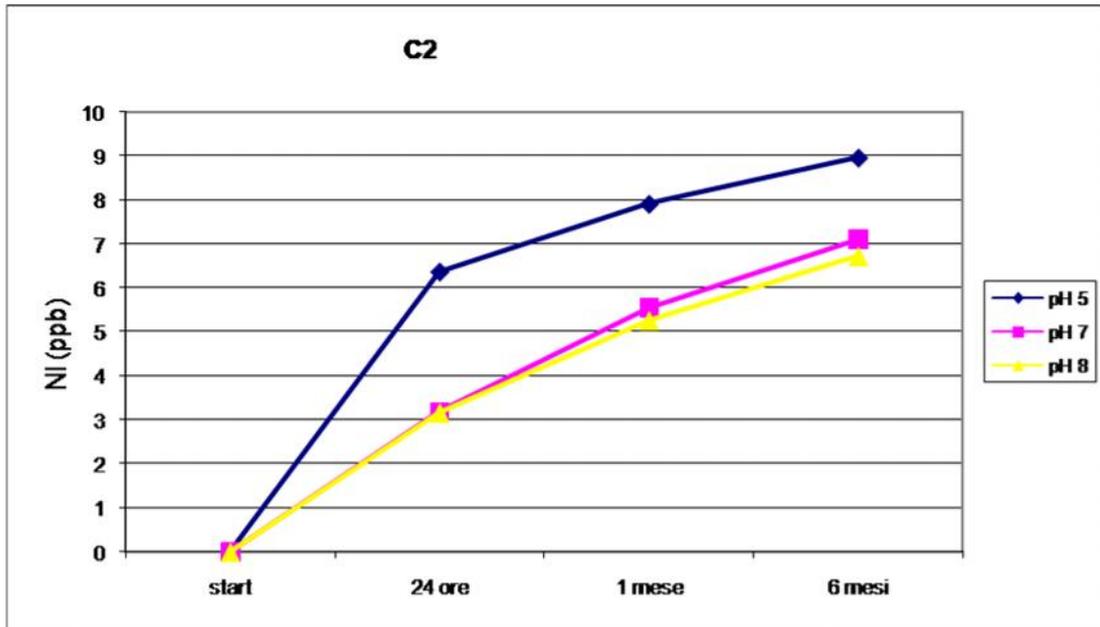


Fig. 47 – Modello C2. Nickel.

Modello sperimentale G1

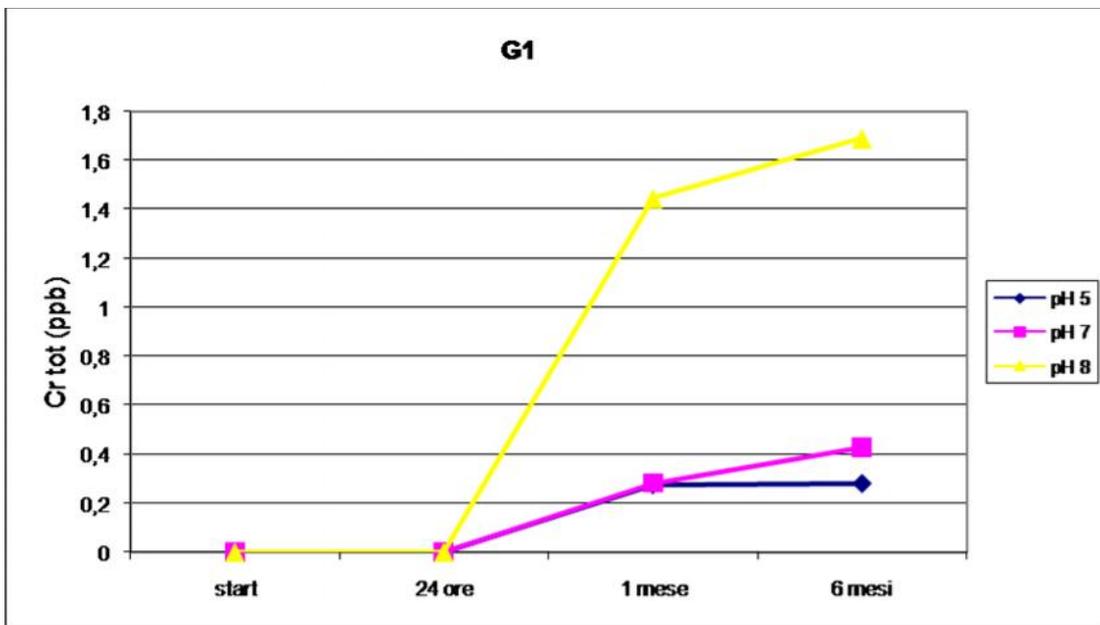


Fig. 48 – Modello G1. Cromo totale.

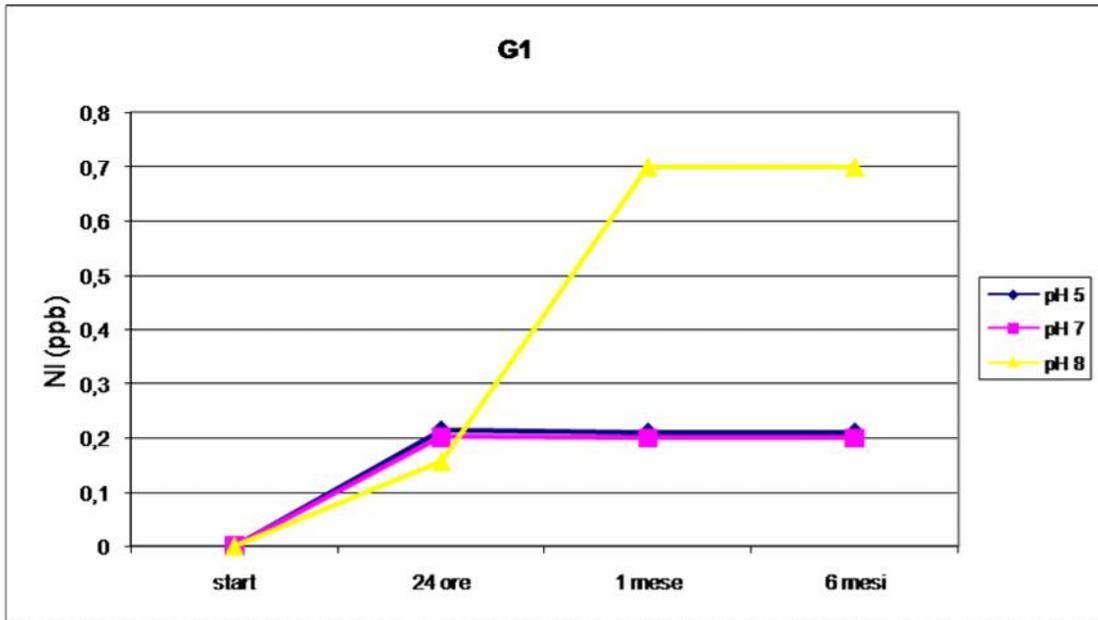


Fig. 49 – Modello G1. Nickel.

Modello sperimentale G2



Fig. 50 – Modello G2. Cromo totale.

