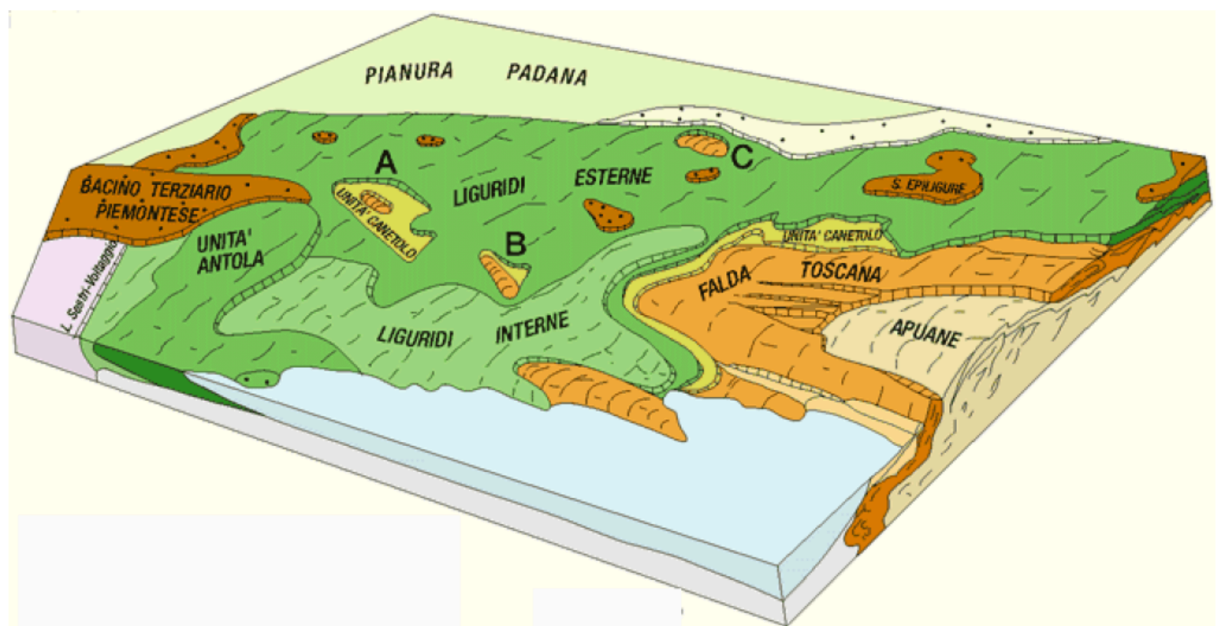


**VALUTAZIONE DEL CONTRIBUTO DI FONDO NATURALE
DEL CROMO ESAVALENTE NEI CORPI IDRICI MONTANI,
AL FINE DI CLASSIFICARE CORRETTAMENTE LO STATO
CHIMICO AI SENSI DELLA DIRETTIVA 2000/60/CE**



Delibera della Giunta della Regione Emilia-Romagna n. 1864 del 16 dicembre 2013 avente ad oggetto “APPROVAZIONE ATTIVITÀ E PROGETTI SPECIFICI COMMISSIONATI AD ARPA. ASSEGNAZIONE E CONCESSIONE CONTRIBUTO EX ART.21, COMMA 1, LETT. C), LR N.44/1995 E SUCCESSIVE MODIFICAZIONI. ANNO 2013.” Progetto n. 7 “Valutazione del contributo di fondo naturale del cromo esavalente nei corpi idrici montani al fine di classificare correttamente lo stato chimico ai sensi della Direttiva 2000/60/CE”

Dott.ssa **Rosanna Bissoli** – Responsabile del Servizio Tutela e Risanamento Risorsa Acqua

Referente della Regione Emilia-Romagna Dott.ssa **Addolorata Palumbo** del Servizio Tutela e Risanamento Risorsa Acqua

Responsabile del Progetto Dott.ssa **Donatella Ferri** del CTR Sistemi Idrici della Direzione Tecnica di Arpa.

Le attività sono state curate dal Dott. **Marco Marcaccio** di Arpa Direzione Tecnica.

Hanno collaborato allo svolgimento delle attività il Politecnico di Milano - Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale (DICA):

Prof. Alberto Guadagnini

Prof. Monica Riva

Ing. Giulia Ceriotti

Dott.ssa Laura Guadagnini

Hanno collaborato alle attività di campionamento:

Dott. Marcello De Crema - Sezione Provinciale di Piacenza

Dott.ssa Barbara Dellantonio - Sezione Provinciale di Parma

Ing. Demetrio Errigo – Arpa Direzione Tecnica

Chiara Pambianco – Università degli Studi di Bologna

Dott.ssa Manuela Peroncini - Sezione Provinciale di Piacenza

Dott. Mario Polledri – Iren

Dott.ssa Sara Reverberi - Sezione Provinciale di Parma

Dott.ssa Elisabetta Russo - Sezione Provinciale di Piacenza

Hanno collaborato per le determinazioni analitiche sui campioni di acque e sedimento/roccia:

Dott.ssa Fiorella Achilli - Sezione provinciale Arpa di Piacenza

Dott.ssa Lia Barazzoni - Sezione provinciale Arpa di Piacenza

Dott.ssa Daniela Bernardi - Sezione provinciale Arpa di Piacenza

Dott.ssa Laura Billi - Sezione provinciale Arpa di Ravenna

Dott.ssa Milena Repetti - Sezione provinciale Arpa di Piacenza

Dott. Ivan Scaroni - Sezione provinciale Arpa di Ravenna

Dott. Diego Tamoni - Sezione provinciale Arpa di Ravenna

Dott. Roberto Braga – Università degli Studi di Bologna

Hanno collaborato per le elaborazioni cartografiche:

Dott.ssa Monica Carati - Arpa Direzione Tecnica

Dott.ssa Rosalia Costantino - Arpa Direzione Tecnica

Si ringraziano infine per i suggerimenti e le indicazioni utili alla realizzazione di questo lavoro:

Dott. Franco Zinoni – Direttore Arpa Emilia-Romagna

Dott. Giuseppe Biasini – Direttore Sezione Provinciale di Piacenza

Dott. Antonio Nassisi – Responsabile SSA - Sezione Provinciale di Piacenza

Prof. Enrico Dinelli – Università degli Studi di Bologna

Dott. Stefano Segadelli – Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli della Regione Emilia-Romagna

Indice

Premessa	5
1. Indagine bibliografica	9
1.1 Cromo	9
1.1.1 <i>Chimica e geochemica del cromo</i>	9
1.1.2 <i>Tossicità e limiti di legge</i>	13
1.2 Le ofioliti e la presenza di cromo in complessi ofiolitici e acque ad essi associati	14
2. Complessi ofiolitici dell'Appennino Piacentino Parmense.....	19
2.1 Estensione areale delle tipologie a componente ofiolitica	24
3. La presenza di Cromo esavalente nei corpi idrici sotterranei montani delle province di Parma e Piacenza	31
3.1 Chimismo delle sorgenti desunto dal monitoraggio dell'anno 2011	34
4. Analisi Cartografica	43
4.1 Documentazione cartografica di riferimento.....	43
4.2 stazioni caratterizzate da presenza di cromo esavalente.....	45
4.2.1 <i>Stazioni di monitoraggio PC-M01-00 e PR-M13-00</i>	46
4.2.2 <i>Stazioni di monitoraggio PC-M03-00, PC-M05, PR-M12-00</i>	51
4.2.3 <i>Stazione di monitoraggio PC-M06-00</i>	59
4.2.4 <i>Stazione di monitoraggio PC-M13-00</i>	62
4.2.5 <i>Stazione di monitoraggio PR-M08-00</i>	65
4.2.6 <i>Stazione di monitoraggio PR-M10-00</i>	67
5. Approfondimenti analitici sulle acque sorgive svolti nel 2014.....	69
5.1 Analisi e risultati sulle acque	69
5.1.1 <i>Materiali e metodi adottati per le analisi chimiche</i>	69
5.1.2 <i>Risultati delle analisi</i>	70
6. Individuazione delle zone di studio e campionamento dei sedimenti/rocce.....	85
6.1 Criteri di campionamento del sedimento/roccia e acque superficiali	85
6.2 Caratterizzazione mineralogico-petrografica e geochemica dei campioni di sedimento/roccia	86
6.3 Analisi e risultati sui sedimenti/rocce e acque superficiali	87
7. Modellazione geochemica	91
7.1 Il modello concettuale.....	91
7.2 La modellazione matematica	93
7.3 Risultati e interpretazione della modellazione	99
7.4 Implicazioni della modellazione geochemica	107
8. Considerazioni conclusive.....	109
Riferimenti bibliografici	113
Allegato Cartografico	117

Premessa

La qualità delle acque sotterranee è strettamente dipendente dall'interazione naturale dell'acqua con le rocce costituenti il bacino idrogeologico e in particolare gli acquiferi attraversati durante il deflusso idrico sotterraneo. La concentrazione di diverse specie chimiche disciolte nelle acque sotterranee evolve naturalmente dalla zona di ricarica degli acquiferi alla zona di recapito finale in funzione anche della lunghezza, dei tempi di percorrenza e delle condizioni ossido-riduttive dell'ambiente idrico sotterraneo. La presenza nelle acque sotterranee, anche ad elevate concentrazioni, di sostanze quali ad esempio ferro, arsenico, ione ammonio, cloruri, è stata osservata nell'ambito del monitoraggio ambientale negli acquiferi di pianura confinati e profondi dell'Emilia-Romagna. Ciò avviene anche in altri contesti idrogeologici simili del bacino padano. Le attività svolte in questi ultimi anni in Emilia-Romagna da Arpa e Regione, finalizzate alla definizione delle concentrazioni di fondo naturale di metalli e altre sostanze inorganiche nelle acque sotterranee profonde di pianura, ha portato ad una prima stima delle concentrazioni di origine naturale.

La definizione dei valori di fondo naturale è necessaria per classificare correttamente lo stato chimico delle acque sotterranee, come previsto dal D. Lgs. 30/09 che recepisce la Direttiva 2006/118/CE (Direttiva acque sotterranee). La mancata definizione dei valori di fondo naturale, nei corpi idrici sotterranei dove sono presenti naturalmente specie chimiche con concentrazioni superiori ai valori soglia stabiliti dal D.Lgs. 30/09, comporta una classificazione dei corpi idrici in stato scarso, con la conseguenza di dover individuare le misure da mettere in atto per ridurre le concentrazioni al di sotto dei valori soglia al fine di ottenere lo stato chimico buono. Pertanto la definizione dei valori di fondo naturale è finalizzata a perfezionare il modello concettuale delle acque sotterranee, ma soprattutto ad individuare le sole componenti antropiche dell'inquinamento per le quali risulta necessario pianificare misure idonee a ridurre gli impatti per ottenere uno stato chimico buono delle acque sotterranee.

La nuova rete di monitoraggio ambientale delle acque sotterranee, attiva dal 2010 (Regione Emilia-Romagna, 2010), ha esteso il monitoraggio già attivo in pianura anche agli acquiferi montani, attraverso una rete di monitoraggio le cui stazioni sono costituite prevalentemente da sorgenti.

Il programma di monitoraggio, calibrato sulla base delle pressioni antropiche e delle caratteristiche dei corpi idrici, ha previsto nel periodo 2010-2015 il monitoraggio delle sorgenti montane con una frequenza triennale, nel 2011 e nel 2014.

Il primo monitoraggio delle sorgenti, effettuato nel 2011, ha confermato che non risultano presenti impatti antropici nei corpi idrici montani se si considerano sostanze organiche di sicura origine antropica (ad esempio organoalogenati, sostanze aromatiche, fitofarmaci, ecc.), mentre risultano di poco superiori ai limiti di legge, ma persistenti nel tempo, le concentrazioni di cromo esavalente in diverse stazioni ubicate nelle province di Parma e Piacenza (Tabella 0.1). In attesa di effettuare approfondimenti sperimentali sull'origine del Cr esavalente, lo stato chimico del triennio 2010-2012 dei corpi idrici sotterranei interessati dalla presenza del metallo, è stato classificato come stato scarso (Figura 0.1).

E' comunque noto, dalla letteratura scientifica, che contesti geologici in cui sono affioranti o presenti rocce ofiolitiche, come nel caso in esame, possono dare luogo a

ritrovamenti nelle acque sotterranee di cromo esavalente per effetto di processi geochimici di interazione acqua-matrice solida legati alla trasformazione di diverse tipologie di minerali contenuti nelle rocce ofiolitiche stesse. All'interno dei corpi idrici in esame non insistono, infatti, attività antropiche tali da giustificare la presenza di questo metallo.

Tabella 0.1: Stazioni di monitoraggio, corpi idrici sotterranei e classificazione stato chimico 2010-2012

Stazione	Corpo idrico	Codice corpo idrico	SCAS 2010-2012	Parametro critico SCAS
PC-M01-00	M Lama - M Menegosa	6320ER	Scarso	Cromo (VI)
PC-M05-00	Ferriere - M Aserei	6370ER	Scarso	Cromo (VI)
PC-M13-00	Ottone - M delle Tane	6430ER	Scarso	Cromo (VI)
PR-M08-00	M Barigazzo	6260ER	Scarso	Cromo (VI)
PR-M12-00	M Orocco	6300ER	Scarso	Cromo (VI)
PR-M13-00	M Lama - M Menegosa	6320ER	Scarso	Cromo (VI)
PC-M03-00	Monte Penna - Monte Nero - Monte Ragola	6360ER	Scarso	Cromo (VI)
PC-M06-00	M Armelio	6380ER	Scarso	Cromo (VI)

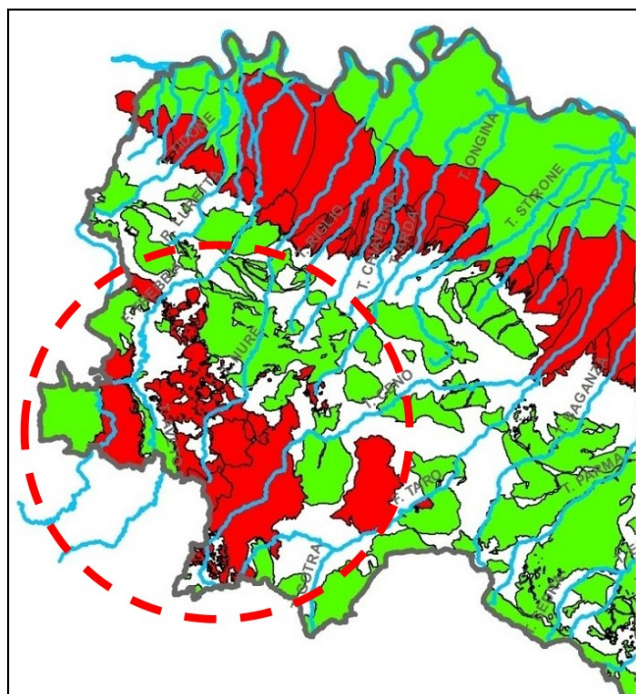


Figura 0.1: Ubicazione dei corpi idrici montani (evidenziati nell'area tratteggiata) in stato chimico scarso per la presenza di cromo esavalente.

Obiettivo del presente studio è, pertanto, la valutazione dei valori di fondo naturale e relativi valori soglia del cromo esavalente potenzialmente correlabile alla presenza di rocce ofiolitiche nei corpi idrici sotterranei montani al fine di classificare correttamente lo stato chimico delle acque sotterranee ai sensi delle Direttiva 2000/60/CE e 2006/118/CE.

Lo studio condotto è stato svolto secondo le fasi di seguito indicate:

- indagine bibliografica;
- recupero e analisi dei dati pregressi;
- analisi cartografica;
- caratterizzazione di campioni di acque e di suolo;
- modellazione geochemica preliminare dell'interazione acqua-suolo.

Vengono di seguito illustrate la metodologia di indagine adottata e i risultati ottenuti a seguito delle attività sperimentali condotte.

1. Indagine bibliografica

All'interno di questo capitolo viene descritto il comportamento chimico e geochimico del cromo in relazione principalmente alla presenza dell'elemento nelle componenti ambientali in stati di ossidazione diversi e a diversa stabilità e pericolosità. Vengono successivamente presentati gli elementi emersi a seguito dell'analisi della letteratura scientifica riguardante il riscontro di elevate concentrazioni di cromo all'interno di rocce e/o terreni a componente ofiolitica e di acque i cui percorsi di filtrazione avvengono all'interno di tali litotipi.

1.1 CROMO

1.1.1 Chimica e geochimica del cromo

Il Cromo è un metallo di transizione appartenente al Gruppo VIB della tavola periodica. Può trovarsi in stati di ossidazione compresi fra -2 a +6. Sin dalla sua scoperta (1797), il cromo ha assunto un ruolo chiave nell'industria chimica e metallurgica. L'ampio spettro di stati di valenza possibili e il colore brillante dei composti del cromo rendono questo elemento versatile e adatto a numerosissime e varie applicazioni in ambito industriale: produzione di leghe di acciaio, placcature, produzione di sali insolubili, produzione di tinture nell'ambito tessile e conciario, lavorazione della seta, produzione di vernici e inchiostri, produzione di ceramiche e additivi propellenti, produzione di catalizzatori per il craking degli idrocarburi e per l'alogenazione, produzione di sostanze protettive per legno e lana (Motzer, 2005).

Tuttavia, solamente due stati di valenza, tra tutti quelli possibili, sono abbastanza stabili da essere effettivamente riscontrati nei sistemi naturali: la forma trivalente, Cr (III), e quella esavalente, Cr(VI) (Accornero et al., 2010; Bertolo et al., 2011; Lelli et al., 2013; Fantoni et al., 2002; Adriano, 2001; Motzer, 2005; Kotas and Stasicka, 2000). Molto raramente si trova in natura anche la forma metallica Cr(0) come inclusione in depositi minerali (Motzer, 2005).

Esistono sorgenti naturali di cromo per cui esso è presente naturalmente, con concentrazione variabile, in tutti i tipi di sistemi ambientali. Come sottolineato in precedenza, il cromo viene utilizzato anche in molte pratiche industriali e, di conseguenza, la concentrazione naturale di cromo può subire incrementi localizzati in seguito a fenomeni di contaminazione di origine antropica (Kotas and Stasicka, 2000; Motzer, 2005). Di seguito vengono illustrati il diverso comportamento geochimico e le sorgenti naturali del cromo nei tre principali sistemi ambientali: corpi idrici, suolo e atmosfera.

Corpi idrici

All'interno di soluzioni acquose il cromo può presentarsi sia nella forma trivalente che in quella esavalente. La speciazione tra queste due forme è estremamente complessa in quanto, in sistemi reali, dipende da diversi fattori la cui influenza non è ancora pienamente nota. I fattori che sembrano essere riconosciuti come influenti sulla speciazione sono: potenziale redox, pH, particolato, sostanza organica, ossigeno

disciolto e cinetiche di ossiduriduzione del cromo (Campanella, 1996). In particolare, nelle soluzioni diluite, il pH e il potenziale redox rivestono un ruolo fondamentale nel determinare l'equilibrio tra il Cr(III) e il Cr(VI) (Adriano, 2001; Kotas and Stasicka, 2000). Il diagramma Eh-pH nel sistema cromo-ossigeno-idrogeno, riportato in Figura 1.1.1, aiuta ad indentificare le condizioni di stabilità delle due forme del cromo in funzione del pH e Eh della soluzione. Le linee tratteggiate delimitano le combinazioni di Eh e pH ammissibili nelle acque naturali. Il diagramma riportato in Figura 1.1 si riferisce alla speciazione del cromo in condizioni standard (ovvero per temperatura di 25° C e pressione di 1 bar), per soluzioni acquose diluite e in assenza di agenti complessanti.

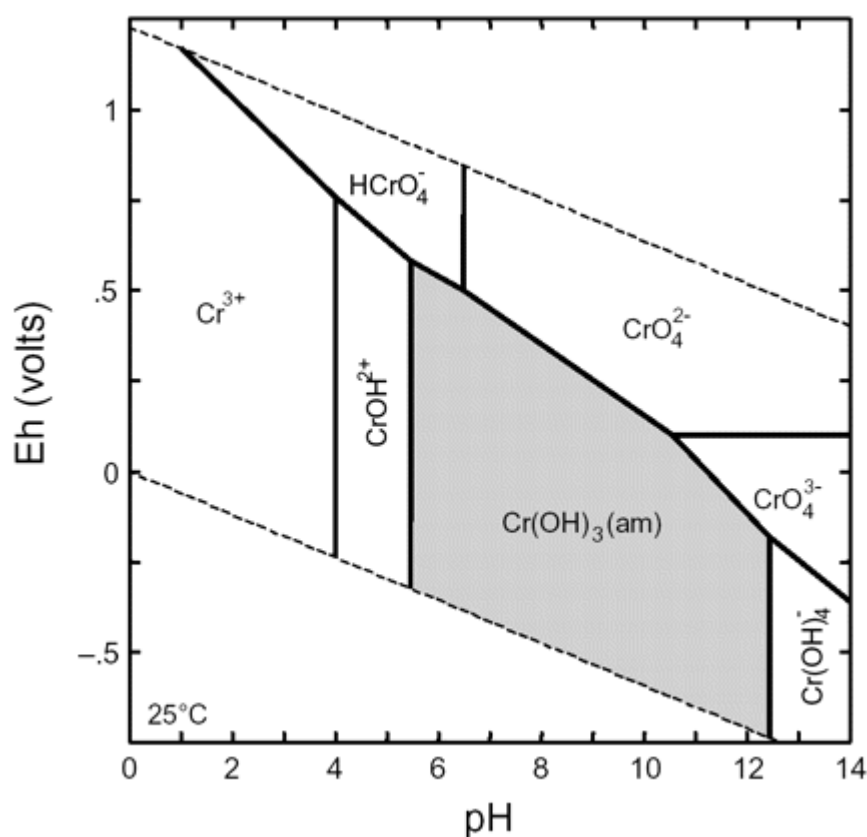


Figura 1.1: Diagramma Eh-pH nel sistema cromo-ossigeno-idrogeno a condizioni standard di temperatura, T , e pressione, p ($T = 25^\circ \text{C}$; $p = 1 \text{ bar}$). Fonte: www.indiana.edu

Nonostante la figura 1.1 sia quantitativamente riferita alle condizioni standard, essa è utile per dedurre alcune considerazioni di tipo qualitativo che caratterizzano la speciazione del cromo nelle acque naturali (Motzer, 2005; Kotas and Stasicka, 2000):

- il Cr(III) è la forma dominante su ampi range di pH e Eh e dovrebbe essere l'unica forma di cromo presente in soluzione in sistemi anossici o subanossici;

- il Cr(VI) risulta termodinamicamente stabile solo in condizioni piuttosto restrittive di pH e Eh ed è predominante in ambienti particolarmente ossidanti (alto valore di Eh) e/o estremamente alcalini (alto valore di pH);
- per valori di pH attorno alla neutralità, il rapporto tra cromo trivalente ed esavalente dipende dalla concentrazione di ossigeno disciolto (in assenza di altri elementi ossidanti o riducenti);
- nel range di pH ed Eh che comunemente caratterizza le acque naturali, il Cr(III) generalmente forma composti insolubili e quindi raramente si riscontrano elevati contenuti di cromo trivalente;
- il cromo esavalente, nel campo delle acque naturali, forma composti altamente solubili. Di conseguenza difficilmente precipita come fase solida.

La speciazione del cromo diventa notevolmente più complessa e difficilmente prevedibile quando sono presenti nella soluzione agenti complessanti, sostanze fortemente riducenti o ossidanti. Questi ultimi, infatti, possono dare luogo a reazioni redox e alterare notevolmente la speciazione del cromo. La presenza di Fe(II), di perossido di idrogeno e di sostanza organica disciolta sono possibili fattori responsabili della riduzione di Cr(VI) a Cr(III) anche in ambienti ossidanti. Analogamente, la presenza di sostanze fortemente ossidanti, in particolare ossidi di manganese, comporta l'ossidazione di Cr(III) a Cr(VI).

Come spesso accade, le reazioni redox sono assimilabili a processi cinetici, in alcuni casi associati a scale temporali elevate, i.e., avvengono in tempi molto lunghi rispetto ad altri processi. Saleh et al. (1989) hanno eseguito diversi esperimenti con l'intento di quantificare le cinetiche che caratterizzano le reazioni redox che coinvolgono il cromo. Tali esperimenti hanno messo in evidenza che la reazione di ossidazione (Cr(III) → Cr(VI)) è caratterizzata da cinetiche piuttosto lente e tempi di dimezzamento dell'ordine di grandezza di anni (0.58-37.2 anni). D'altra parte la riduzione da cromo esavalente a trivalente tende ad essere in alcuni casi istantanea o molto rapida rispetto a quella di ossidazione (con tempi scala dell'ordine di grandezza di giorni o mesi). La speciazione riportata in Figura 1.1.1 si riferisce ad un sistema all'equilibrio e non tiene in considerazione l'eventuale influenza delle cinetiche delle reazioni redox. Di conseguenza, è possibile che un'acqua naturale in condizioni standard presenti una speciazione del cromo differente rispetto a quella suggerita dalla figura 1.1. In tale eventualità la speciazione del cromo non ha ancora raggiunto l'equilibrio associato alle condizioni ambientali di pH e Eh: le reazioni redox stanno ancora evolvendo e la proporzione tra Cr(VI) e Cr(III) non è stabile nel tempo (Kotas and Stasicka, 2000).

Come è possibile dedurre dalla precedente discussione, la completa caratterizzazione del sistema chimico associato al cromo è ancora oggi oggetto di grande interesse nella ricerca, essendo numerosi ancora gli aspetti poco chiari e i fattori di influenza della speciazione del cromo nelle soluzioni acquose. Tuttavia, caratterizzare e prevedere la speciazione del cromo in acqua riveste un ruolo fondamentale dal punto di vista scientifico per poter descrivere ed interpretare il comportamento del cromo in sistemi idrici naturali. Infatti, la forma trivalente e la forma esavalente presentano mobilità e biodisponibilità all'interno dell'acqua tra loro molto differenti.

Il cromo trivalente è caratterizzato da scarsa solubilità ed elevata affinità nei confronti di sostanze adsorbenti presenti in suoli naturali. La mobilità del cromo trivalente è quasi

esclusivamente affidata al trasporto colloidale come specie adsorbita su colloidali. Il cromo esavalente invece forma composti estremamente solubili e la sua concentrazione in acqua non è quindi limitata dalla solubilità delle sostanze cromate. Il cromo esavalente può essere eventualmente adsorbito su sostanze anioniche presenti nel terreno ma difficilmente viene trattenuto per lunghi periodi. Infatti, esso viene facilmente rilasciato in quanto sono numerosi gli anioni che presentano maggiore affinità con la matrice solida del terreno. Tutto ciò rende il cromo esavalente altamente mobile all'interno dei corpi idrici e prontamente disponibile nella biosfera (Hering and Harmon, 2004).

Le sorgenti naturali principali associate al cromo rilevato all'interno dei corpi idrici sono attribuite a tre meccanismi (Hering and Harmon, 2004; Kotas and Stasicka, 2000):

- Alterazione di rocce contenenti cromo (come rocce ultramafiche e mafiche (Motzer, 2005));
- Deposizione secca o umida del cromo contenuto in atmosfera;
- Ruscellamento dei detriti terrestri.

Suolo

La maggior parte del cromo nel suolo è presente principalmente in forma trivalente nel composto insolubile $\text{Cr}(\text{OH})_{3,\text{aq}}$ o adsorbito sulle componenti solide. In entrambi i casi, il cromo risulta essere molto poco mobile riducendo il percolamento di questa molecola negli acquiferi e la sua biodisponibilità per le piante. In presenza di acidi umici e a pH bassi, il cromo trivalente viene immobilizzato all'interno di complessi stabili. La piccola percentuale di cromo presente nel suolo in forma esavalente costituisce gli ioni CrO_4^{2-} e HCrO_4^- . Questi ultimi individuano la forma di cromo più mobile presente nel suolo che tende facilmente ad essere assorbita dagli essere viventi o a trasferirsi nei corpi idrici. Il cromo esavalente rimane legato al suolo solo in piccolissima parte nel caso venga adsorbito da minerali di goethite, colloidali e ossidi di alluminio (Kotas and Stasicka, 2000).

Reazioni di ossido-riduzione consentono di trasformare il cromo da uno stato di valenza all'altro. Da un lato, il cromo trivalente forma complessi mobili con acidi fulvici e citrici del terreno. Tale mobilità consente al Cr(III) di raggiungere zone molto ossigenate in presenza di ossidi di manganese. Al contrario, alcune sostanze riducenti organiche sono in grado di ridurre le sostanze cromate a cromiti in presenza di specifici catalizzatori. Quest'ultimo processo prende il nome di *dechromification* ed è fondamentale per evitare l'accumulo di cromati nel suolo (Kotas and Stasicka, 2000). Il ciclo del cromo all'interno del terreno è schematizzato in Figura 1.2.

Il cromo nel suolo si origina principalmente da due fenomeni (Kotas and Stasicka, 2000):

- alterazione delle rocce primarie contenenti cromo (principalmente rocce mafiche e ultramafiche (Motzer, 2005));
- deposizione secca o umida sul suolo di particelle atmosferiche contenenti cromo.

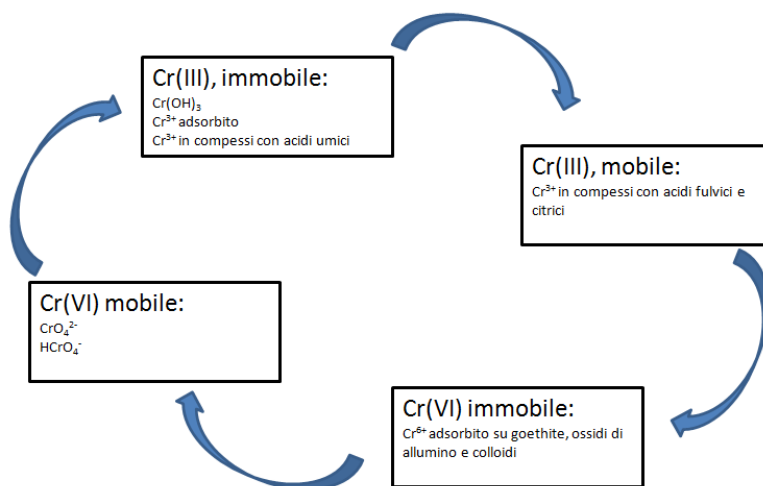


Figura 1.2: Schematizzazione del ciclo del cromo nel terreno.

Atmosfera

Il cromo forma principalmente composti ionici, le cui pressioni di vapore sono generalmente trascurabili. Di conseguenza, il cromo in atmosfera si presenta come solido adsorbito su particolato o disciolto negli aerosol e goccioline. Quindi la chimica del cromo in atmosfera è assimilabile a quella precedentemente descritta per i corpi idrici e suolo.

Il cromo presente in atmosfera deriva principalmente da emissioni antropiche (60-70%, Seigneur and Constantinou, 1995). Le sorgenti naturali principali sono eruzioni vulcaniche ed erosione di terreno e rocce (Kotas and Stasicka, 2000).

1.1.2 Tossicità e limiti di legge

Identificare e quantificare le concentrazioni di Cr(III) e il Cr(VI) negli ambienti naturali (ovvero la speciazione del cromo) è di cruciale importanza nel campo sanitario e delle scienze ambientali in quanto le due specie presentano caratteristiche tossicologiche drammaticamente diverse. Il Cr(III) è considerato un importante nutriente, fondamentale per il metabolismo del glucosio. La dose giornaliera raccomandata di Cr(III) per un adulto è compresa tra 0.5 e 2 mg (Anderson, 1989). Al contrario, i composti del cromo esavalente sono molto tossici se i vapori vengono inalati o entrano in contatto con occhi e pelle. L'inalazione ha conseguenze sia di tipo acuto che di tipo cronico. L'intossicazione per inalazione di tipo acuto può provocare tosse, respiro affannato e dispnea. L'esposizione cronica a cromo per inalazione può provocare ulcerazione o perforazione del setto, bronchiti, decremento della capacità respiratoria e polmonite. Il cromo è tossico anche per contatto con occhi e pelle: aumenta il rischio di contrarre il cancro alla pelle ed è riconosciuto essere uno dei più diffusi allergeni per l'uomo. Si sospetta essere teratogeno ed è classificato come cancerogeno di elevata pericolosità da US EPA, responsabile di cancro polmonare (Adriano, 2001).