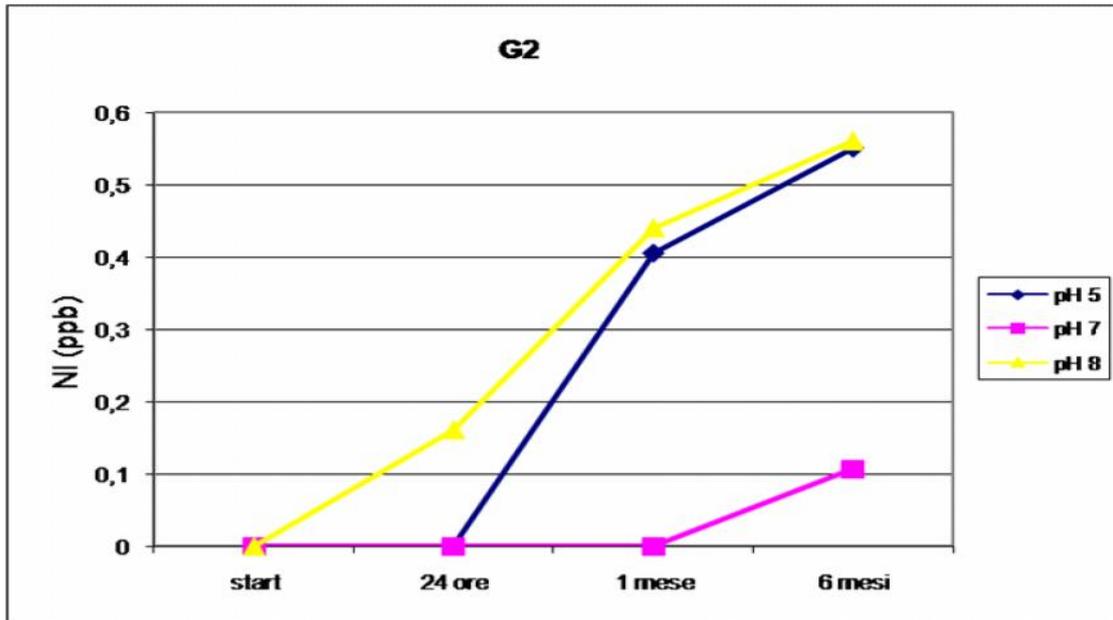


Fig. 51 – Modello G2. Nickel.

Modello sperimentale S1.

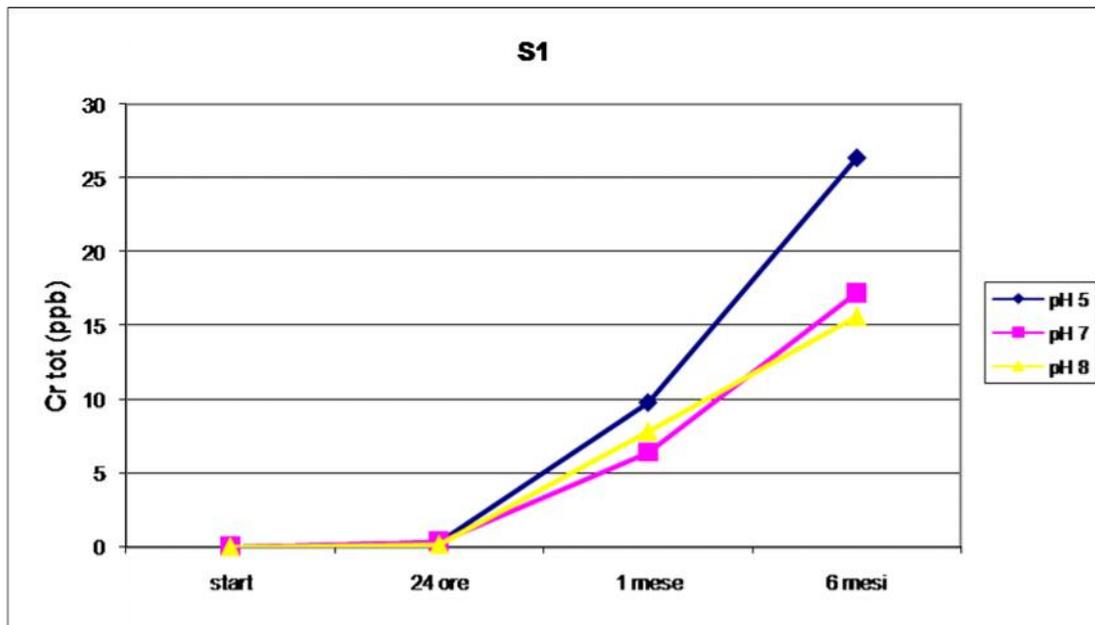


Fig. 52 – Modello S1. Cromo totale.

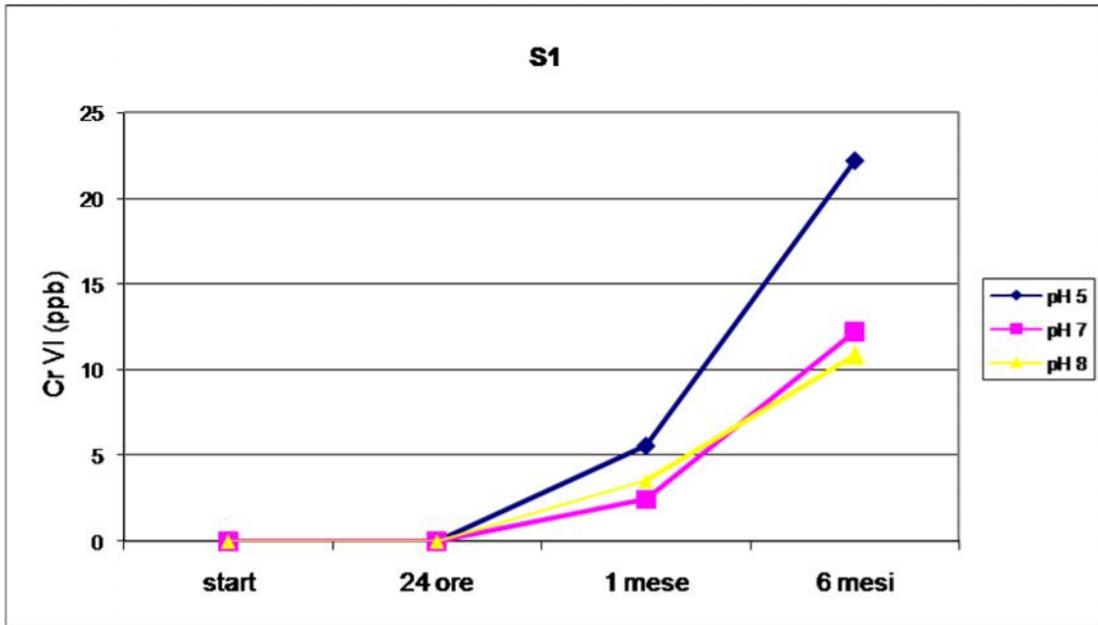


Fig. 53 – Modello S1. Cromo esavalente.