In considerazione della rilevante diversa tossicità riconosciuta ai due principali stati di ossidazione del cromo presenti in natura, i limiti di concentrazione imposti dalla legislazione sono diversi. In Italia, la regolamentazione sul cromo è contenuta nel Decreto Ministeriale del 25 ottobre 1999.

A livello nazionale, per la valutazione della qualità delle acque potabili è stato stabilito un valore guida per il cromo totale, ottenuto come somma del Cr(III) e del Cr(VI) pari a 50 µg/l. Questo valore, riportato nelle linee guida dell'Organizzazione Mondiale della Sanità e nella Dir. 98/83CE, è stato recepito dal D.Lgs.31/2001 e s.m.i. Non esiste, quindi, attualmente in Italia un limite specifico per la concentrazione del Cr(VI). Dal 1 luglio 2014 nel solo stato della California (USA) vige un MCL (Maximum Contaminant Level) per il Cr (VI) pari a 10 µg/l.

Per quanto riguarda la qualità delle acque sotterranee, a livello nazionale, le misure ambientali di protezione delle risorse idriche dalla contaminazione chimica sono contenute nel D. Lgs. 152/06. I valori di Concentrazioni Soglia di Contaminazione (CSC), ovvero i valori al di sopra dei quali è necessario procedere alla caratterizzazione del sito, previsti dal decreto per le acque sotterranee, valori di Cr (VI) pari a 5 µg/l e per il cromo totale pari a 50 µg/l. La stessa normativa prevede, per i terreni, CSC pari a 150 e 800 mg/Kg rispettivamente per siti destinati a verde pubblico, privato e residenziale e siti destinate ad uso industriale e commerciale. Le CSC di Cr(VI) sono fissate, invece, a 2 e 15 mg/Kg rispettivamente. Per le acque sotterranee gli stessi limiti sopra elencati (5 µg/l per il Cr (VI) e 50 µg/l per il cromo totale) rappresentano i valori soglia stabiliti dal D. Lgs. 30/09 per la definizione dello stato chimico dei corpi idrici sotterranei.

Il limite che vige in Europa per le acque minerali è pari a 50 µg/l ai sensi della direttiva 2003/40/EC riferito al cromo totale.

1.2 LE OFIOLITI E LA PRESENZA DI CROMO IN COMPLESSI OFIOLITICI E ACQUE AD ESSI ASSOCIATI

Considerando che l'origine del cromo nelle acque e nel suolo è legata all'alterazione di rocce contenenti cromo, come rocce ultramafiche e mafiche (Motzer, 2005), di seguito si descrivono le principali caratteristiche geologiche e geochemiche di queste rocce.

Il termine ofiolite (riferito, come noto, alla particolare colorazione verde delle rocce e derivante dal greco ophis = serpente e lithos = roccia) indica una associazione di rocce basiche e ultrabasiche attribuita a frammenti alloctoni di antica crosta oceanica e attualmente affioranti lungo fasce orogeniche di età paleozoica e meso-cenozoica. Il termine è stato utilizzato inizialmente da Brongniart nel 1813 in riferimento ad un gruppo di serpentiniti e diabasi delle Alpi. Agli inizi del 1900 Steinmann associò alle serpentiniti basalti a cuscino e selce con resti fossili di radiolariti.

L'interesse per queste rocce aumentò a partire dai primi anni sessanta del novecento, con la scoperta che questa sequenza di rocce era simile a quella che si ritrova nei fondali oceanici in espansione. La presenza di queste associazioni rocciose è stata riscontrata in quasi tutte le catene montuose formatesi dalla collisione fra due placche, in particolare lungo le regioni circumpacifiche e mediterranee.

La Figura 1.3 mostra (in rosso) la distribuzione delle ofioliti, evidenziandone la presenza diffusa nelle diverse aree continentali.

In Italia, litotipi ofiolitici sono stati riscontrati in affioramento sulle Alpi, nell'Appennino ligure ed emiliano e in quello meridionale calabrese, oltre all'isola d'Elba.

Tali riscontri hanno contribuito a supportare la convinzione che le sequenze ofiolitiche e le loro coperture rappresentino sezioni di crosta oceanica dislocata e traslata tettonicamente sulla crosta continentale, portando alla riformulazione delle teorie riguardanti l'evoluzione della catena appenninica ed alpina (si veda ad esempio Decandia and Elter, 1969; 1972; Abbate et al., 1970; Bezzi and Piccardo, 1970; Elter, 1972).

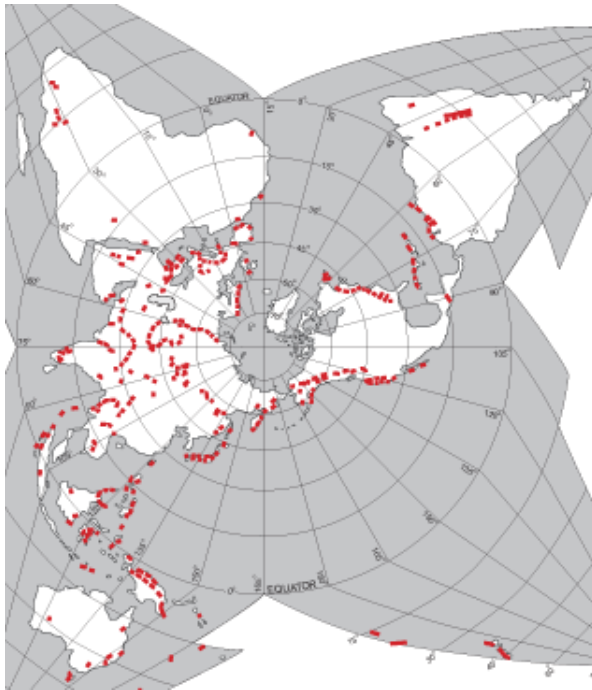


Figura 1.3: Localizzazione di serpentiniti ed ofioliti (da Oze, 2007).

Attualmente il termine ofiolite indica una particolare associazione di rocce mafiche o ultramafiche nell'ambito della quale si riscontra la presenza, procedendo dal basso verso l'alto, delle seguenti rocce:

1. Complesso ultrabásico costituito da peridotiti di tipo harzburgitico e/o lherzolitico, metamorfosate tettonicamente, che rappresentano la parte superiore del mantello terrestre;
2. Complesso intrusivo, costituito nella porzione superiore da gabbri a tessitura isotropa, nella parte inferiore da gabbri e peridotiti con stratificazione orizzontale;
3. Complesso filoniano costituito da dicchi stratificati la cui messa in posto avverrebbe mediante iniezione in una ristretta fascia della dorsale oceanica (mancano o sono scarsamente sviluppati in alcune sequenze ofiolitiche);

4. Complesso vulcanico, formato in prevalenza da lave basaltiche a cuscino messe in posto in ambiente sottomarino;
5. Copertura di rocce sedimentarie di mare profondo quali calcari e diaspri.

Complessivamente lo spessore medio delle sequenze ofiolitiche è pari a circa 2 km, e può raggiungere, anche se raramente, i 10-12 km, come è stato riscontrato in Oman.

La circolazione di fluidi idrotermali attraverso la crosta oceanica neoformata causa la serpentinizzazione delle peridotiti e l'alterazione dei minerali costituenti i gabbri e i basalti verso associazioni mineralogiche di più bassa temperatura. L'idratazione e l'ossidazione di olivine e pirosseni durante la serpentinizzazione portano alla formazione di serpentino (lizardite, chrysotilo e antigorite), talco, clorite, tremolite, brucite e magnetite. Inoltre, la formazione di magnetite favorisce la presenza di Fe, Co, e leghe di Ni (Oze, 2004 e riferimenti bibliografici inclusi).

La presenza di rocce ofiolitiche riveste grande interesse dal punto di vista ambientale, essendo la composizione mineralogica e chimica di tali rocce caratterizzata da elevate concentrazioni di metalli potenzialmente tossici quali cromo, nichel, cobalto, manganese che, a seguito di processi di alterazione, dissoluzione e/o ossidoriduzione tendono a concentrarsi nei suoli e a passare nelle acque di percolazione (Oze, 2007 e riferimenti inclusi). L'eventualità che si inneschino tali meccanismi suggerisce che tali litotipi possano costituire una sorgente di contaminazione non antropogenica.

All'interno di rocce ultramafiche e dei suoli prodotti dall'alterazione di tali rocce, le concentrazioni in cromo possono raggiungere concentrazioni molto elevate.

Ad esempio Faure (1992) riporta un valore medio della concentrazione di cromo nelle peridotiti pari a 1800 ppm. Oze e al., (2007) indicano valori compresi fra 1000 e 60000 mg/Kg in suoli e sedimenti prodotti da alterazione di rocce ultramafiche e serpentiniti di rocce ofiolitiche.

All'interno di tali litotipi il cromo risulta contenuto principalmente in spinelli (cromite, Mg-Al-cromite, Al-cromite) e, in misura minore, in cloriti (e.g. Caillaud et al., 2009), pirosseni e ossidi e idrossidi di Fe (e.g. Gasser et al., 1995).

Secondo alcuni autori i cromospinelli rappresenterebbero una sorgente meno significativa di cromo rispetto ai silicati di cromo, in relazione alla loro elevata resistenza ai processi di alterazione e, conseguentemente, alla loro scarsa biodegradabilità (Oze et al., 2004; Rajapaksha et al., 2013). Tale comportamento può favorire l'accumulo di cromite all'interno dei suoli (Garnier et al., 2008).

Un aspetto molto discusso nella letteratura scientifica riguarda il riscontro di contaminazioni anche significative in cromo esavalente all'interno di acque di filtrazione in contesti geologici caratterizzati dalla concomitante assenza di evidenze di fonti di contaminazione antropica e presenza di affioramenti di rocce ofiolitiche, generalmente comprendenti basalti, gabbri, rocce ultramafiche interessate da processi di serpentinizzazione e coperture sedimentarie associate. Il cromo presente all'interno della matrice solida, infatti, si trova allo stato di ossidazione trivalente.

Ad esempio, Oze et al. (2004) analizzano acque sorgive provenienti da rocce ultramafiche nei pressi di Cazadero (California), rilevando concentrazioni di Cr(VI) comprese fra 12 e 22 µg/l; Gough et al. (1989) riportano, per acque provenienti da suoli serpentinitici della Tehama County (California), valori anche superiori a 20 µg/l; Robles-Camacho e Armieta (2000) rilevano, in acque sotterranee provenienti dalla

Leon Valley, Mexico, concentrazioni di 12 $\mu\text{g/l}$ che gli autori attribuiscono alle rocce ultramafiche della Sierra de Guanajuato; Ball e Izbicki (2004) analizzano acque sotterranee provenienti da depositi alluvionali mafici nel Mojave Desert le cui concentrazioni raggiungono i 60 $\mu\text{g/l}$; Gonzales et al. (2005) rilevano in acque sotterranee della Santa Cruz County, California, circolanti all'interno di un complesso ofiolitico concentrazioni di comprese fra 4 e 33 $\mu\text{g/l}$.

Valori elevati, compresi fra 2 e 180 $\mu\text{g/l}$ sono stati riscontrati anche in Grecia, Assopos basin (Economou-Eliopoulos, 2011).

Per quanto riguarda gli studi che interessano il territorio italiano, Fantoni et al. (2002) analizzano 58 campioni di acque provenienti da sorgenti localizzate in provincia di La Spezia, nell'Appennino Settentrionale, riscontrando concentrazioni in Cr(VI) comprese fra 5 e 73 $\mu\text{g/l}$. Gli Autori, sulla base di considerazioni di tipo petrografico e geochimico correlano le concentrazioni riscontrate alle formazioni ofiolitiche, costituite principalmente da ultramafiti e serpentiniti, presenti nell'area in esame. Gli Autori riportano contenuti in cromo, all'interno di sedimenti, compresi fra 684 e 2740 ppm.

Lelli et al. (2013) presentano i risultati di una analisi condotta su campioni di suolo ed acque localizzati nella pianura costiera di Cecina, provincia di Livorno, e nel settore interno appenninico adiacente riscontrando nelle acque concentrazioni in Cr(VI) fino a 49 $\mu\text{g/l}$. Estesi affioramenti ofiolitici risultano presenti all'interno dell'area in esame e depositi da essi derivati formano una significativa porzione dell'acquifero multistrato di pianura. Gli Autori riportano concentrazioni in cromo, riferiti a 15 campioni di serpentiniti, compresi fra 1435 e 2700 mg/Kg.

Margiotta et al., (2012) riportano, per acque provenienti dal settore settentrionale del massiccio del Pollino, nell'Appennino meridionale, valori massimi di cromo totale pari a circa 35 $\mu\text{g/l}$.

Langone et al. (2013) analizzano acque sorgive dell'Appennino toscano riportando, per acque associate a interazione con serpentiniti, valori di cromo esavalente pari a circa 50 $\mu\text{g/l}$. Il contenuto in cromo delle rocce analizzate è indicato fra 2500 e 3100 ppm.

Gli Autori segnalano, in generale, la pressochè equivalente concentrazione di cromo esavalente e cromo totale e l'associazione di concentrazioni elevate in cromo con acque di tipo bicarbonato-magnesiaco circolanti in rocce ofiolitiche serpentinite.

Il riscontro, all'interno di acque di circolazione, della forma esavalente del cromo, comporta la necessità di un processo di ossidazione della forma trivalente presente nella matrice solida.

Quali possibili accettori di elettroni sono indicati in letteratura ossidi di Mn, ossidrossidi di Fe (III), H_2O_2 , O_2 disciolta e gassosa (Fantoni et al., 2002 e riferimenti inclusi).

Il ruolo svolto dagli ossidi di Mn è stato analizzato sperimentalmente da Oze et al. (2007). Gli Autori rilevano che la presenza di birnessite favorisce il processo di ossidazione da cromo trivalente a cromo esavalente.

Rajapaksha et al. (2013) evidenziano l'importanza della presenza di sostanza organica nel favorire, al contrario, il processo di riduzione da cromo esavalente a cromo trivalente.

Per quanto riguarda il settore montano delle province di Parma e Piacenza, la presenza di cromo esavalente all'interno di acque sorgive è segnalato in uno studio condotto nel 2009 in provincia di Piacenza (Enia, 2009).

Nell'ambito di tale analisi sono state riscontrate concentrazioni dell'ordine di 30-40 $\mu\text{g/l}$ in alcune sorgenti dei territori di Bobbio e Coli, caratterizzati da estesa presenza di

ammassi ofiolitici. Le numerose sorgenti presenti in questo settore, sono risultate caratterizzate da concentrazioni sempre superiori a 5 µg/l, con un valore medio di 10-15 µg/l. Valori mediamente inferiori (13-14µg/l) sono stati registrati nell'area di Ferriere (sorgenti sul T. Lardana). Valori mediamente compresi tra 15 e 25 µg/l sono stati riscontrati localmente nei Comuni di Cortebruggnatella, Cerignale, Farini e Morfasso.

Per quanto riguarda studi riguardanti la caratterizzazione chimica e mineralogica di terreni presenti all'interno dell'area in esame si segnalano i lavori di Venturelli et al. (1997) riguardanti la caratterizzazione chimica e la mobilità di alcuni metalli pesanti in ultramafiti e suoli ad esse associati in provincia di Parma, nel settore di Monte Prinzerà (gli Autori riscontrano concentrazioni in cromo pari a 2463 mg/kg nell'ultramafite e superiori a 4000 mg/Kg in due campioni di suolo) e di Dinelli et al. (1997) riguardanti la caratterizzazione chimica e la mobilità di alcuni metalli pesanti in suoli sviluppati su substrati serpentinosi nel settore di Monte Prinzerà e Rocca Prebalza (Provincia di Parma) e Guglieri (provincia di Piacenza), riscontrando valori medi di cromo pari a 3500 ppm nella roccia e superiori a 4500 ppm nei suoli.