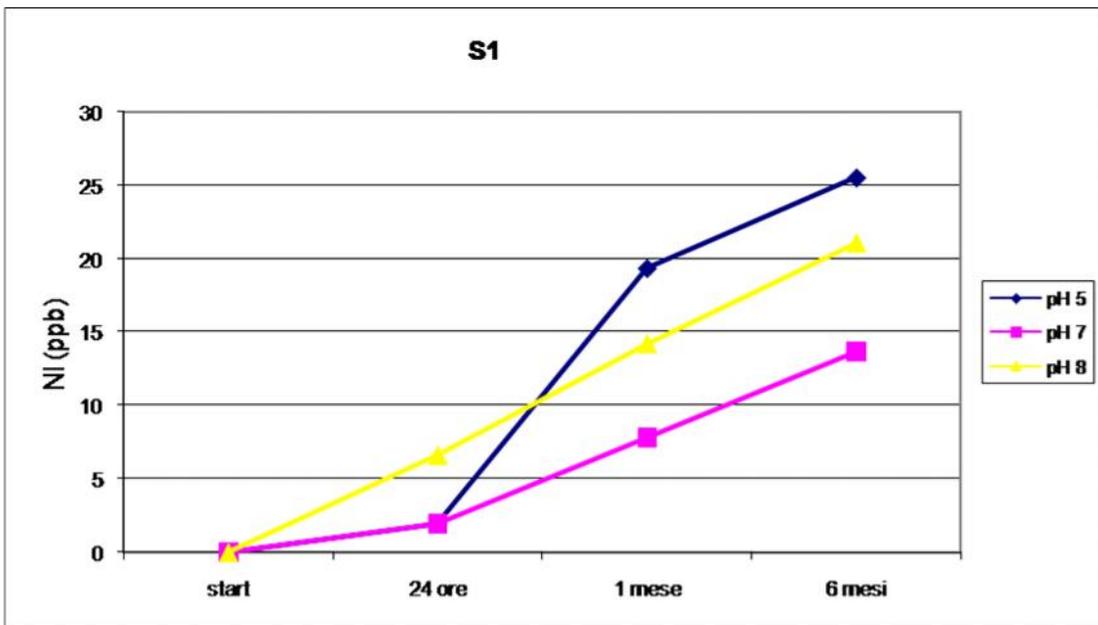


Fig. 54 – Modello S1. Nickel.

Modello sperimentale S2.

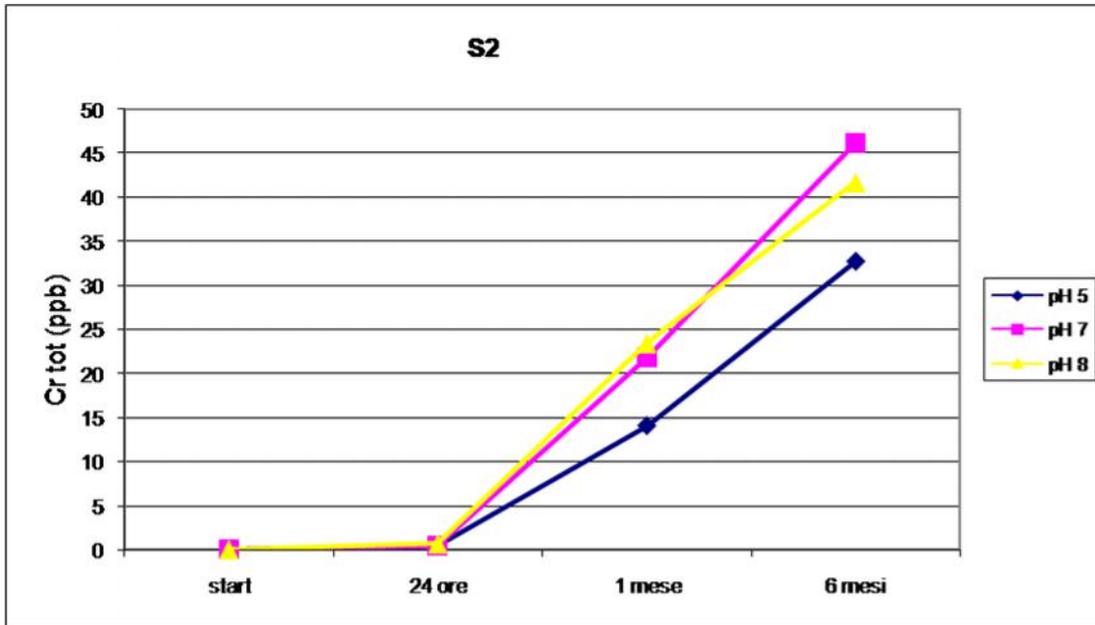


Fig. 55 – Modello S2. Cromo totale.

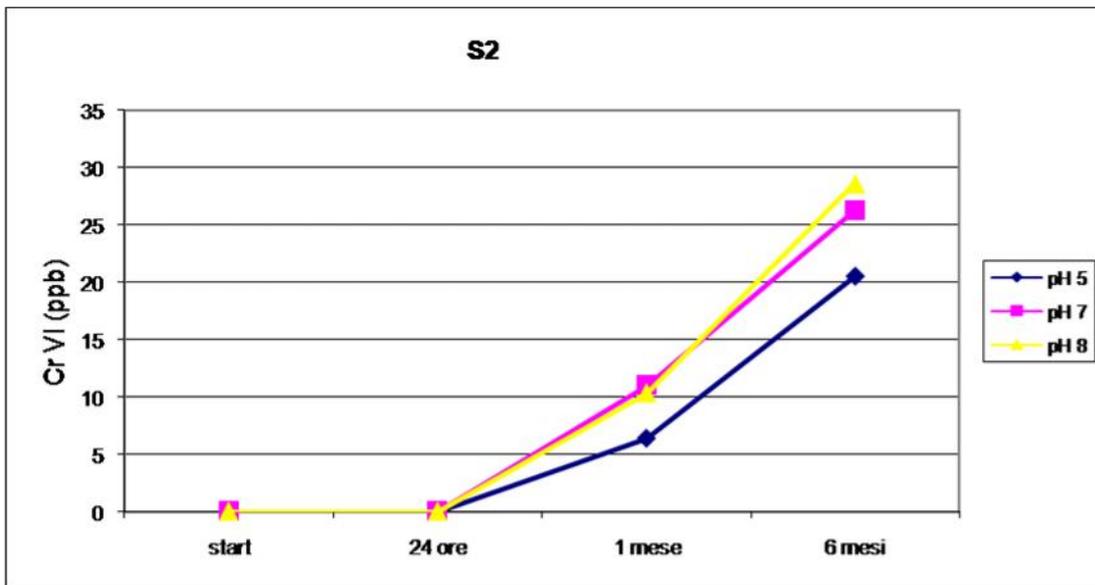


Fig. 56 – Modello S2. Cromo esavalente.

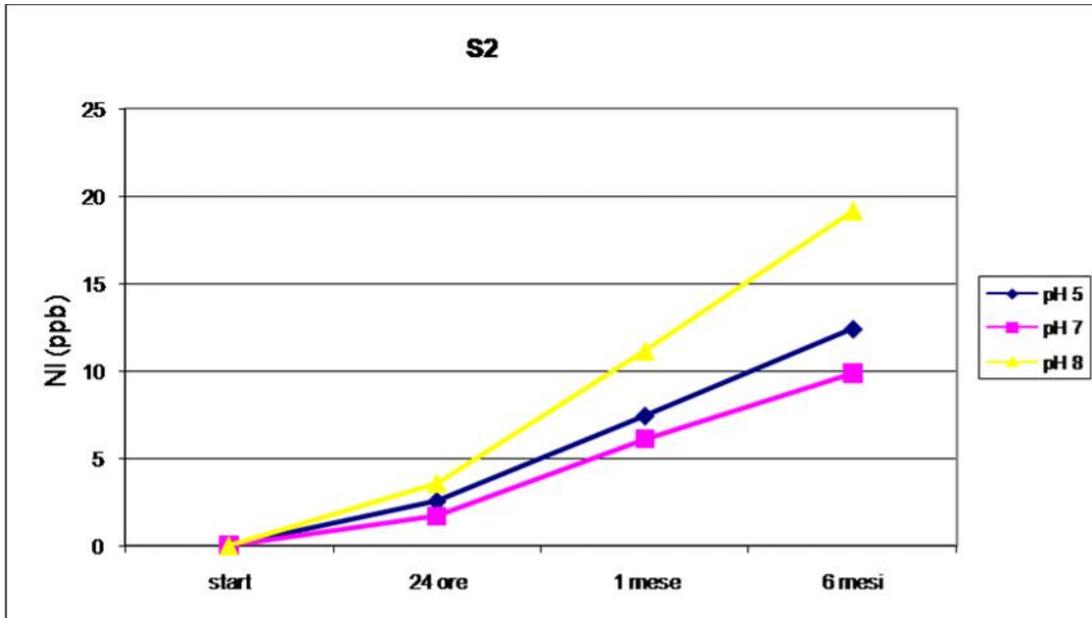


Fig. 57 – Modello S2. Nickel

Modello sperimentale M1.

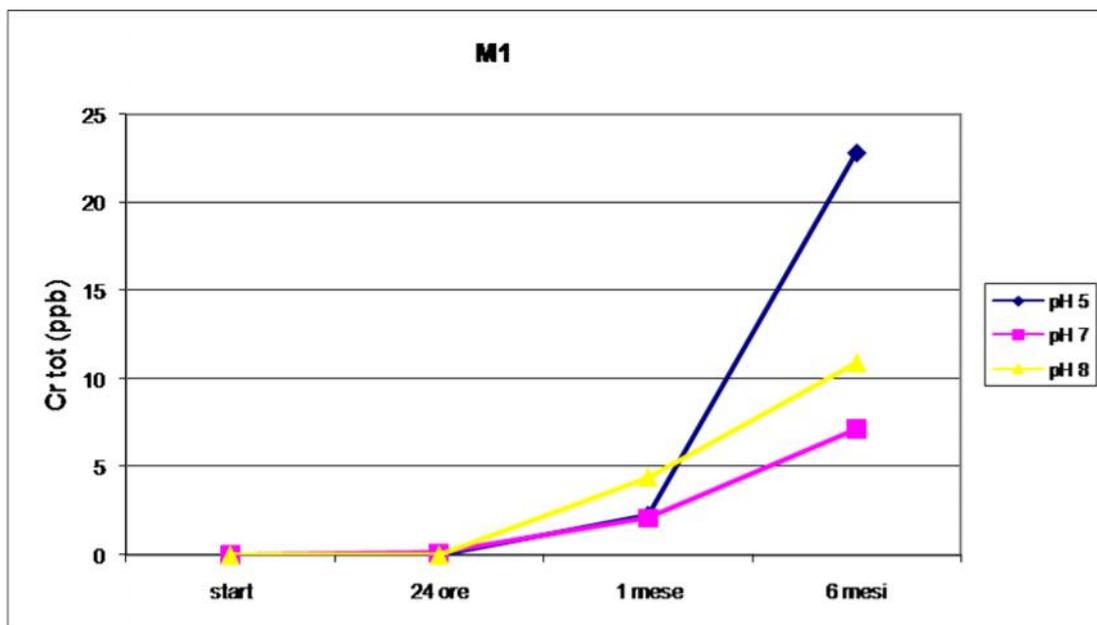


Fig. 58 – Modello M1. Cr totale.

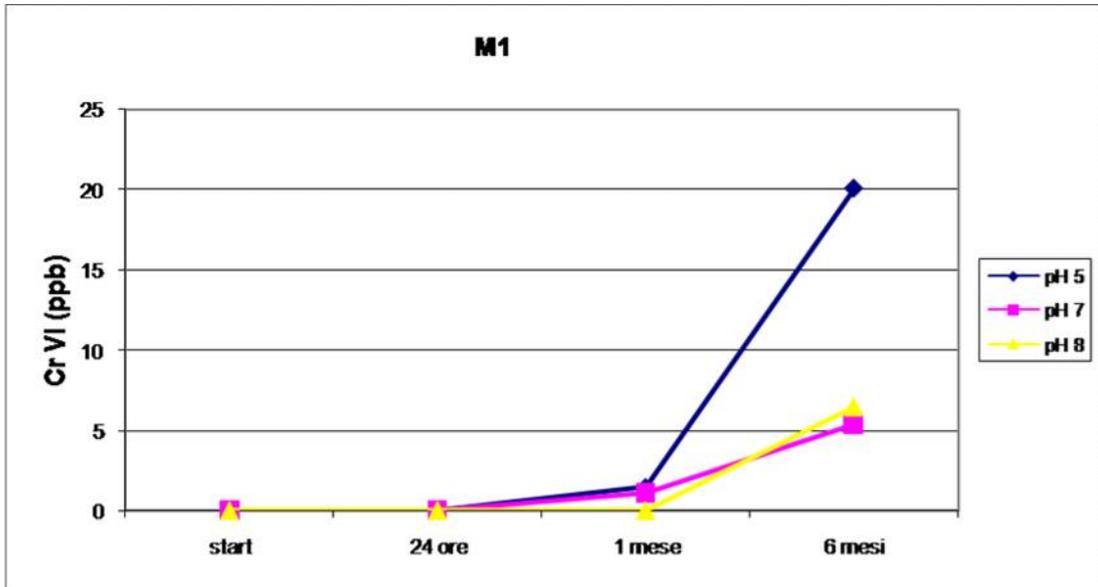


Fig. 59 – Modello M1. Cr esavalente.

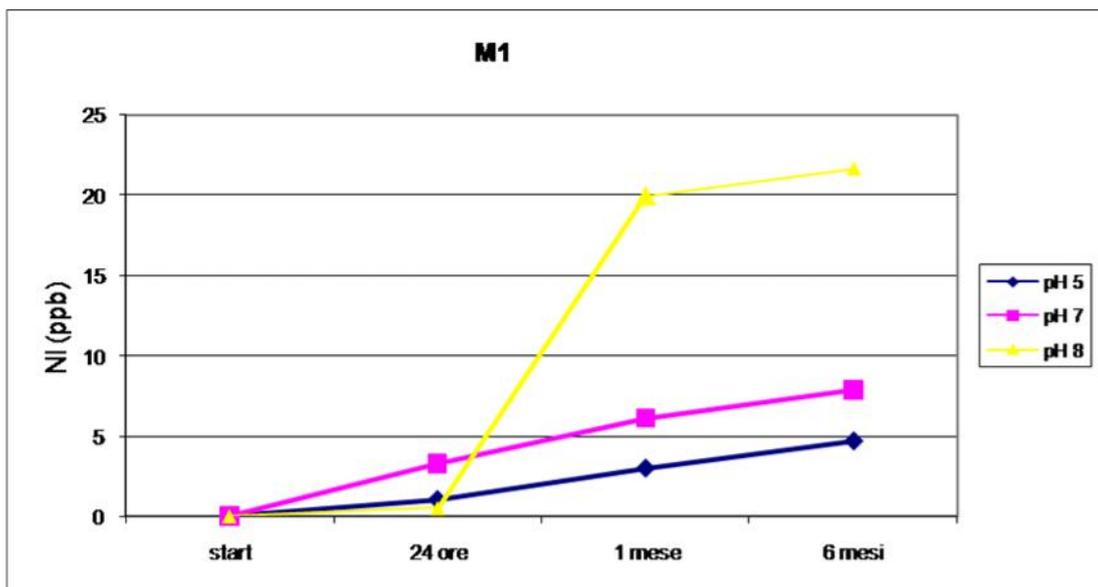


Fig. 60 – Modello M1. Nickel.

Modello sperimentale M2.