La cartografia relativa alla distribuzione del cromo totale estratto in acqua regia presente nei suoli della pianura e collina piacentini segnala, in corrispondenza del settore collinare-montano, valori compresi fra 200 e 800 mg/kg.

2. **Complessi ofiolitici dell'Appennino Piacentino Parmense**

Per una descrizione approfondita relativa agli aspetti tettonici, stratigrafici e paleogeografici relativi alla catena appenninica e appenninica settentrionale in particolare, si rimanda alla letteratura scientifica di settore, sintetizzata all'interno delle note illustrative ai Fogli della carta geologica d'Italia in scala 1:50.000 (Vescovi, 2002; Cerrina Feroni et al., 2002; Elter et al., 2002).

La descrizione delle unità tettoniche affioranti è contenuta nelle stesse note illustrative ai Fogli della carta geologica d'Italia in scala 1:50.000 e nelle legende della cartografia geologica a scala 1:50.000 e 1:10.000, cui si è fatto riferimento per gli elementi di interesse.

L'attenzione legata alle implicazioni geologiche, stratigrafiche, tettoniche e strutturali derivanti dalla significativa presenza, all'interno di questo settore, di rocce ofiolitiche all'interno delle successioni cretache pre-flysch, note come "complessi di base" si evidenzia in diversi lavori in cui gli Autori propongono che le sequenze ofiolitiche e le loro coperture rappresentino sezioni di crosta oceanica dislocata e traslata tettonicamente sulla crosta continentale (Decandia and Elter, 1969; 1972; Abbate et al., 1970; Bezzi and Piccardo, 1970; Elter, 1972; 1994). In questo ambito viene riconosciuta la giacitura secondaria delle masse ofiolitiche appartenenti ai "complessi di base" delle Unità Liguri e vengono proposte ricostruzioni paleogeografiche che suddividono il bacino oceanico, la cui presenza è rappresentata dalle ofioliti dell'Appennino Settentrionale, in due domini, un Dominio Ligure Interno e un Dominio Ligure Esterno (Decandia and Elter, 1969; 1972; Elter, 1972; 1975). Questo schema prevede per il Dominio Ligure Esterno una posizione più vicina al margine continentale austroalpino e per il Dominio Ligure Interno la collocazione al centro del bacino oceanico.

L'Appennino settentrionale viene attualmente interpretato come il risultato della sovrapposizione tettonica di un Insieme Esterno Umbro-toscano ed un insieme Interno Ligure-Emiliano. L'insieme esterno è formato da uno zoccolo continentale appartenente alla Placca Apula su cui poggiano, scollate e deformate, le successioni mesozoiche-terziarie che ne rappresentano l'originaria copertura sedimentaria.

L'insieme interno è formato da una serie di unità tettoniche che, come testimonia la presenza di ofioliti, si sono formate in ambiente oceanico, estendendosi eventualmente anche sulla parte più assottigliata dei margini continentali adiacenti. Queste unità hanno abbandonato il loro substrato originario, scomparso in subduzione, per sovrascorrere da ovest verso est sull'Insieme Esterno, formando una coltre alloctona. La figura 2.1 mostra lo schema tridimensionale della sovrapposizione tettonica delle principali unità dell'Appennino settentrionale.

Le unità appartenenti al dominio esterno affiorano prevalentemente in Toscana. In Liguria ed Emilia predominano i terreni dell'Insieme Ligure (Unità Liguri alloctone).

A Nord-Ovest del Golfo di La Spezia e della Lunigiana le strutture toscane scompaiono al di sotto delle Liguridi. La coltre alloctona è interrotta da alcune finestre tettoniche:

- Finestra di Monte Zuccone, in alta Val di Taro, in cui l'Unità di Canetolo sovrasta la parte superiore del Macigno Toscano;

- Finestra di Bobbio dove il F. Trebbia ha inciso un complesso (formazione di Bobbio) correlabile con quello del Cervarola;
- Finestra di Salsomaggiore dove affiora un flysch arenaceo del Miocene medio che potrebbe rappresentare un prolungamento della formazione Marnoso-arenacea umbra (Elter, 1994).

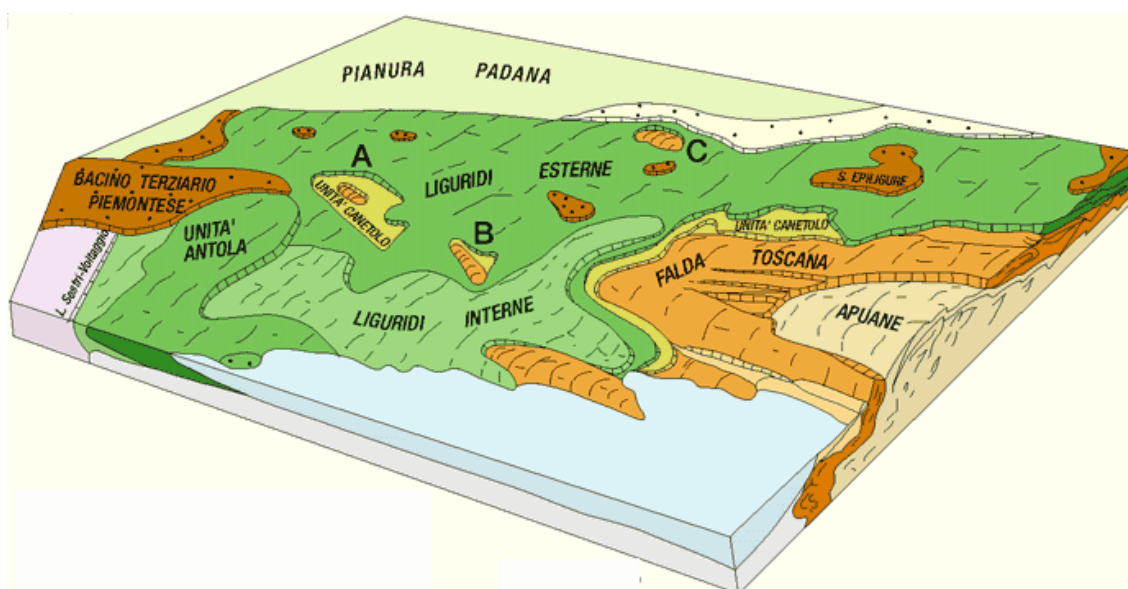


Figura 2.1: schema tridimensionale della sovrapposizione tettonica delle principali unità dell'Appennino settentrionale (da Elter, 1994) A = finestra tettonica di Bobbio, B=finestra tettonica di M. Zuccone, C=finestra tettonica di Salsomaggiore

All'interno del settore in esame la presenza di ofioliti è associata principalmente alle Unità Liguri. Queste comprendono unità tettoniche provenienti dal Dominio Ligure Interno e dal Dominio Ligure Esterno.

Alle unità tettoniche del Dominio Ligure Interno viene attribuita un'origine oceanica, in relazione alla presenza di ofioliti in posizione primaria alla base di una successione sedimentaria che inizia con i Diaspri del Giurassico superiore, cui seguono Calcari a Calpionelle e Argille a Palombini. Nel Cretacico superiore, questo dominio è caratterizzato da una sedimentazione torbiditica-silicoclastica rappresentata dal Gruppo degli Scisti della Val Lavagna e dalle Arenarie di Monte Gottero. Seguono in continuità le Argilliti di Giaiette e la Formazione di Tavarone, del Paleocene inferiore, contraddistinti dalla presenza di depositi clastici grossolani. Questa successione è rappresentativa di un settore di litosfera oceanica in progressivo avvicinamento a una zona di subduzione, con una evoluzione da depositi di piana bacinale a depositi di fossa e di scarpata inferiore.

Queste formazioni affiorano, all'interno dell'area in esame, in un settore arealmente limitato, corrispondente al margine regionale sud-occidentale, nei pressi del confine con la regione Liguria.

I litotipi a componente ofiolitica presenti all'interno dell'area in esame sono principalmente riconducibili alle Liguridi Esterne, che risultano solitamente scollate e

traslate in corrispondenza dei complessi sedimentari del Cretacico superiore, noti in letteratura come “complessi di base”.

La presenza di ofioliti è principalmente associata, nell’ambito della cartografia di riferimento, ai seguenti complessi:

- Complesso di Casanova (Unità tettonica Ottone);
- Complesso di Monte Veri (Unità tettonica Ottone);
- Complesso di Pietra Parcellara (Unità tettonica Groppallo);
- Complesso di Monte Ragola (Unità tettonica Monte delle Tane);
- Complesso di Case Boscaini (Unità tettonica Grotta).

All’interno di questi complessi, che comprendono, in relazione ai processi che li hanno generati e portati alla loro attuale collocazione, termini litologici diversi, gli Autori distinguono localmente litozone ad arenarie ofiolitiche, a brecce mono e/o poligeniche a matrice arenitica e/o pelitica a componente ultramafica variabile da predominante a subordinata. Ad esse si associano localmente olistoliti, anche di notevoli dimensioni, di rocce ad affinità ofiolitica, fra cui serpentiniti, basalti, oficalciti, gabbri, diaspri, argille a palombini, graniti.

Complesso di Casanova (Unità tettonica Ottone)

È presente in affioramento soprattutto in provincia di Parma, nelle valli del F. Taro e del T. Ceno. Affioramenti significativi sono indicati in corrispondenza del confine sud occidentale della Regione Emilia-Romagna con la Liguria, nei settori in cui si originano il F. Taro e il T. Ceno, nei pressi dell’abitato di S. Maria del Taro e M. Penna rispettivamente. Un affioramento significativo è costituito dai rilievi del M. Maggiorasca, ai confini fra la provincia di Parma e Piacenza, settore in cui si originano il T. Nure e corsi d’acqua secondari (T. Anzola, T. Lecca) tributari del T. Ceno.

Lungo il corso del F. Taro sono segnalati affioramenti a monte dell’abitato di Borgo Val di Taro, in Valmozzola e Valmanubiola, nel settore compreso fra Ghiare, Ostia Parmense e Berceto (Groppo di Gorro).

In provincia di Piacenza, affioramenti riferibili al Complesso di Casanova risultano localizzati nelle vicinanze del confine con la regione Liguria, nel settore compreso fra il F. Trebbia e il T. Aveto e, lungo il corso del F. Trebbia, fino alla località Ponte Organasco, ad Ovest di Cerignale.

Il Complesso di Casanova viene descritto in letteratura come una Unità che contiene ofioliti rimaneggiate interposte come olistoliti in sedimenti del Campaniano inf., prevalentemente rappresentati da brecce monogeniche e poligeniche ed arenarie torbiditiche a dominante componente ofiolitica. Le ofioliti, principalmente rappresentate da basalti e serpentiniti, affiorano in corpi di dimensioni variabili da qualche decina di metri a masse che si estendono per alcuni chilometri, con spessori massimi di 150-200m. Lo spessore massimo del complesso è valutato, ad esempio, in 400-500m, nel settore compreso fra Groppo Maggio e Belforte, in provincia di Parma. Nell’ambito del complesso di Casanova vengono localmente distinte litozone diverse:

- Arenarie ofiolitiche (CCVa): si tratta di arenarie torbiditiche grossolane a marcata componente ofiolitica, in strati medi e sottili, gradati, intecalati tra argilliti grigioscure.
- Argille a blocchi (CCVb): si tratta di brecce sedimentarie formati da depositi caotici in cui clasti prevalentemente costituiti da calcilutiti biancastre,

subordinatamente frammenti di basalti, serpentiniti, graniti, oficalci, diaspri, calcari tipo maiolica, arenarie verdi e a volte clasti di breccie, sono immersi in una matrice argillosa grigiastria, finemente scagliettata. La dimensione dei clasti interclusi è solitamente decimetrica (1-2 dm), ma sono presenti, talvolta, elementi di maggiori dimensioni. Gli spessori variano da qualche metro ad alcune centinaia di metri. Localmente viene distinta anche una litozona (CCVb1) a breccie poligeniche a matrice pelitica.

- Breccie poligeniche (CCVc): breccie poligeniche costituite da clasti, in genere decimetrici o centimetrici, di varia natura, tra cui si notano calcari tipo "palombino", arenarie verdi, diaspri, argilloscisti nerastri, basalti, serpentiniti, graniti; la matrice argillosa o sabbiosa è sempre molto scarsa e i clasti, da spigolosi a subarrotondati, spesso vengono a contatto tra di loro.
- Siltiti nerastre (CCVd): argilliti siltose nerastre alternate da arenarie fini grigio scure in strati sottili.

Sono inglobati come olistoliti, o si interpongono tettonicamente, lembi riferibili ad argille a palombini, serpentiniti, breccie serpentinitiche monogeniche, breccie serpentinitiche poligeniche, basalti a pillows, breccie basaltiche, graniti.

Le serpentiniti si rinvengono anche in affioramenti estesi con spessori che spesso superano il centinaio di metri. Un affioramento di notevole estensione si localizza nel settore da Roccamurata al Groppo di Gorro, alla zona di Lozzola e alla Val Manubiola, per una estensione lineare di oltre 7 chilometri e spessori massimi di 150-200 metri. Affioramenti minori, ma sempre di notevole dimensione, sono presenti nel Groppo delle Tassare (2 km a sud-est di Belforte), a Pellerzo, sui versanti orientali del Groppo della Donna e al Groppo Maggio.

Le serpentiniti si presentano in genere da massive ad intensamente fratturate, di colore verde scuro o violaceo che diventa localmente verde chiaro per la presenza di minerali fillosilicatici quali talco, steatite, saponite. Il grado di trasformazione della roccia è generalmente elevato.

Le breccie serpentinitiche monogeniche sono costituite da soli clasti di serpentiniti, immersi in una scarsa matrice serpentinitica o privi di matrice.

Le breccie serpentinitiche poligeniche rappresentano una variazione delle breccie serpentinitiche monogeniche in quanto, ai clasti di serpentiniti che rappresentano gli elementi preponderanti delle rocce, si associano più rari clasti di rocce sedimentarie, in particolare clasti calcarei.

I basalti a pillow costituiscono masse rocciose intercalate nelle breccie. Appaiono talvolta brecciati. Ad essi si associano localmente basalti senza forme di raffreddamento, afirici e basalti a grana grossolana.

Complesso di Monte Veri (Unità tettonica Ottone)

È presente in affioramento quasi esclusivamente in provincia di Piacenza, dove affiora principalmente nel settore compreso fra il F. Trebbia e il T. Aveto, nei pressi dell'abitato di Centenaro, lungo il versante sud-orientale del M. Aserei, a sud-ovest dell'abitato di Ferriere.

Il complesso è costituito da olistoliti riferibili alla formazione delle Argille a Palombini immersi in un'abbondante matrice pelitica, interpretata come un sedimento rigenerato, derivato dalla frazione pelitica delle Argille a Palombini.

Nel Complesso di Monte Veri si intercalano tre litofacies costituite rispettivamente da arenarie ofiolitiche (MVEa), breccie poligeniche a matrice pelitica (MVEb) e breccie poligeniche a matrice arenitica (MVEc), con caratteristiche analoghe a quelle del Complesso di Casanova. E' segnalata la presenza di olistoliti di basalto, serpentiniti, gabbri, graniti, diaspri, calcari a calpionelle.

Complesso di Pietra Parcellara (Unità tettonica Groppallo)

Il Complesso di Pietra Parcellara è presente principalmente in provincia di Piacenza. Affioramenti significativi si osservano in corrispondenza del M. Menegosa e dell'abitato di Groppallo a sud-est di Farini.

Si tratta principalmente di argilliti grigio scure, a prevalenti clasti calcilutitici chiari tipo palombino, in matrice argillosa o siltosa, più rari i clasti di areniti scure e calcareniti.