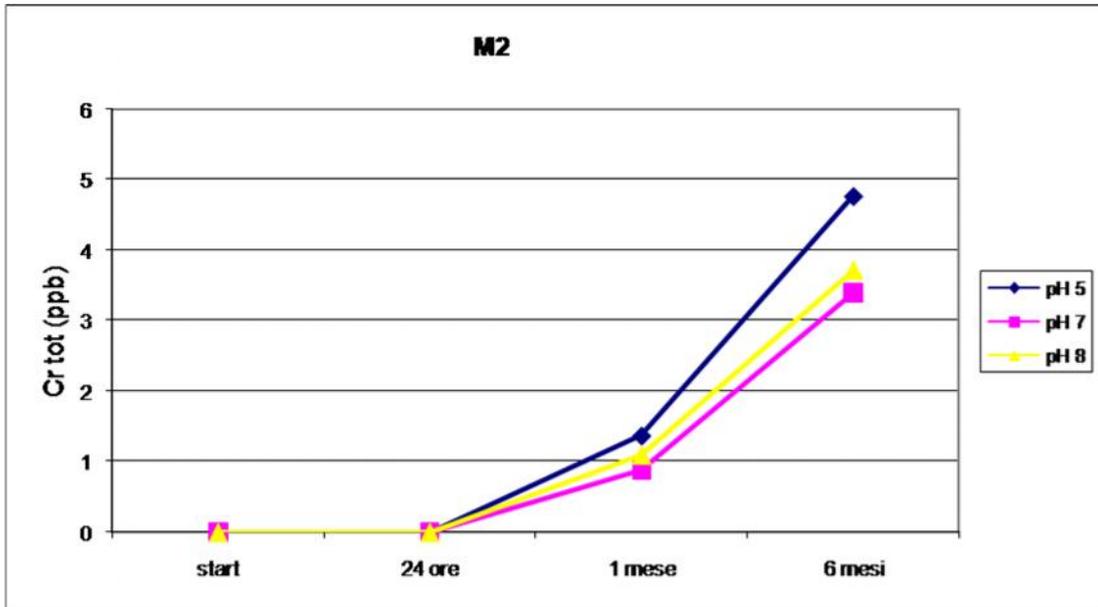


Fig. 61 – Modello M2. Cr totale.

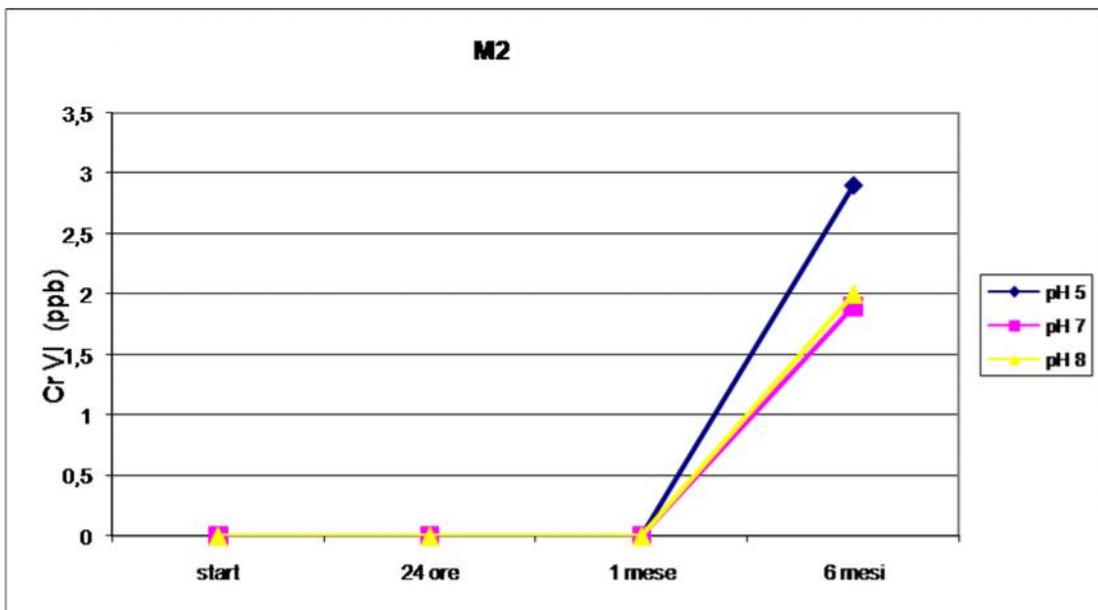


Fig. 62 – Modello M2. Cr esavalente

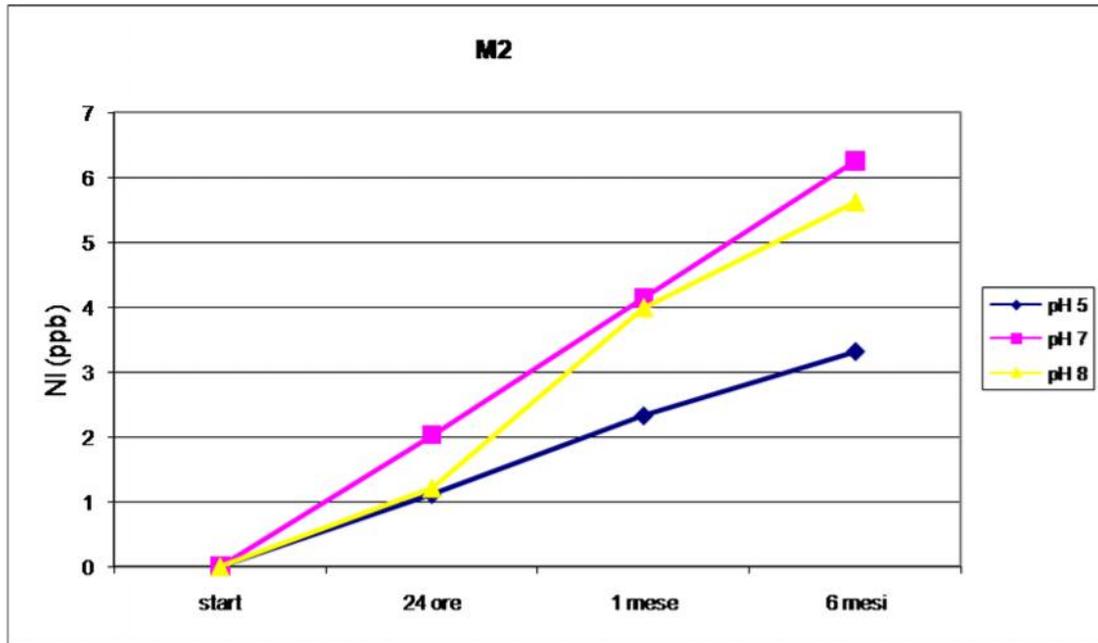


Fig. 63 – Modello M2. Nickel.

CONCLUSIONI

Molte delle sorgenti monitorate ricadenti nella zona A (destra orografica Sinni e Valle del Frido) mostrano, rispetto alle altre sorgenti della zona e coerentemente con quanto già rilevato nel corso del precedente studio condotto nell'ambito del progetto MASPONE, concentrazioni anomale in alcuni metalli pesanti. In particolare, si tratta delle scaturigini alimentate dall'acquifero serpentinitico di San Severino Lucano, della Fontana Bosco Magnano, delle sorgenti di Episcopia, alimentate prevalentemente da acquiferi conglomeratici, con probabile parziale componente in gneiss, e della piccola sorgente Altosano, in agro di Francavilla in Sinni, anch'essa alimentata da acque circolanti nei conglomerati plio-pleistocenici.