All'interno del complesso sono state distinte localmente due litozone: un complesso dominato da olistoliti di arenarie ofiolitiche (CPPa) e un complesso dominato da olistoliti di breccie poligeniche (CPPb).

Si associano localmente olistoliti eterometrici di serpentiniti (peridotiti lherzolitiche serpentinite) localmente brecciate, corpi di breccie poligeniche grano-sostenute a prevalenti clasti di serpentinite, olistoliti eterometrici di calcari micritici biancastri contenenti liste e noduli di selce (calcari a Calpionelle auctt.), lembi di argilliti rossastre.

Complesso di Monte Ragola (Unità tettonica M. Delle Tane)

Si localizza principalmente in provincia di Piacenza. Estesi affioramenti sono presenti in corrispondenza dei rilievi di M. Ragola e M. Megna e dell'abitato di Cassimoreno, e dei rilievi di M. Gavi, M. S. Agostino e M. Armelio nel settore compreso fra il T. Perino e il F. Trebbia. Si tratta di un'unità eterogenea, costituita da differenti lembi formazionali e da olistoliti di rocce ad affinità ofiolitica, che si alternano senza un preciso ordine stratigrafico.

Vengono localmente distinte arenarie ofiolitiche (MRAa), breccie mono e poligeniche a matrice pelitica (MRAb), breccie poligeniche a matrice arenitica (MRAc). Si associano olistoliti in prevalenza di ultramafiti, con differente grado di serpentizzazione e, in subordine, di granuliti basiche, granuliti quarzo feldspatiche, calcari a calpionelle, basalti, granitoidi.

Complesso di Case Boscaini (Unità tettonica Grotta)

Affiora principalmente in provincia di Parma tra il T. Dordone e il T. Ceno, nella zona compresa tra il T. Ceno e il F. Taro, nell'area compresa tra M. Zirone e Piantonia.

Si tratta di un complesso simile al complesso di Pietra Parcellara costituito da depositi clastici grossolani, di natura torbida, cui sono associati olistoliti di natura essenzialmente ofiolitica. E' caratterizzato da breccie argillose formate da blocchi più o meno stratiformi di calcari tipo palombino e/o tipo maiolica e calcari marnosi grigio-verdi, immersi in una matrice argillosa, in cui sono intercalate anche arenarie siltose grigie in strati sottili e corpi lenticolari marnosi. Al suo interno è stata distinta una litozona a breccie poligeniche (CCBb) costituita da breccie grano sostenute ad elementi ofiolitici e sedimentari in rapporti variabili. Localmente le breccie passano a conglomerati fini ed arenarie grossolane gradate a composizione prevalentemente ofiolitica.

Sono associati olistoliti costituiti da serpentini, calcari a calpionelle, argille a palombini, arenarie torbiditiche, argille varicolori, diaspri.

2.1 ESTENSIONE AREALE DELLE TIPOLOGIE A COMPONENTE OFIOLITICA

Al fine di valutare la tipologia di terreni a componente ofiolitica maggiormente presenti in affioramento all'interno dei territori delle province di Parma e Piacenza, si è proceduto ad estrarre dalla cartografia geologica disponibile in formato Arc-Gis le voci di legenda riferibili ai termini litologici a componente ofiolitica attribuite ai complessi di base.

La base cartografica di riferimento è costituita dalla documentazione di seguito elencata:

- Fogli in scala 1:50.000
- 215 Bedonia
- 216 Borgo Val di Taro
- 217 Neviano degli Arduini
- 197 Bobbio
- 198 Bardi
- 199 Parma Sud-Ovest
- 179 Ponte dell'Olio

La documentazione in scala 1:50.000 è stata completata nei settori più occidentali della provincia di Piacenza (ad ovest della direttrice Ottone – Passo Penice) e nel settore meridionale della provincia di Parma (compreso fra le direttrici M. Gottero-sud di Bardi ad ovest, sud di Bardi-ovest di Langhirano a nord, ovest di Langhirano – M. Sillano ad est), con la documentazione su base informatica in scala 1:10.000.

Le voci di legenda estratte sono state raggruppate nelle seguenti tipologie:

- Serpentiniti
- Arenarie ofiolitiche
- Argille a blocchi
- Basalti e breccie basaltiche
- Breccie a matrice arenitica
- Breccie a matrice pelitica
- Breccie ad elementi ofiolitici
- Breccie ofiolitiche
- Breccie poligeniche
- Breccie poligeniche a matrice arenitica
- Breccie poligeniche a matrice pelitica
- Breccie poligeniche grano-sostenute
- Breccie poligeniche matrice-sostenute
- Breccie serpentinitiche
- Gabbri
- Litofacies a breccie poligeniche
- Oficalciti

Per ciascuna voce si è proceduto al calcolo dell'estensione in affioramento all'interno di ciascuna provincia e della totalità del territorio di interesse. È stata calcolata, successivamente, la percentuale di territorio occupata da ciascuna tipologia rispetto al territorio occupato dalla somma delle tipologie considerate.

I risultati dell'elaborazione sono riportati all'interno della tabella 2.1.

Sono riportati in grassetto i termini estratti dal 10.000 e sommati al 50.000.

Tabella 2.1: estensione areale delle tipologie a componente ofiolitica considerate

SERPENTINITI						
sigla	nome	Km ² PC	Km ² PR	Km ² PC+PR	totale Km ²	% area totale
CCBsr	Complesso di Case Boscaini - Serpentiniti	0.07	2.96	3.02	50.54	25.97
CCVsr	Complesso di Casanova - serpentiniti	0.91	5.97	6.88		
CPPsr	Complesso di Pietra Parcellara -serpentiniti	2.47	0.98	3.45		
MRAsr	Complesso di Monte Ragola - serpentiniti	30.94	4.33	35.27		
MVEsr	Complesso di Monte Veri-serpentiniti	0.31	0.00	0.31		
sigma	Serpentine	0.24	1.38	1.61		
ARGILLE A BLOCCHI						
sigla	nome	Km ² PC	Km ² PR	Km ² PC+PR	totale Km ²	% area totale
CCVb	Complesso di Casanova - argille a blocchi	0.08	27.79	27.87	57.70	29.65
CCVb	Complesso di Casanova - litofacies a breccie mono e poligeniche a matrice pelitica	1.17	28.67	29.84		
ARENARIE OFIOLITICHE						
sigla	nome	Km ² PC	Km ² PR	Km ² PC+PR	totale Km ²	% area totale
CCVa	Complesso di Casanova - arenarie ofiolitiche	7.51	9.47	16.98	31.85	16.36
CPPa	Complesso di Pietra Parcellara - arenarie ofiolitiche	1.38	0.85	2.23		
MRAa	Complesso di Monte Ragola - arenarie ofiolitiche	3.60	0.13	3.74		
MVEa	Complesso di Monte Veri - arenarie ofiolitiche	0.23	0.00	0.23		
CSU	Arenarie di Casanova	8.43	0.00	8.43		
ao	Arenarie ofiolitiche	0.00	0.23	0.23		
BASALTI E BRECCIE BASALTICHE						
sigla	nome	Km ² PC	Km ² PR	Km ² PC+PR	totale Km ²	% area totale
CCVba	Complesso di Casanova - basalti	1.14	12.12	13.26	17.21	8.84
CPPba	Complesso di Pietra Parcellara -basalti	0.45	0.09	0.54		
MRAba	Complesso di Monte Ragola - basalti	0.66	0.00	0.66		
MVEba	Complesso di Monte Veri- basalti	0.04	0.00	0.04		
CCVbb	Complesso di Casanova - breccie basaltiche	0.00	0.81	0.81		
beta	Basalti	1.23	0.00	1.24		
BP	Basalti a Pillow	0.00	0.07	0.07		
Bb	Basalti brecciati	0.00	0.58	0.58		
BRECCIE A MATRICE PELITICA						
sigla	nome	Km ² PC	Km ² PR	Km ² PC+PR	totale Km ²	% area totale
MRAb	Complesso di Monte Ragola - breccie a matrice pelitica	11.17	0.80	11.97	12.15	6.24
MRAb	Complesso di Monte Ragola - litofacies a breccie mono e poligeniche a matrice pelitica	0.18	0.00	0.18		
BRECCIE POLIGENICHE						
sigla	nome	Km ² PC	Km ² PR	Km ² PC+PR	totale Km ²	% area totale
CPPb	Complesso di Pietra Parcellara - breccie poligeniche	4.05	2.93	6.98	7.27	3.74
CPPbp	Complesso di Pietra Parcellara - breccie poligeniche	0.17	0.00	0.17		
MVEbp	Complesso di Monte Veri - breccie poligeniche	0.02	0.00	0.02		
bp1	Breccie poligeniche	0.00	0.10	0.10		
BRECCIE POLIGENICHE GRANO SOSTENUTE						
sigla	nome	Km ² PC	Km ² PR	Km ² PC+PR	totale Km ²	% area totale
CCVc	Complesso di Casanova - breccie poligeniche grano-sostenute	0.90	5.25	6.15	6.15	3.16
BRECCIE POLIGENICHE A MATRICE ARENITICA						
sigla	nome	Km ² PC	Km ² PR	Km ² PC+PR	totale Km ²	% area totale
MVEc	Complesso di Monte Veri - breccie poligeniche a matrice arenitica	0.89	0.16	1.05	2.49	1.28
CCVc	Complesso di Casanova - breccie poligeniche a matrice arenitica	1.01	0.43	1.44		
BRECCIE POLIGENICHE A MATRICE PELITICA						
sigla	nome	Km ² PC	Km ² PR	Km ² PC+PR	totale Km ²	% area totale
MVEb	Complesso di Monte Veri - breccie poligeniche a matrice pelitica	2.41	0.00	2.41	2.47	1.27
CCVb1	Complesso di Casanova - litofacies a breccie poligeniche a matrice pelitica	0.06	0.00	0.06		
BRECCIE SERPENTINITICHE						
sigla	nome	Km ² PC	Km ² PR	Km ² PC+PR	totale Km ²	% area totale
CCVbs	Complesso di Casanova - breccie serpentinitiche	0.00	1.26	1.26	2.07	1.07
CPPbs	Complesso di Pietra Parcellara -breccie serpentinitiche	0.00	0.09	0.09		
sr1	Breccie monogeniche a serpentiniti	0.00	0.52	0.52		
sr2	Breccie poligeniche serpentinitiche	0.00	0.20	0.20		
BRECCIE A MATRICE ARENITICA						
sigla	nome	Km ² PC	Km ² PR	Km ² PC+PR	totale Km ²	% area totale
MRAc	Complesso di Monte Ragola - breccie a matrice arenitica	1.72	0.09	1.80	1.80	0.93
LITOFACIES A BRECCIE POLIGENICHE						
sigla	nome	Km ² PC	Km ² PR	Km ² PC+PR	totale Km ²	% area totale
CCBb	Complesso di Case Boscaini - litofacies a breccie poligeniche	0.13	1.25	1.38	1.38	0.71

BRECCIE OFIOLITICHE						
sigla	nome	Km ² PC	Km ² PR	Km ² PC+PR	totale Km ²	% area totale
CCBbo	Complesso di Case Boscaini - breccie ofiolitiche	0.14	0.29	0.43	0.86	0.44
CCVbo	Complesso di Casanova - breccie ofiolitiche	0.00	0.64	0.64		
CPPbo	Complesso di Pietra Parcellara -breccie ofiolitiche	0.03	0.05	0.08		
GABBRI						
sigla	nome	Km ² PC	Km ² PR	Km ² PC+PR	totale Km ²	% area totale
CCVga	Complesso di Casanova - gabbri	0.04	0.00	0.04	0.48	0.25
MVEga	Complesso di Monte Veri-gabbri	0.45	0.00	0.45		
BRECCIE POLIGENICHE MATRICE SOSTENUTE						
sigla	nome	Km ² PC	Km ² PR	Km ² PC+PR	totale Km ²	% area totale
CCVe	Complesso di Casanova - breccie poligeniche matrice-sostenute	0.00	0.15	0.15	0.15	0.08
BRECCIE AD ELEMENTI OFIOLITICI						
sigla	nome	Km ² PC	Km ² PR	Km ² PC+PR	totale Km ²	% area totale
GUSb	Argilliti di Guselli - breccie ad elementi ofiolitici	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01
OFICALCITI						
sigla	nome	Km ² PC	Km ² PR	Km ² PC+PR	totale Km ²	% area totale
CCVoc	Complesso di Casanova - Oficalciti	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01

L'elaborazione effettuata consente di osservare che, nell'ambito degli affioramenti individuati prevalgono le serpentiniti; le più estese in affioramento risultano le serpentiniti appartenenti al Complesso di Monte Ragola, presenti principalmente all'interno della provincia di Piacenza. Nell'ambito della provincia di Parma è significativa la presenza di affioramenti di serpentiniti attribuite al Complesso di Casanova.

Alle serpentiniti seguono, in relazione alla presenza percentuale, le arenarie ofiolitiche, principalmente associate al Complesso di Casanova. Sono presenti in subordinate basalti (che si è ritenuto opportuno associare alle breccie basaltiche in una unica categoria) e gabbri. Assai limitata è la presenza in affioramento di oficalciti.

Nell'ambito delle breccie, particolarmente significativa è la presenza delle argille a blocchi del Complesso di Casanova che affiora principalmente all'interno della provincia di Parma.

Una ulteriore elaborazione è stata effettuata sovrapponendo le informazioni riguardanti la distribuzione areale degli affioramenti di litotipi ofiolitici e la perimetrazione dei corpi idrici sotterranei montani, come definiti dalla Regione Emilia-Romagna (2010). Questa procedura ha consentito di valutare la percentuale di area interessata da litotipi ofiolitici in affioramento all'interno di ciascun corpo idrico sotterraneo (Tabella 2.2).

Tabella 2.2: estensione areale delle tipologie a componente ofiolitica considerate all'interno di ciascun corpo idrico sotterraneo montano (C.I.)

C.I.	Area C.I.	Sigla	Nome	Area	%su area C.I.	totale %
6220ER	253.45	CCVsr	Complesso di Casanova - Serpentiniti	0.0781	0.0308	0.4023
		CPPsr	Complesso di Pietra Parcellara - Serpentiniti	0.0008	0.0003	
		CCVb	Complesso di Casanova - argille a blocchi	0.0616	0.0243	
		CCVb	Complesso di Casanova - argille a blocchi	0.8357	0.3297	
		CCVc	CCVc - Complesso di Casanova - breccie poligeniche a matrice arenitica	0.0169	0.0067	
		sigma	Serpentine	0.0265	0.0104	
6230ER	86.43	CCBsr	Complesso di Case Boscaini - Serpentiniti	2.0595	2.3828	2.3844
		CCBb	Complesso di Case Boscaini - litofacies a breccie poligeniche	0.0013	0.0016	
Nome						
6240ER	42	CCBb	Complesso di Case Boscaini - litofacies a breccie poligeniche	4E-07	8.57507E-07	8.57507E-07
Nome						
6270ER	78.12	CCVb	Complesso di Casanova - argille a blocchi	0.0081	0.0104	0.0536
		CCVc	Complesso di Casanova - breccie poligeniche grano-sostenute	0.0113	0.0144	
		CCVb	Complesso di Casanova - argille a blocchi	0.0107	0.0137	
		CCVc	CCVc - Complesso di Casanova - breccie poligeniche a matrice arenitica	0.0118	0.0151	

C.I.	Area C.I.	Sigla	Nome	Area	%su area C.I.	totale %
6280ER	69.14	CCVa	arenarie ofiolitiche	0.6836	0.9887	31.2527
		CCVb	Complesso di Casanova - argille a blocchi	10.1487	14.6784	
		CCVba	Complesso di Casanova - Basalti	0.8511	1.2310	
		CCVbb	Complesso di Casanova - breccie basaltiche	0.8019	1.1598	
		CCVbo	Complesso di Casanova - breccie ofiolitiche	0.0620	0.0896	
		CCVbs	Complesso di Casanova - breccie serpentinitiche	0.8275	1.1968	
		CCVc	Complesso di Casanova - breccie poligeniche grano-sostenute	0.2724	0.3940	
		CCVsr	Complesso di Casanova - Serpentiniti	1.3257	1.9173	
		ao	Arenarie ofiolitiche	0.2229	0.3224	
		Bb	Basalti brecciati	0.5783	0.8364	
		beta	Basalti	0.0015	0.0022	
		BP	Basalti a Pillow	0.0636	0.0919	
		CCVb	Complesso di Casanova - litofacies a breccie mono e poligeniche a matrice pelitica	5.1791	7.4908	
		CCVc	Complesso di Casanova - breccie poligeniche a matrice arenitica	0.1257	0.1818	
		sigma	Serpentine	0.3468	0.5015	
sr1	Breccie monogeniche a serpentiniti	0.0793	0.1147			
sr2	Breccie poligeniche serpentinitiche	0.0382	0.0552			
C.I.	Area C.I.	Sigla	Nome	Area	%su area C.I.	totale %
6300ER	168	CCVa	Complesso di Casanova - arenarie ofiolitiche	0.0225	0.0134	1.4113
		CCVb	CCVb - Complesso di Casanova - argille a blocchi	0.8683	0.5169	
		CCVba	Complesso di Casanova - Basalti	0.0000	0.0000	
		CCVc	CCVc - Complesso di Casanova - breccie poligeniche grano-sostenute	0.9679	0.5761	
		CCVoc	Complesso di Casanova - Oficalciti	0.0136	0.0081	
		CCVsr	Complesso di Casanova - Serpentiniti	0.0004	0.0003	
		CPPb	Complesso di Pietra Parcellara - breccie poligeniche	0.0180	0.0107	
		MRAb	Complesso di Monte Ragola - breccie a matrice pelitica	0.1541	0.0917	
		MRAc	Complesso di Monte Ragola - breccie a matrice arenitica	0.0089	0.0053	
		MRAsr	Complesso di Monte Ragola - Serpentiniti	0.0177	0.0105	
		MVEc	MVEc - Complesso di Monte Veri - breccie poligeniche a matrice arenitica	0.1584	0.0943	
		CCVb	Complesso di Casanova - litofacies a breccie mono e poligeniche a matrice pelitica	0.1341	0.0798	
		CCVc	Complesso di Casanova - breccie poligeniche a matrice arenitica	0.0070	0.0042	
		C.I.	Area C.I.	Sigla	Nome	
6320ER	10.77	CCVb	Complesso di Casanova - argille a blocchi	0.0905	0.8407	44.5552
		CCVbo	Complesso di Casanova - breccie ofiolitiche	0.3955	3.6719	
		CCVbs	Complesso di Casanova - breccie serpentinitiche	0.3902	3.6228	
		CCVc	Complesso di Casanova - breccie poligeniche grano-sostenute	0.0070	0.0653	
		CCVsr	Complesso di Casanova - Serpentiniti	1.3115	12.1770	
		CPPa	Complesso di Pietra Parcellara - arenarie ofiolitiche	0.0580	0.5389	
		CPPb	Complesso di Pietra Parcellara - breccie poligeniche	0.2944	2.7339	
		CPPsr	Complesso di Pietra Parcellara - Serpentiniti	1.0618	9.8591	
		BP	Basalti a Pillow	0.0001	0.0006	
		CCVb	Complesso di Casanova - litofacies a breccie mono e poligeniche a matrice pelitica	0.0002	0.0021	
		sigma	Serpentine	0.7674	7.1256	
		sr1	Breccie monogeniche a serpentiniti	0.4191	3.8913	
		sr2	Breccie poligeniche serpentinitiche	0.0028	0.0259	
		C.I.	Area C.I.	Sigla	Nome	
6340ER	43.84	CPPa	Complesso di Pietra Parcellara - arenarie ofiolitiche	0.0005	0.0011	0.0152
		CPPb	Complesso di Pietra Parcellara - breccie poligeniche	0.0048	0.0111	
		CPPba	Complesso di Pietra Parcellara - Basalti	0.0013	0.0030	
C.I.	Area C.I.	Sigla	Nome	Area	%su area C.I.	totale %
6350ER	55.83	CPPb	Complesso di Pietra Parcellara - breccie poligeniche	0.1213	0.2172	0.5485
		CPPsr	Complesso di Pietra Parcellara - Serpentiniti	0.1844	0.3304	
		GUSb	Argilliti di Guselli - breccie ad elementi ofiolitici	0.0005	0.0009	
C.I.	Area C.I.	Sigla	Nome	Area	%su area C.I.	totale %
6360ER	68.64	CCVa	Complesso di Casanova - arenarie ofiolitiche	3.4288	4.9953	57.5377
		CCVb	Complesso di Casanova - argille a blocchi	1.3204	1.9237	
		CCVba	Complesso di Casanova - basalti	11.9979	17.4795	
		CCVc	Complesso di Casanova - breccie poligeniche grano-sostenute	0.0698	0.1017	
		CCVe	Complesso di Casanova - breccie poligeniche matrice-sostenute	0.0083	0.0121	
		CCVga	Complesso di Casanova - gabbri	0.0032	0.0046	
		CCVsr	Complesso di Casanova - Serpentiniti	2.0906	3.0458	
		CCPsr	Complesso di Pietra Parcellara - Serpentiniti	0.0502	0.0732	
		MRAa	Complesso di Monte Ragola - arenarie ofiolitiche	0.5685	0.8283	
		MRAb	Complesso di Monte Ragola - breccie a matrice pelitica	3.5907	5.2312	
		MRAba	Complesso di Monte Ragola - Basalti	0.0500	0.0728	
		MRAc	Complesso di Monte Ragola - breccie a matrice arenitica	0.1806	0.2631	
		MRAsr	Complesso di Monte Ragola - serpentiniti	16.1349	23.5065	

C.I.	Area C.I.	Sigla	Nome	Area	%su area C.I.	totale %			
6370ER	103	CCVa	Complesso di Casanova - arenarie ofiolitiche	0.0149	0.0145	5.3567			
		CCVb	Complesso di Casanova - argille a blocchi	0.0242	0.0235				
		CCVba	Complesso di Casanova - basalti	0.0131	0.0127				
		CPPa	Complesso di Pietra Parcellara - arenarie ofiolitiche	0.1046	0.1016				
		CPPb	Complesso di Pietra Parcellara - breccie poligeniche	0.1284	0.1246				
		CPPba	Complesso di Pietra Parcellara - Basalti	0.3192	0.3099				
		CCPsr	Complesso di Pietra Parcellara - Serpentiniti	0.4988	0.4843				
		MRAa	Complesso di Monte Ragola - arenarie ofiolitiche	0.2837	0.2754				
		MRAb	Complesso di Monte Ragola - breccie a matrice pelitica	0.1599	0.1553				
		MRAc	Complesso di Monte Ragola - breccie a matrice arenitica	0.0075	0.0073				
		MRAsr	Complesso di Monte Ragola - serpentiniti	2.9475	2.8616				
		MVEa	Complesso di Monte Veri - arenarie ofiolitiche	0.0240	0.0233				
		MVEb	Complesso di Monte Veri - breccie poligeniche a matrice pelitica	0.0825	0.0801				
		MVEba	Complesso di Monte Veri - Basalti	0.0397	0.0385				
		MVEbp	Complesso di Monte Veri - breccie poligeniche	0.0188	0.0182				
MVEc	Complesso di Monte Veri - breccie poligeniche a matrice arenitica	0.2068	0.2008						
MVEga	Complesso di Monte Veri - Gabbri	0.4012	0.3895						
MVEsr	Complesso di Monte Veri - Serpentiniti	0.2426	0.2356						
C.I.	Area C.I.	Sigla	Nome	Area	%su area C.I.	totale %			
6380ER	31.6	CPPba	Complesso di Pietra Parcellara - Basalti	0.0228	0.0721	47.1198			
		MRAa	Complesso di Monte Ragola - arenarie ofiolitiche	0.0939	0.2970				
		MRAb	Complesso di Monte Ragola - breccie a matrice pelitica	0.3221	1.0193				
		MRAba	Complesso di Monte Ragola - Basalti	0.1943	0.6147				
		MRAc	Complesso di Monte Ragola - breccie a matrice arenitica	0.1877	0.5940				
		MRAsr	Complesso di Monte Ragola - serpentiniti	14.0691	44.5226				
C.I.	Area C.I.	Sigla	Nome	Area	%su area C.I.	totale %			
6400ER	41.22	MRAb	Complesso di Monte Ragola - breccie a matrice pelitica	0.0086	0.0208	0.0921			
		MRAsr	Complesso di Monte Ragola - serpentiniti	0.0041	0.0099				
		MVEb	Complesso di Monte Veri - breccie poligeniche a matrice pelitica	0.0168	0.0407				
		beta	Basalti	0.0085	0.0207				
C.I.	Area C.I.	Sigla	Nome	Area	%su area C.I.	totale %			
6410ER	13.52	CPPa	Complesso di Pietra Parcellara - arenarie ofiolitiche	0.0032	0.0238	0.0818			
		CPPb	Complesso di Pietra Parcellara - breccie poligeniche	0.0041	0.0304				
		CCPsr	Complesso di Pietra Parcellara - Serpentiniti	0.0010	0.0077				
		MRAb	Complesso di Monte Ragola - breccie a matrice pelitica	0.0027	0.0199				
C.I.	Area C.I.	Sigla	Nome	Area	%su area C.I.	totale %			
6420ER	164.25	CPPa	Complesso di Pietra Parcellara - arenarie ofiolitiche	0.0189	0.0115	0.2095			
		CPPb	Complesso di Pietra Parcellara - breccie poligeniche	0.2151	0.1310				
		CPPba	Complesso di Pietra Parcellara - Basalti	0.0181	0.0110				
		CPPbo	Complesso di Pietra Parcellara - breccie ofiolitiche	0.0053	0.0033				
		CCPsr	Complesso di Pietra Parcellara - Serpentiniti	0.0821	0.0500				
		GUSb	Argilliti di Guselli - breccie ad elementi ofiolitici	0.0006	0.0004				
		MRAb	Complesso di Monte Ragola - breccie a matrice pelitica	0.0034	0.0021				
		MRAsr	Complesso di Monte Ragola - Serpentiniti	0.0004	0.0003				
C.I.	Area C.I.	Sigla	Nome	Area	%su area C.I.	totale %			
6430ER	77.35	CCVa	Complesso di Casanova - arenarie ofiolitiche	5.9792	7.7300	32.9840			
		CCVba	Complesso di Casanova - basalti	0.1509	0.1950				
		CCVc	Complesso di Casanova - breccie poligeniche grano-sostenute	0.8950	1.1570				
		CCVga	Complesso di Casanova - gabbri	0.0355	0.0458				
		CCVsr	Complesso di Casanova - Serpentiniti	0.4454	0.5759				
		MRAa	Complesso di Monte Ragola - arenarie ofiolitiche	0.8186	1.0583				
		MRAb	Complesso di Monte Ragola - breccie a matrice pelitica	0.8695	1.1241				
		MRAba	Complesso di Monte Ragola - Basalti	0.3740	0.4835				
		MRAc	Complesso di Monte Ragola - breccie a matrice arenitica	0.3888	0.5027				
		MRAsr	Complesso di Monte Ragola - serpentiniti	1.0200	1.3187				
		MVEa	Complesso di Monte Veri - arenarie ofiolitiche	0.0797	0.1031				
		MVEb	Complesso di Monte Veri - breccie poligeniche a matrice pelitica	1.8574	2.4014				
		MVEc	Complesso di Monte Veri - breccie poligeniche a matrice arenitica	0.2786	0.3602				
		MVEsr	Complesso di Monte Veri - serpentiniti	0.0305	0.0395				
		beta	Basalti	1.2263	1.5854				
		CCVb	Complesso di Casanova - litofacies a breccie mono e poligeniche a matrice pelitica	1.1659	1.5073				
		CCVb1	Complesso di Casanova - litofacies a breccie poligeniche a matrice pelitica	0.0604	0.0781				
		CCVc	Complesso di Casanova - breccie poligeniche a matrice arenitica	0.9936	1.2845				
		CSU	Arenarie di Casanova	8.4323	10.9015				
		MRAb	Complesso di Monte Ragola - litofacies a breccie mono e poligeniche a matrice pelitica	0.1763	0.2280				
		sigma	Serpentine	0.2352	0.3041				
		C.I.	Area C.I.	Sigla	Nome		Area	%su area C.I.	totale %
		6440ER	26.46	MRAa	Complesso di Monte Ragola - arenarie ofiolitiche		0.0282	0.1067	0.1726
				MRAb	Complesso di Monte Ragola - breccie a matrice pelitica		0.0018	0.0068	
MRAc	Complesso di Monte Ragola - breccie a matrice arenitica			0.0026	0.0098				
MRAsr	Complesso di Monte Ragola - Serpentiniti			0.0130	0.0492				

C.I.	Area C.I.	Sigla	Nome	Area	%su area C.I.	totale %
6450ER	70	CCVa	Complesso di Casanova - arenarie ofiolitiche	2.0457	2.9224	7.2805
		CCVb	Complesso di Casanova - argille a blocchi	1.3061	1.8659	
		CCVc	Complesso di Casanova - breccie poligeniche grano-sostenute	0.5957	0.8510	
		CCVsr	Complesso di Casanova - Serpentiniti	0.3318	0.4739	
		CPPsr	Complesso di Pietra Parcellara - Serpentiniti	0.0240	0.0343	
		ao	Arenarie ofiolitiche	0.0055	0.0078	
		CCVb	Complesso di Casanova - litofacies a breccie mono e poligeniche a matrice pelitica	0.1864	0.2663	
		CCVc	Complesso di Casanova - breccie poligeniche a matrice arenitica	0.1073	0.1533	
		CSU	Arenarie di Casanova	0.4938	0.7054	
C.I.	Area C.I.	Sigla	Nome	Area	%su area C.I.	totale %
6470ER	142.4	CPPsr	Complesso di Pietra Parcellara - Serpentiniti	0.3556	0.2497	0.2497
C.I.	Area C.I.	Sigla	Nome	Area	%su area C.I.	totale %
6480ER	44	CPPbp	Complesso di Pietra Parcellara - breccie poligeniche	0.0004	0.0008	0.0008

I corpi idrici sotterranei montani caratterizzati da presenza di una significativa percentuale di territorio occupata da litotipi ofiolitici sono i corpi idrici 6360ER (57.53%), 6380ER (47.11%), 6320ER (44.55%), 6430ER (33%). Percentuali di copertura sensibilmente inferiori riguardano i corpi idrici 6450ER (7.28%), 6370ER (5.35%), 6230ER (2.38%), 6300ER (1.4%). Gli altri corpi idrici presentano percentuali di copertura inferiori all'1%.

3. La presenza di Cromo esavalente nei corpi idrici sotterranei montani delle province di Parma e Piacenza

I dati disponibili relativamente al chimismo delle acque dei corpi idrici sotterranei montani dell'Emilia-Romagna (Arpa Emilia-Romagna & Regione Emilia-Romagna, 2013) hanno evidenziato la presenza di concentrazioni di cromo totale e cromo esavalente all'interno di alcuni corpi idrici delle Province di Parma e Piacenza. Le concentrazioni di tali specie chimiche sono risultate di poco superiori rispetto ai valori soglia stabiliti dal D.Lgs. 30/09. Le concentrazioni di cromo esavalente sono risultate molto prossime ai valori di concentrazione di cromo totale evidenziando la predominanza della specie ossidata rispetto alla forma ridotta.

Tale evidenza conferma i riscontri sperimentali osservati nell'ambito di studi riguardanti le concentrazioni in cromo esavalente in sorgenti alimentate da acque i cui percorsi di filtrazione si svolgono all'interno di complessi ofiolitici (Fantoni et al., 2002; Oze et al., 2004, Lelli et. al., 2013, Margiotta et al., 2012).

Il monitoraggio dei corpi idrici montani in Emilia-Romagna, attuato tramite prelievo ed analisi di acque sorgive, è iniziato nel 2011, successivamente ad una fase di censimento e verifica dei punti di prelievo potenzialmente utilizzabili e significativi allo scopo, condotta nel corso del 2010.