In particolare, le sorgenti di San Severino Lucano presentano tenori elevati di cromo totale, benché costantemente al di sotto della CSC fissata dalla vigente normativa (D.Lgs. 152/2006). Concentrazioni elevate di cromo totale sono state rilevate anche a Bosco Magnano, sulle sorgenti di Episcopia, e sulla piccola scaturigine in agro di Francavilla in Sinni. Quest'ultima sorgente è l'unica ad aver superato, in alcune fasi del monitoraggio, la relativa CSC.

A fronte di concentrazioni di cromo totale nella norma, il dosaggio del cromo esavalente sulle medesime sorgenti ha messo, tuttavia, in evidenza una situazione di criticità su buona parte delle sorgenti citate, in quanto la quasi totalità del cromo disciolto in acqua è presente nella sua forma esavalente, con rapporti $Cr_{tot}/Cr(VI)$ prossimi all'unità. Mentre il Cr(III) presenta bassa mobilità ed è principalmente legato alla materia organica nel suolo, con cui tende a formare complessi stabili, il Cr(VI) si caratterizza per una elevata solubilità e si forma facilmente nei sistemi caratterizzati da alte concentrazioni di ossigeno o ossidi di manganese, per ossidazione del Cr(III). Inoltre, data la sua maggiore tossicità, la normativa vigente stabilisce per il Cr(VI), nelle acque destinate a consumo umano, una CSC molto più bassa rispetto al cromo totale, pari a $5\mu\text{g/L}$ (D.Lgs. 152/2006). Tutte le sorgenti precedentemente indicate presentano, quindi, concentrazioni di Cr(VI), superiori o prossime alla CSC. In alcuni casi, tale superamento è costante durante tutto il periodo di monitoraggio (in particolare per tutte le sorgenti dell'area di San Severino Lucano e Bosco Magnano, per la sorgente Curci di Episcopia e per la Fontana Altosano in agro di Francavilla in Sinni), in altri è sporadico e si verifica soltanto in alcuni periodi dell'anno idrogeologico (Tarantola Vecchia, Tarantola Nuova e Acqua Ficavozza).

Il fatto che la quasi la totalità del cromo disciolto sia presente nella sua forma esavalente evidenzia la sostanziale inadeguatezza di soglie normative differenti tra cromo totale e cromo VI nelle acque, dimostrando come sia indispensabile, anche per il legislatore, un approccio multidisciplinare nella fase di definizione dei valori soglia, che tenga conto anche della speciazione degli elementi.

Tutte le sorgenti alimentate dall'acquifero serpentinitico di San Severino Lucano mostrano, inoltre, concentrazioni più elevate di nickel, benché sempre inferiori alla CSC di 20µg/L fissate dalla normativa vigente, ad eccezione di pochi superamenti riscontrati in alcune fasi dell'anno idrogeologico su due sole sorgenti (Fosso Arcangelo e Fontana Pagnottella),

L'origine geogenica del nickel e del cromo esavalente nelle acque sorgive dell'area studiata è avvalorata dal confronto con le principali caratteristiche geochemiche e minero-petrografiche dei litotipi con i quali tali acque vengono a contatto (serpentiniti, gneiss e conglomerati) e con i risultati della sperimentazione di laboratorio.

Le serpentiniti presentano una paragenesi mineralogica costituita prevalentemente da serpentino, ossidi, spinelli e pirosseni, e concentrazioni anomale di cromo e nickel, mediamente pari a circa 2000 mg/kg, tanto da consentire di considerare tali metalli alla stregua di elementi maggiori, a conferma di una significativa anomalia naturale (Baize, 1997; Caillaud et al., 2009; Giammetta et al., 2004; Kelepertzis et al., 2013; Kierczak et al., 2007, Massoura et al., 2006; Quantin et al., 2008). Serpentino, magnetite e cromite, e i minerali argillosi derivanti dai processi pedogenetici a carico della stessa roccia madre, sono fasi mineralogiche in grado di contenere quantità significative di nickel, la cui mobilità è poi controllata da vari parametri, quali pH, capacità di scambio cationico, presenza di ossidi di manganese (Massoura et al., 2006; Kierczak et al., 2007; Quantin et al., 2008; Caillaud et al., 2009; Kelepertzis et al., 2013). Il principale processo geochemico in grado di rilasciare Cr(VI) a partire dalle serpentiniti è la dissoluzione di cromite, spinello cromifero e, in misura minore, magnetite e diopside, fasi contenenti Cr(III) e presenti nella paragenesi mineralogica dei campioni serpentinitici analizzati. Tale rilascio è subordinato all'ossidazione del Cr(III), presente in tali minerali, in Cr(VI), che può essere favorita dalla presenza di ossidi di manganese (birnessite) (Fendorf, 1995; Banerjee e Nesbitt, 1999; Fendorf et al., 2000; Robles-Camacho e Armienta, 2000; Oze et al., 2007). Le concentrazioni anomale di Cr(VI) riscontrate sulla sorgente Acqua Ficavozza, impostata sugli argilloscisti del Frido, potrebbe essere giustificata alla luce di corpi

serpentinitici inglobati negli stessi argilloscisti e interessati dalla circolazione delle acque sotterranee che alimentano la suddetta sorgente.

La presenza di Cr(VI) nelle acque delle sorgenti alimentate totalmente o parzialmente da acquiferi conglomeratici (sorgenti di Episcopia e Fontana Altosano) è invece giustificata da clasti di serpentiniti all'interno dei conglomerati stessi, la cui matrice ha, inoltre, rilevato la presenza di minerali riconducibili al gruppo del serpentino e forti anomalie in cromo e nickel, seconde soltanto a quelle riscontrate nei litotipi serpentinitici.

Negli gneiss la principale sorgente di Cr(VI) potrebbe, invece, essere rappresentata dai granati cromiferi, spesso caratterizzati da un *pattern* reticolare di fratture in grado di favorire i processi di *weathering* (Delvigne, 1998; Mongelli et al., 1998).

La sperimentazione di laboratorio ha sostanzialmente confermato quanto osservato *in situ*. In particolare, il maggior rilascio di cromo in soluzione è stato riscontrato nel modello sperimentale predisposto utilizzando la matrice conglomeratica campionata in località Altosano, in prossimità dell'omonima fontana che presenta forti criticità in termini di cromo totale ed esavalente nelle acque. Nel modello sperimentale con la matrice conglomeratica prelevata in località Manca di Sopra, nei pressi delle sorgenti Tarantola di Episcopia, vengono rilasciati quantitativi di cromo decisamente inferiori, coerentemente con quanto osservato sulle sorgenti suddette che, pur essendo caratterizzate da concentrazioni anomale di cromo totale ed esavalente, presentano valori più bassi di quelli riscontrati per Fontana Altosano. Inoltre, va evidenziato come non sia da escludere la possibilità che una parte delle acque che alimentano le sorgenti di Episcopia circoli in acquiferi gneissici che, alla luce dei risultati ottenuti da modelli sperimentali e dei caratteri mineralogici e geochimici degli stessi, non sembrano essere in grado di fornire apporti particolarmente significativi di cromo alle acque circolanti.

Nonostante il monitoraggio sia stato condotto in un periodo più lungo rispetto a quello del progetto MASPONE, non è stato possibile riconoscere, al momento, una influenza certa della stagionalità e delle diverse fasi dell'anno idrogeologico sulle concentrazioni dei diversi metalli pesanti. Probabilmente, questo è dovuto al fatto che gli acquiferi serpentinitici, ultramafici, gneissici e conglomeratici che alimentano le sorgenti monitorate sono, generalmente, di piccole dimensioni e discontinui lateralmente, il che favorisce una circolazione idrica sotterranea veloce e prevalentemente superficiale, con una rapida risposta alle variazioni idrogeologiche e meteorologiche in termini di mobilizzazione e diluizione dei diversi elementi

chimici. Le sorgenti Pitillo, Fiumarella I e Calcagno, anch'esse attenzionate in quanto presentavano concentrazioni anomale di piombo (prossime alla CSC) in occasione dello studio condotto nell'ambito del progetto MASPONE, non hanno più mostrato, nel corso del presente monitoraggio, alcuna criticità idrogeochimica. Un unico *spike* positivo in piombo, comunque non tale da comportare il superamento della relativa CSC, è stato riscontrato nel mese di giugno 2011 sulla sorgente Calcagno.

Le sorgenti della zona B non presentano le medesime criticità in termini di cromo e nickel, coerentemente con l'estensione molto inferiore dei litotipi ultramafici. Molte delle sorgenti considerate, pur alimentate da acquiferi conglomeratici, hanno comunque mostrato valori di cromo totale e nickel piuttosto bassi, e di cromo esavalente sempre inferiori alla soglia di rilevabilità (1 µg/L), ad eccezione della Fonte del Lavatoio di San Costantino Albanese. Tale risultato è coerente con i caratteri geochimico-mineralogici delle matrici conglomeratiche campionate in sinistra orografica della Val Sarmento, che mostrano concentrazioni di cromo inferiori rispetto a quelle rilevate sui conglomerati della zona di Episcopia e di Francavilla in Sinni, ed una matrice priva di minerali del serpentino.

Concentrazioni elevate di solfati, superiori, in occasione del campionamento di magra idrogeologica, alla relativa CSC, sono state rilevate sulla sorgente Pioppo. Una possibile spiegazione potrebbe essere legata a processi ossidativi dello ione solfidrico, spesso presente in acque circolanti in depositi a grana fine ricchi in sostanza organica.

Poiché gli studi finora effettuati hanno messo in evidenza come non soltanto alcune rocce ultramafiche ma anche i conglomerati plio-pleistocenici siano, talora, in grado di rilasciare nelle acque circolanti quantità elevate di cromo esavalente, a causa di una significativa componente clastica serpentinitica, e dal momento che gli stessi conglomerati, affioranti in un ampio settore della Basilicata centro-meridionale, possono presentare caratteri geochimico-mineralogici e petrografici molto differenti e fortemente influenzati dall'area di alimentazione dell'antica sedimentazione plio-pleistocenica, si ritiene di fondamentale importanza un prosieguo delle attività di monitoraggio, che prevedano anche lo *screening* delle caratteristiche idrogeochimiche di altre sorgenti alimentate da analoghi acquiferi conglomeratici. Tali acquiferi sono ampiamente diffusi, oltre che nelle area già studiate, anche in sinistra orografica della Valle del Sinni, nella Valle del Serrapotamo e in destra orografica del fiume Agri.

Molte delle sorgenti che hanno mostrato criticità idrogeochimiche in termini di contenuto in cromo esavalente e nickel sono utilizzate a scopi potabili e/o irrigui, o come fonte di approvvigionamento idrico per vicine aree attrezzate a scopo turistico, e in prossimità di alcune di esse è presente anche un'orticoltura piuttosto sviluppata, benchè a carattere familiare. Si ritiene, quindi, necessario un prosieguo della attività di ricerca, finalizzato ad uno studio geochimico di maggiore dettaglio che consenta di valutare la mobilità geochimica e la biodisponibilità dei metalli pesanti e di individuare bioindicatori e possibili *pathways* di migrazione dei contaminanti dai suoli e dalle acque all'uomo, anche attraverso la catena alimentare.

BIBLIOGRAFIA

- AMODIO MORELLI L., BONARDI G., COLONNA V., DIETRICH D., GIUNTA G., IPPOLITO F., LIGUORI V., LORENZONI S., PAGLIONICO A., PERRONE V., PICARRETA G., RUSSO M., SCANDONE P., ZANETTIN LORENZONI E. & ZUPPETTA A. (1976) – *L'Arco Calabro-peloritano nell'orogene appenninico-maghrebide*. Mem. Soc. Geol. It., 17, 1-60.
- BAIZE D. (1997) – *Teneures totales en elements traces metalliques dans les sols (France). References et strategies d'interpretation*. INRA Editions, Paris.
- BANERJEE D., NESBITT H.W. (1999) – *Oxidation of aqueous Cr(III) at birnessite surfaces: constraints on reaction mechanism*. Geochimica et Cosmochimica Acta 63, 1671 – 1687.
- BISH D.L., REYNOLDS R.C. Jr. (1989) – *Sample preparation for X-ray diffraction*. In: Modern Powder Diffraction. Bish D.L. & Post J.E. Eds., Reviews in Mineralogy 20, Mineralogical Society of America, Washington, D.C., 73 – 99.
- BONARDI G., AMORE F.O., CIAMPO G., DE CAPOA P., MICONNET P., PERRONE V. (1988) – *Il complesso liguride auct.: stato delle conoscenze e problemi aperti sulla sua evoluzione pre-appenninica e i suoi rapporti con l'arco calabro*. Mem. Soc. Geol. It., 41, 17-35.
- BRINDLEY G.W. (1980) – *Quantitative X-ray mineral analysis of clays*. In: Crystal structures of clays minerals and Their X-ray Identification. Brindley G.W. & Brown G. Eds., Monograph 5, Mineralogical Society, London, 411 – 438.

- CAILLAUD J., PROUST D., PHILIPPE S., FONTAINE C., FIALIN M. (2009) – *Trace metals distribution from a serpentinite weathering at the scales of the weathering profile and its related weathering Microsystems and clay minerals*. Geoderma, 149, 199 – 208.
- CAVALCANTE F., BELVISO C. (2005) – *Trattamenti e metodi di preparazione di campioni di materiali argillosi per l'analisi diffrattometrica*. In: Argille e Minerali delle Argille. Analisi di materiali argillosi per diffrazione di raggi X e microscopia elettronica a scansione. Teoria ed Applicazioni. Vol. 5, pp. 23 – 50. VII Corso di Formazione AISA onlus Associazione Italiana per lo studio delle Argille.
- CAVALCANTE F., BELVISO C., FINIZIO F., LETTINO A., FIORE S. (2009) – *Carta geologica delle Unità Liguridi dell'area del Pollino (Basilicata): nuovi dati geologici, mineralogici e petrografici*. S. Fiore ed., ISBN 978-88-7522-026-6, pp. 36. Regione Basilicata – Dipartimento Ambiente, Territorio e Politiche della Sostenibilità.
- CRITELLI S. & MONACO C. (1993) – *Vulcanismo sin-sedimentario nel Flysch calabro-lucano (Complesso Liguride, Appennino meridionale)*. Boll. Soc. Geol. It., 112.
- DALL'AGLIO M. (2004). “*Geochimica Ambientale e Salute. Principi ed applicazioni*”. 328 pp Aracne Editrice, Roma
- DELVIGNE J.E. (1998) – *Atlas of micromorphology of mineral alteration and weathering*. The Canadian Mineralogist, Special Publication 3, 495 pp..
- DE VIVO B., LIMA A., SIEGEL F. R. (2004) – *Geochimica ambientale. Metalli potenzialmente tossici*. 449 pp., Liguori Editore.
- FANTONI D., BROZZO G., CANEPA M., CIPOLLI F., MARINI L., OTTONELLO G., VETUSCHI ZUCCOLINI M. (2002) – *Natural hexavalent chromium in groundwaters interacting with ophiolitic rocks*. Environ. Geol., 42, 871-882.
- FENDORF S. (1995) – *Surface reactions of chromium in soils and waters*. Geoderma, 67, 55 – 71.
- FENDORF S., WIELINGA B.W., HANSEL C.M. (2000) – *Chromium transformations in natural environments: the role of biological and abiological processes in chromium(VI) reduction*. International Geology Review 42, 691-701.
- GIAMMETTA R., TELESCA A., MONGELLI G. (2004) – *Serpentinites-water interaction in the S. Severino area, Lucanian Apennines, southern Italy*. GeoActa, 3, 25-33.
- JENKINS R., FAWCETT T.G., SMITH D.K., VISSER J.W., MORRIS M.C., FREVEL L.K. (1986) – *JCPDS – International Centre for Diffraction data sample preparation methods in X-ray powder diffraction*. Powder diffraction, 1, 51 – 63.