Per il monitoraggio dei 28 corpi idrici perimetrati all'interno del territorio delle province di Parma e Piacenza sono state scelte 35 stazioni attualmente utilizzate a scopo acquedottistico (Arpa Emilia-Romagna & Regione Emilia-Romagna, 2011).

La tabella 3.1 riporta il codice delle stazioni di monitoraggio, le loro coordinate UTM, il codice e la denominazione del corpo idrico monitorato.

All'interno del territorio montano della provincia di Piacenza sono stati individuati 14 corpi idrici monitorati attraverso 16 stazioni (Regione Emilia-Romagna, 2010). Il corpo idrico 6330ER-LOC1-CIM – Pellegrino Parmense, localizzato al confine fra le province di Parma e Piacenza, viene monitorato da una stazione ricadente nella provincia di Parma. I corpi idrici 6470ER-LOC1-CIM – Pianello-Riverago-Ponte dell'Olio, 6420ER -LOC1-CIM – Farini-Bettola e 6370ER-LOC1-CIM - Ferriere-M. Aserei, arealmente molto estesi e localmente discontinui, sono monitorati ciascuno da due punti di controllo.

All'interno del territorio montano della provincia di Parma sono stati individuati 18 corpi idrici monitorati attraverso 19 stazioni (Regione Emilia-Romagna, 2010). Il corpo idrico 6220ER-LOC1-CIM Corniglio – Neviano Arduini viene monitorato con due stazioni.

Si segnala, inoltre, che i corpi idrici 6340ER-LOC1-CIM – Bardi M. Carameto, 6320ER-LOC1-CIM M. Lama M. Menegosa, 6360ER-LOC3-CIM M. Penna, M. Nero, M. Ragola, vengono monitorati sia in provincia di Piacenza che in provincia di Parma essendo costituiti da porzioni di territorio non arealmente continue.

In alcuni casi le stazioni di monitoraggio risultano captare acque provenienti da una sola sorgente, in altri casi, invece, le strutture captano acque provenienti da diverse sorgenti.

Non sempre è possibile distinguere, all'atto del campionamento, i contributi provenienti dalle singole sorgenti e il campionamento è rappresentativo di tutte le sorgenti captate e convogliate al serbatoio.

Tabella 3.1: stazioni di monitoraggio nelle province di Piacenza (indicate dalla sigla PC) e Parma (indicate dalla sigla PR) e corpi idrici monitorati.

Codice Stazione	XUTM ED50	YUTM ED50	Codice Corpo Idrico	Nome Corpo Idrico
PC-M01-00	554690	951200	6320ER-LOC1-CIM	M. Lama - M. Menegosa
PC-M02-00	565521	958958	6340ER-LOC1-CIM	Bardi - M. Carameto
PC-M03-00	542336	943507	6360ER-LOC3-CIM	M. Penna - M. Nero - M. Ragola
PC-M04-00	534241	949585	6370ER-LOC1-CIM	Ferriere - M. Aserei
PC-M05-00	545069	942234	6370ER-LOC1-CIM	Ferriere - M. Aserei
PC-M06-00	534366	958977	6380ER-LOC3-CIM	M. Armelio
PC-M07-00	520467	945984	6390ER-LOC1-CIM	M. Alfèo - M. Lesima
PC-M08-00	529058	956709	6400ER-LOC1-CIM	M. Penice - Bobbio
PC-M10-00	550280	946717	6410ER-LOC3-CIM	Selva - Bocolo Tassi - Le Moline
PC-M11-00	558106	955100	6420ER-LOC1-CIM	Farini - Bettola
PC-M12-00	544086	953487	6420ER-LOC1-CIM	Farini - Bettola
PC-M13-00	528832	946324	6430ER-LOC1-CIM	Ottone - M. delle Tane
PC-M14-00	531519	943175	6440ER-LOC3-CIM	Val d'Aveto
PC-M15-00	526390	978241	6470ER-LOC1-CIM	Pianello Val tidone - Rivergaro - Ponte dell'Olio
PC-M17-00	536172	964571	6470ER-LOC1-CIM	Pianello Val tidone - Rivergaro - Ponte dell'Olio
PC-M18-00	531002	964673	6480ER-LOC1-CIM	Pecorara
PR-M01-00	587310	915965	6050ER-LOC1-CIM	M. Marmagna - M. Cusna - M. Cimone - Corno alle Scale - Castiglione dei Pepoli
PR-M02-00	603943	929712	6190ER-LOC3-CIM	M. Fuso - Castelnuovo Monti - Carpineti
PR-M03-00	587806	929436	6220ER-LOC1-CIM	Corniglio - Neviano Arduini
PR-M04-00	598399	927611	6220ER-LOC1-CIM	Corniglio - Neviano Arduini
PR-M05-00	585960	936946	6240ER-LOC1-CIM	Cassio
PR-M06-00	591564	918272	6460ER-LOC1-CIM	Bosco di Corniglio - M. Fageto
PR-M07-00	591024	943698	6230ER-LOC1-CIM	Calestano - Langhirano
PR-M08-00	566523	934679	6260ER-LOC1-CIM	M. Barigazzo
PR-M09-00	565934	926534	6270ER-LOC1-CIM	M. Molinatico - M. Gottero - Passo del Bocco
PR-M10-00	573090	931770	6280ER-LOC1-CIM	Passo dell'Cisa - Mormorola
PR-M11-00	546612	922300	6290ER-LOC1-CIM	M. Zuccone
PR-M12-00	550240	941130	6300ER-LOC1-CIM	M. Orocco
PR-M13-00	571115	931880	6320ER-LOC1-CIM	M. Lama - M. Menegosa
PR-M14-00	570730	953550	6330ER-LOC1-CIM	Pellegrino Parmense
PR-M15-00	563820	949190	6340ER-LOC1-CIM	Bardi - M. Carameto
PR-M16-00	569985	945910	6350ER-LOC1-CIM	Varsi - Varano Melegari
PR-M17-00	538687	922827	6360ER-LOC3-CIM	M. Penna - M. Nero - M. Ragola
PR-M18-00	555626	939324	6450ER-LOC1-CIM	Passo della Cisa
PR-M19-00	575350	957480	6250ER-LOC3-CIM	Salsomaggiore

Le tabelle 3.2 e 3.3 riportano, per ciascuna provincia, il codice delle sorgenti monitorate, identificate dal codice della stazione di monitoraggio cui segue una lettera progressiva che identifica la presenza di captazioni diverse afferenti ad una medesima stazione di monitoraggio, le coordinate UTM delle sorgenti, il codice del corpo idrico monitorato. Le coordinate sono state desunte dalle schede monografiche allegate alla relazione "Schedatura e recupero informazioni pregresse delle stazioni di monitoraggio individuate nei corpi idrici sotterranei montani ai sensi della direttiva 2000/60/CE" (Arpa Emilia-Romagna & Regione Emilia-Romagna, 2011). Le coordinate delle sorgenti utilizzate nell'ambito degli approfondimenti svolti nel corso del 2014, identificabili, in generale, con punti di controllo caratterizzati da concentrazioni in cromo esavalente superiori a 5µg/l, sono state sottoposte ad ulteriore verifica.

La localizzazione delle stazioni e delle sorgenti di monitoraggio in relazione alla perimetrazione dei corpi idrici e all'ubicazione degli affioramenti ofiolitici è riportata nella cartografia allegata (Allegato cartografico).

Tabella 3.2: sorgenti monitorate nella provincia di Piacenza e corpi idrici di riferimento

Codice Sorgente	XUTM ED50	YUTM ED50	Codice Corpo Idrico
PC-M01-00a	554039	950646	6320ER-LOC1-CIM
PC-M01-00b	554413	950196	
PC-M02-00a	563041	953861	6340ER-LOC1-CIM
PC-M02-00b	563034	953859	
PC-M02-00c	563032	953852	
PC-M02-00d	563036	953851	
PC-M02-00e	563044	953836	
PC-M03-00a	542425	943065	6360ER-LOC3-CIM
PC-M03-00b	542057	943264	
PC-M03-00c	542430	943062	
PCM-03-00d	542513	942886	
PC-M03-00e	542408	943112	
PC-M03-00f	542296	943376	
PC-M04-00	534241	949585	6370ER-LOC1-CIM
PC-M05-00a	545073	942217	6370ER-LOC1-CIM
PC-M05-00b	545175	942203	
PC-M06-00	534366	958977	6380ER-LOC3-CIM
PC-M07-00a	519474	947820	6390ER-LOC1-CIM
PC-M08-00a	527243	956850	6400ER-LOC1-CIM
PC-M08-00b	527220	956908	
PC-M10-00a	550609	946593	6410ER-LOC3-CIM
PC-M10-00b	non note		
PC-M11-00a	557881	955512	6420ER-LOC1-CIM
PC-M12-00a	543597	954160	6420ER-LOC1-CIM
PC-M12-00b	543774	954110	
PC-M12-00c	543774	954110	
PC-M13-00	528832	946324	6430ER-LOC1-CIM
PC-M14-00a	531293	943113	6440ER-LOC3-CIM
PC-M15-00a	526412	978090	6470ER-LOC1-CIM
PC-M17-00a	536465	965035	6470ER-LOC1-CIM
PC-M18-00	531002	964673	6480ER-LOC1-CIM

Tabella 3.3: sorgenti monitorate nella provincia di Parma e corpi idrici di riferimento

Codice Sorgente	XUTM ED50	YUTM ED50	Codice Corpo Idrico	Codice Sorgente	XUTM ED50	YUTM ED50	Codice Corpo Idrico
PR-M01-00a	585950	915095	6050ER-LOC1-CIM	PR-M10-00a	572623	931323	6280ER-LOC1-CIM
PR-M01-00b	586426	914200		PR-M10-00b	572804	931718	
PR-M02-00a	603750	929683	6190ER-LOC3-CIM	PR-M10-00c	572979	930768	6290ER-LOC1-CIM
PR-M02-00b	603791	929618		PR-M10-00d	573021	931060	
PR-M02-00c	603870	929557	6220ER-LOC1-CIM	PR-M11-00a	546645	922313	6300ER-LOC1-CIM
PR-M03-00a	587723	929505		PR-M11-00b	546672	922304	
PR-M03-00b	587720	929474		PR-M11-00c	546648	922295	
PR-M03-00c	587720	929350		PR-M11-00d	546620	922280	
PR-M03-00d	587196	929673		PR-M11-00e	546626	922264	
PR-M04-00a	596773	926926	6220ER-LOC1-CIM	PR-M12-00a	545660	938280	6300ER-LOC1-CIM
PR-M04-00b	595630	925468		PR-M13-00a	571485	930428	6320ER-LOC1-CIM
PR-M04-00c	594776	925160		PR-M13-00b	571367	931388	
PR-M04-00d	594627	925632		PR-M13-00c	571202	931639	
PR-M04-00e	594590	925570	PR-M13-00d	571037	932141		
PR-M05-00a	586734	936448	6240ER-LOC1-CIM	PR-M14-00a	570705	953507	6330ER-LOC1-CIM
PR-M05-00b	586708	936407		PR-M14-00b	570700	953470	
PR-M05-00c	586680	936380		PR-M14-00c	570710	953400	
PR-M05-00d	585240	934465		PR-M14-00d	570765	953430	
PR-M05-00e	585255	934410		PR-M14-00e	570780	953450	
PR-M05-00f	585267	934370		PR-M14-00f	570770	953490	
PR-M06-00a	591652	917791	6460ER-LOC1-CIM	PR-M14-00g	570795	953490	6340ER-LOC1-CIM
PR-M06-00b	592124	917760		PR-M14-00h	570810	953510	
PR-M06-00c	592102	917140		PR-M14-00i	570830	953525	
PR-M06-00d	592443	918706		PR-M15-00a	563810	949090	
PR-M06-00e	592273	918703		PR-M15-00b	563840	949140	
PR-M06-00f	592366	918748		PR-M16-00a	569990	945880	
PR-M07-00a	591571	943899	6230ER-LOC1-CIM	PR-M17-00a	538713	922840	6360ER-LOC3-CIM
PR-M07-00b	591022	943298		PR-M18-00a	554756	938706	6450ER-LOC1-CIM
PR-M08-00a	566517	934666	6260ER-LOC1-CIM	PR-M18-00b	554863	938833	
PR-M08-00b	566534	934670		PR-M18-00c	555501	939384	
PR-M09-00a	565934	926534	6270ER-LOC1-CIM	PR-M19-00a	576365	957150	6250ER-LOC3-CIM

È opportuno rilevare che in alcuni casi il serbatoio utilizzato per il prelievo delle acque del monitoraggio pur collocandosi all'esterno del perimetro del corpo idrico monitorato collette le acque provenienti dalle sorgenti che risultano ubicate all'interno del corpo idrico medesimo.

È il caso, ad esempio, della stazione PC-M01-00 che si colloca nel corpo idrico 6420ER-LOC1-CIM Farini – Bettola e capta sorgenti localizzate all'interno del corpo idrico 6320ER-LOC1-CIM M. Lama - M. Menegosa, della stazione PC-M02-00 che si colloca all'interno del corpo idrico 6330ER-LOC1-CIM Pellegrino Parmense e capta sorgenti localizzate all'interno del corpo idrico 6340ER-LOC1-CIM Bardi - Monte Carameto, della stazione PC-M03-00 che si colloca ai margini del corpo idrico 6370ER-LOC1-CIM Ferriere - M. Aserei e capta sorgenti ubicate nel corpo idrico 6360ER-LOC3-CIM M. Penna - M. Nero - M. Ragola.

Si nota, inoltre, che alcune stazioni si localizzano a distanza considerevole rispetto alle sorgenti captate. La distanza maggiore si riscontra in corrispondenza della stazione PR-M12-00 che si localizza a circa 5 Km rispetto alla sorgente captata.

3.1 CHIMISMO DELLE SORGENTI DESUNTO DAL MONITORAGGIO DELL'ANNO 2011

Nel corso del 2011 sono state eseguite due campagne di prelievo e determinazione del chimismo delle acque raccolte in corrispondenza dei serbatoi nei periodi maggio/giugno e settembre/ottobre. Le determinazioni analitiche hanno riguardato i seguenti parametri: temperatura, pH, conducibilità elettrica specifica, ossigeno disciolto, durezza,

bicarbonati, ossidabilità, boro, cloruri, fluoruri, solfati, nitrati, nitriti, ione ammonio, calcio, magnesio, sodio, potassio, ferro, manganese, arsenico, cadmio, cromo totale, cromo esavalente, nichel, piombo, rame, zinco, organoalogenati, fitofarmaci, parametri microbiologici. I risultati analitici completi sono riportati nel report triennale 2010-2012 (Arpa Emilia-Romagna & Regione Emilia-Romagna, 2013).

Le acque presentano, nell'insieme, valori medi di pH pari a 7.8 ± 0.25 (σ), valori medi di temperatura pari a 11.4 ± 2.6 (σ) °C, valori medi di conducibilità pari a 398.8 ± 243.2 (σ) $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Di seguito si riportano i diagrammi di classificazione di Piper (Piper, 1944) costruiti sulla base delle concentrazioni dei principali cationi (Mg^{2+} , Ca^{2+} , $\text{Na}^+ + \text{K}^+$) ed anioni (Cl^- , $\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$, SO_4^{2-}). Le elaborazioni riguardano entrambi i periodi di prelievo svolti nel 2011 e in riferimento alle acque prelevate nell'ambito della provincia di Piacenza (Fig. 3.1 e 3.2) e Parma (Fig. 3.3 e 3.4). Si noti che le voci in legenda indicano il codice della stazione di monitoraggio con omissione, esclusivamente per ragioni grafiche, del suffisso “-00”.