- KELEPERTZIS E., GALANOS E., MITSIS I. (2013) – *Origin, mineral speciation and geochemical baseline mapping of Ni and Cr in agricultural topsoils of Thiva Valley (central Greece)*. Journal of Geochemical Exploration, 125, 56-68.
- KIERCZAK J., NEEL C., BRIL H., PUZIEWICZ J. (2007) – *Effect of mineralogy and pedoclimatic variations on Ni and Cr distribution in serpentine soils under temperature climate*. Geoderma, 142, 165 – 177.
- KOMATINA M.M. (2004) – *Medical Geology, vol.II: Effects of Geological Environments On Human Health*. Elsevier Science 2004-03-31.
- LANZAFAME G., SPADEA P., TORTORICI L. (1978) – *Provenienza ed evoluzione dei Flysch cretaceo-eocenici della regione calabro-lucana. II: Relazioni tra ofioliti e Flysch calabro-lucano*. Ofioliti, 3, 189-210.
- LANZAFAME G., SPADEA P., TORTORICI L. (1979a) – *Relazioni stratigrafiche tra ofioliti e Formazione del Frido nella Calabria settentrionale e nell'Appennino Lucano*. Ofioliti, 4 (3), 313-330.
- LANZAFAME G., SPADEA P. & TORTORICI L. (1979b) – *Mesozoic ophiolites of Northern Calabria and Lucanian Apennine (Southern Italy)*. Ofioliti, 4 (2), 173-182
- LEVINSON A.A. (1974) – *Introduction to Exploration Geochemistry*. Applied Publishing Ltd., Wilmette, Illinois, U.S.A..
- MARCUCCI M., CONTI M., SPADEA P. (1987) – *Radiolarian association in cherts from Timpa delle Murge (Lucanian Apennine, Italy)*. Ofioliti, 12, 411-414.
- MASON (1958) – *Principles of Geochemistry (2d edition)*. New York, John Wiley and Sons, Inc., 276 p..
- MASON B., MOORE C. (1982) – *Principles of Geochemistry*. 4th Edition. Wiley & Sons, New York.
- MASSOURA, S. T., ECHEVARRIA, G., BECQUER, T., GHANBAJA, J., LECLERC-CESSAC, E., MOREL, J.L. (2006) – *Control of nickel availability by nickel bearing minerals in natural and anthropogenic soils*. Geoderma 136, pp. 28 – 37.
- MITCHELL R.L. (1964) – *Trace elements in soils*. In: Bear, F.E. (Ed.), Chemistry of the Soil, ASC Monograph, Second Edition, Reinhold, New York, 320 – 368.
- MONACO C. (1993) – *Le Unità Liguridi nel confine calabro-lucano (Appennino meridionale): revisione dei dati esistenti, nuovi dati ed interpretazione*. Boll. Soc. Geol. It., 112 (1993), 751-769.
- MONACO C., TANSI C., TORTORICI L., DE FRANCESCO A.M. & MORTEN L. (1991) – *Analisi geologico-strutturale dell'Unità del Frido al confine calabro-lucano (Appennino meridionale)*. Mem. Soc. Geol. It., 47 341-353.

- MONACO C., TORTORICI L., MORTEN L., CRITELLI S., TANSI C. (1995) – *Geologia del versante nord-orientale del Massiccio del Pollino (confine calabro-lucano): nota illustrativa sintetica della carta geologica alla scala 1:50.000*. Boll. Soc. Geol. It., 114, 277-291.
- MONGELLI G., CULLERS R.L., DINELLI E., ROTTURA A. (1998) – *Elemental mobility during the weathering of exposed lower crust: the kinzigitic paragneisses from the Serre, Calabria, southern Italy*. Terra Nova 10, 190-195.
- NAKAMURA T., SAMESHIMA K., OKUNAGA K., SUGIURA Y., SATO J. (1989) – *Determination of amorphous phase in quartz powder by X-ray diffractometry*. Powder Diffraction, 4, 9-13.
- OGNIBEN L. (1969) – *Schema introduttivo alla geologia del confine calabro-lucano*. Mem. Soc. Geol. It., 8, 453-763.
- OZE C., BIRD D. K., FENDORF S. (2007) – *Genesis of hexavalent chromium from natural sources in soil and groundwater*. PNAS 104, 6544 – 6549.
- QUANTIN C., BECQUER T., BERTHELIN J. (2002) – *Mn-oxide: a major source of easily mobilisable Co and Ni under reducing conditions in New Caledonia Ferrasols*. C.R. Geosci. 334, 273 – 278.
- ROBLES-CAMACHO J., ARMIENTA M.A. (2000) – *Natural chromium contamination of groundwater at Leon Valley, Mexico*. Journal of Geochemical Exploration 68, 167-181.
- SELLI R. (1962) – *Il Paleogene nel quadro della geologia dell'Italia centro-meridionale*. Mem. Soc. Geol. It., 3, 737-789.
- SPADEA P. (1976) – *I carbonati delle rocce metacalcaree della Formazione del Frido della Lucania*. Ofioliti, 1, 431-465.
- SPADEA P. (1982) – *Continental crust rocks associated with ophiolites in Lucanian Apennine (Southern Italy)*. Ofioliti, 2/3, 501-522.
- SUMMA V. (2000) – *Analisi Granulometrica dei Sedimenti*. In: Metodi di Analisi di Materiali Argillosi. V Corso di Formazione AIPEA, Association Internationale Pour l'Etude des Argiles, Gruppo Italiano, pp., 19 – 29.
- TUREKIAN K.K., WEDEPOHL (1961) – *Distribution of the elements in some major units of the earth's crust*. Geol. Soc. America Bull., 72, 175 – 192.
- VEZZANI L. (1966) – *La sezione Tortoniana di Perosa sul fiume Sinni presso Episcopia (Potenza)*. Geol. Rom. V, 263-290.
- VEZZANI L. (1968a) – *Distribuzione, facies e stratigrafia della Formazione del Saraceno (Albiano-Daniano) nell'area compresa tra il mare Jonio ed il Torrente Frido*. Geol. Rom., 7, 229-276.

VEZZANI L. (1968b) – *La Formazione del Frido (Neocomiano-Aptiano) tra il Pollino e il Sinni (Lucania)*. Geol. Rom., 8, 129-176.

VEZZANI L. (1968c) – *Rapporti tra ofioliti e formazioni sedimentarie nell'area compresa tra Viggianello, Francavilla sul Sinni, Terranova del Pollino e San Lorenzo Bellizzi*. Atti Accad. Gioenia Sc. Natur. in Catania, 19, 104-144.

VEZZANI L. (1968d) – *Studio stratigrafico della Formazione delle Crete Nere (Aptiano-Albiano) al confine calabro-lucano*. Atti Accad. Gioenia Sc. Natur. in Catania, 20, 189-222.