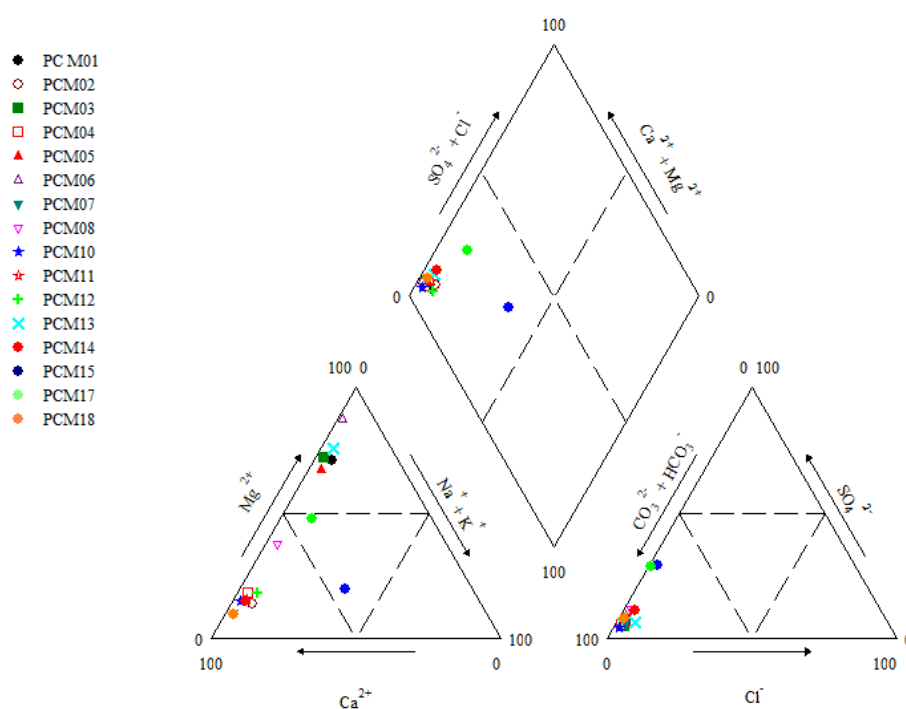


Figura 3.1: diagramma di Piper - primavera 2011 – Provincia di Piacenza

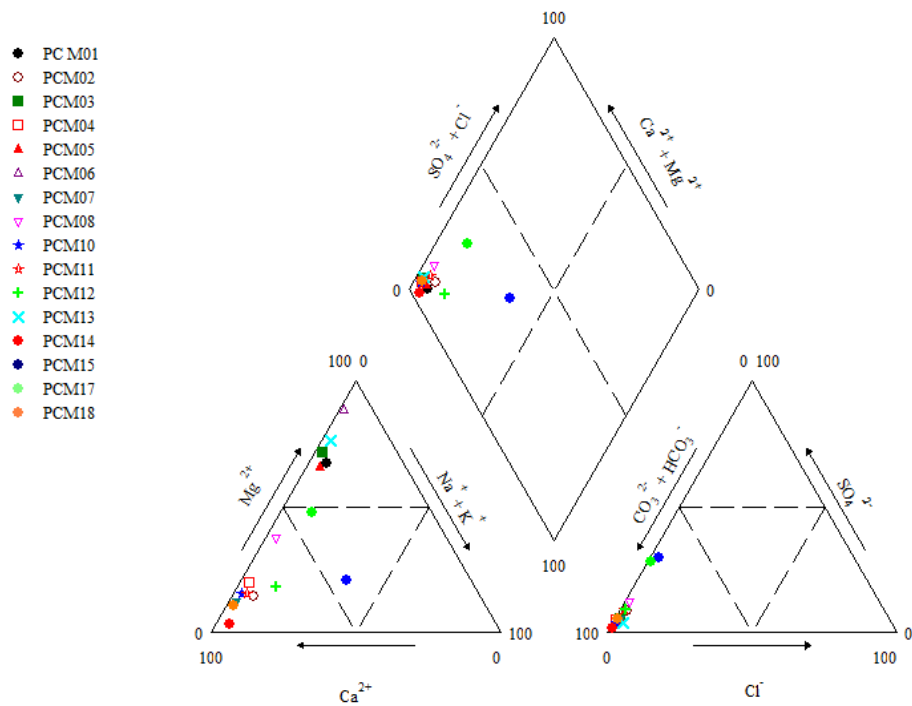


Figura 3.2: diagramma di Piper - autunno 2011 – Provincia di Piacenza

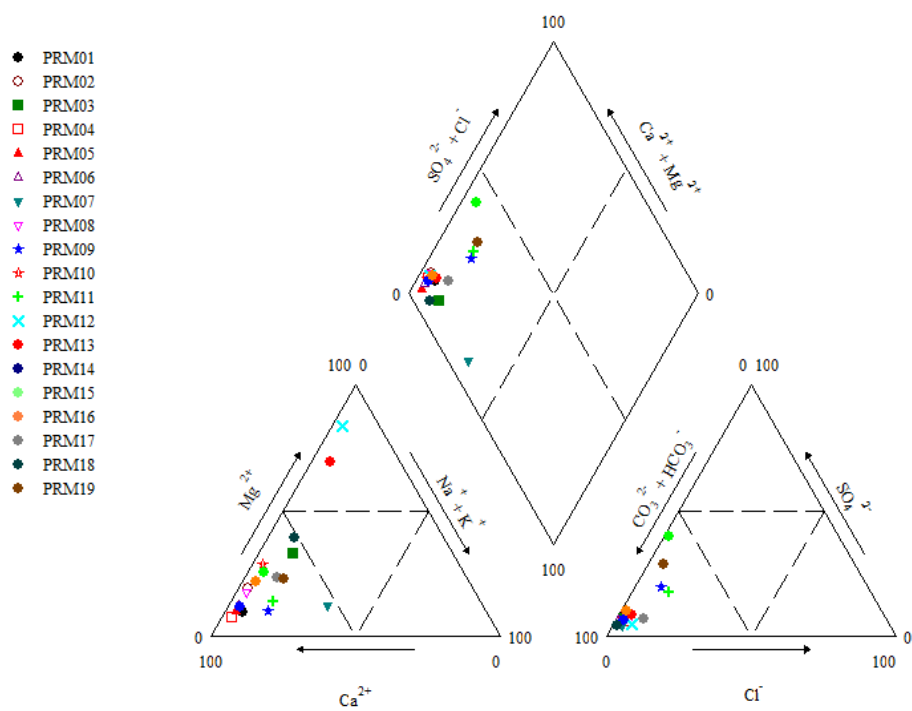


Figura 3.3: diagramma di Piper - primavera 2011 – Provincia di Parma

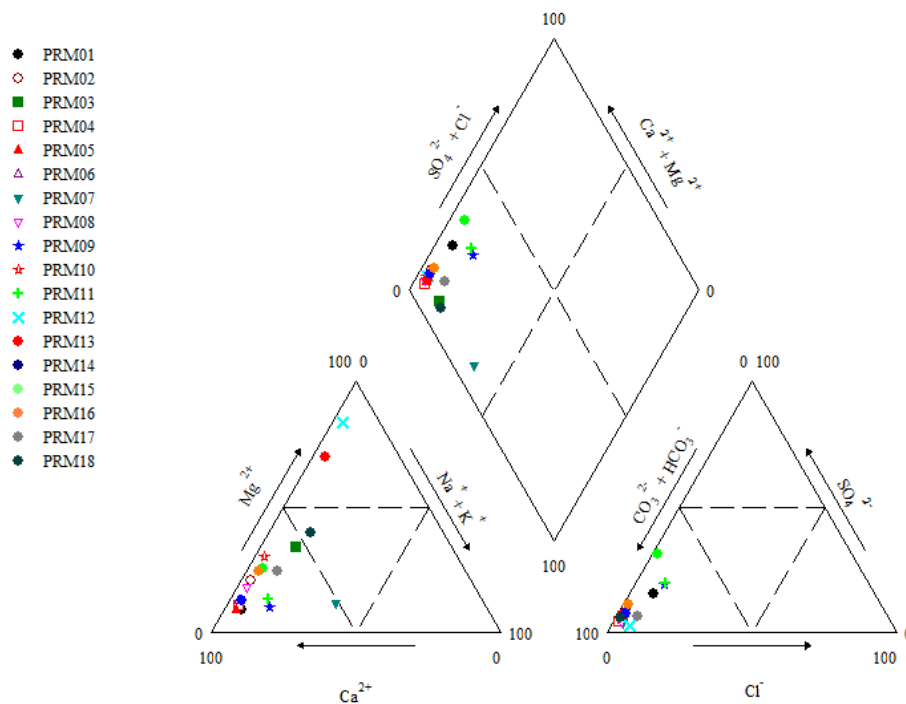


Figura 3.4: diagramma di Piper - autunno 2011 – Provincia di Parma

Le elaborazioni relative ai due periodi di prelievo risultano fra di loro consistenti. Le acque analizzate sono caratterizzate da concentrazioni contenute in Cl^- , SO_4^{2-} e $\text{Na}^+ + \text{K}^+$. I campioni si posizionano, all'interno del rombo superiore, nel campo che identifica acque bicarbonato-alcalino-terrose.

In riferimento alle informazioni desumibili dalla posizione dei campioni all'interno dei triangoli di anioni e cationi inferiori, le elaborazioni effettuate consentono di distinguere, sia all'interno del territorio della provincia di Piacenza che all'interno della provincia di Parma, la presenza di due gruppi di acque rispettivamente di tipo bicarbonato-magnesiache e bicarbonato-calciache.

Nell'ambito della provincia di Piacenza sono riconducibili al gruppo delle acque bicarbonato-magnesiache le acque prelevate in corrispondenza delle stazioni PC-M01-00, PC-M03-00, PC-M05-00, PC-M06-00, PC-M13-00.

Le acque prelevate in corrispondenza delle stazioni PC-M15-00 e PC-M17-00 si discostano dalle acque dei due gruppi individuati denotando, in base alla collocazione nell'ambito del triangolo dei cationi, l'assenza di una specie predominante. Si tratta di acque caratterizzate da elevata conducibilità elettrica specifica (valori pari a circa 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$) presenza di boro (valore medio fra le due campagne superiore ai 400 $\mu\text{g}/\text{l}$), e tenori più elevati in solfati (valore medio fra le due campagne pari a circa 200 mg/l – media riferita all'insieme di valori 30.4 mg/l).

Le acque prelevate in corrispondenza delle stazioni PC-M02-00, PC-M04-00, PC-M07-00, PC-M08-00, PC-M10-00, PC-M11-00, PC-M12-00, PC-M14-00, PC-M18-00, sono classificabili, in relazione alla metodologia applicata, come acque bicarbonato-calciache.

Nell'ambito della provincia di Parma sono riconducibili al gruppo delle acque bicarbonato-magnesiache le acque prelevate in corrispondenza delle stazioni PR-M12-00 e PR- M13-00. Le acque prelevate in corrispondenza delle altre stazioni risultano di tipo bicarbonato-calciche.

In riferimento ai valori di cromo totale (Cr) e cromo esavalente (Cr(VI)), le tabelle 3.4 e 3.5 presentano le concentrazioni riscontrate nel 2011 nelle acque prelevate in provincia di Piacenza e Parma rispettivamente. Sono evidenziate le stazioni caratterizzate da presenza di Cr e Cr(VI).

Tabella 3.4: concentrazioni in Cr e Cr(VI) riscontrate nel 2011 nelle stazioni monitorate in provincia di Piacenza.

Codice corpo idrico	Codice Stazione	Data	Cr µg/L	Cr (VI) µg/L
6320ER-LOC1-CIM	PC-M01-00	24/05/2011	20	19
		05/10/2011	18	17
6340ER-LOC1-CIM	PC-M02-00	24/05/2011	<2	<2
		05/10/2011	<2	<2
6360ER-LOC3-CIM	PC-M03-00	04/05/2011	13	10.6
		14/09/2011	15	12
6370ER-LOC1-CIM	PC-M04-00	18/05/2011	<2	<2
		21/09/2011	<2	<2
6370ER-LOC1-CIM	PC-M05-00	04/05/2011	8	8
		14/09/2011	10	7
6380ER-LOC3-CIM	PC-M06-00	11/05/2011	14	12
		28/09/2011	15	12
6390ER-LOC1-CIM	PC-M07-00	18/05/2011	<2	<2
		21/09/2011	<2	<2
6400ER-LOC1-CIM	PC-M08-00	11/05/2011	<2	<2
		28/09/2011	<2	<2
6410ER-LOC3-CIM	PC-M10-00	04/05/2011	<2	<2
		14/09/2011	<2	<2
6420ER-LOC1-CIM	PC-M11-00	24/05/2011	<2	<2
		05/10/2011	<2	<2
6420ER-LOC1-CIM	PC-M12-00	04/05/2011	<2	<2
		14/09/2011	<2	<2
6430ER-LOC1-CIM	PC-M13-00	18/05/2011	16	11.3
		21/09/2011	15	11
6440ER-LOC3-CIM	PC-M14-00	18/05/2011	<2	<2
		21/09/2011	<2	<2
6470ER-LOC1-CIM	PC-M15-00	23/05/2011	<2	<2
		26/09/2011	<2	<2
6470ER-LOC1-CIM	PC-M17-00	11/05/2011	<2	<2
		28/09/2011	<2	<2
6480ER-LOC1-CIM	PC-M18-00	11/05/2011	<2	<2
		28/09/2011	<2	<2

Tabella 3.5: concentrazioni in Cr e Cr(VI) riscontrate nel 2011 nelle stazioni monitorate in provincia di Parma.

Codice corpo idrico	Codice Stazione	Data	Cr µg/L	Cr (VI) µg/L
6050ER-LOC1-CIM	PR-M01-00	14/06/2011	<2	<2
		26/09/2011	<2	<2
6190ER-LOC3-CIM	PR-M02-00	06/06/2011	<2	<2
		26/09/2011	<2	<2
6220ER-LOC1-CIM	PR-M03-00	06/06/2011	<2	<2
		04/10/2011	<2	<2
6220ER-LOC1-CIM	PR-M04-00	06/06/2011	<2	<2
		26/09/2011	<2	<2
6240ER-LOC1-CIM	PR-M05-00	14/06/2011	<2	<2
		04/10/2011	<2	<2
6460ER-LOC1-CIM	PR-M06-00	14/06/2011	<2	<2
		26/09/2011	<2	<2
6230ER-LOC1-CIM	PR-M07-00	07/06/2011	<2	<2
		07/09/2011	<2	<2
6260ER-LOC1-CIM	PR-M08-00	07/06/2011	7	6
		03/10/2011	8	8
6270ER-LOC1-CIM	PR-M09-00	30/05/2011	<2	<2
		14/09/2011	<2	<2
6280ER-LOC1-CIM	PR-M10-00	30/05/2011	<2	<2
		03/10/2011	<2	<2
6290ER-LOC1-CIM	PR-M11-00	17/05/2011	<2	<2
		14/09/2011	<2	<2
6300ER-LOC1-CIM	PR-M12-00	25/05/2011	11	8.3
		07/09/2011	10	8
6320ER-LOC1-CIM	PR-M13-00	30/05/2011	25	18
		03/10/2011	15	15
6330ER-LOC1-CIM	PR-M14-00	24/05/2011	<2	<2
		21/09/2011	<2	<2
6340ER-LOC1-CIM	PR-M15-00	24/05/2011	<2	<2
		07/09/2011	<2	<2
6350ER-LOC1-CIM	PR-M16-00	07/06/2011	<2	<2
		03/10/2011	<2	<2
6360ER-LOC3-CIM	PR-M17-00	17/05/2011	<2	<2
		14/09/2011	<2	<2
6450ER-LOC1-CIM	PR-M18-00	25/05/2011	<2	<2
		07/09/2011	<2	<2
6250ER-LOC3-CIM	PR-M19-00	24/05/2011	<2	<2

Le stazioni interessate dalla presenza di cromo sono risultate essere

- in provincia di Piacenza: PC-M01-00, PC-M03-00, PC-M05-00, PC-M06-00, PC-M13-00
- in provincia di Parma: PR-M13-00, PR-M12-00, PR-M08-00

I valori più elevati sono stati riscontrati, nel 2011, in corrispondenza della stazione PR-M13-00.

Il grafico di Figura 3.5 mostra il confronto fra le concentrazioni di cromo totale e cromo esavalente, evidenziando la buona corrispondenza fra i due valori e, conseguentemente, il fatto che, quando presente all'interno delle acque campionate, il cromo si trova principalmente nella sua forma esavalente.

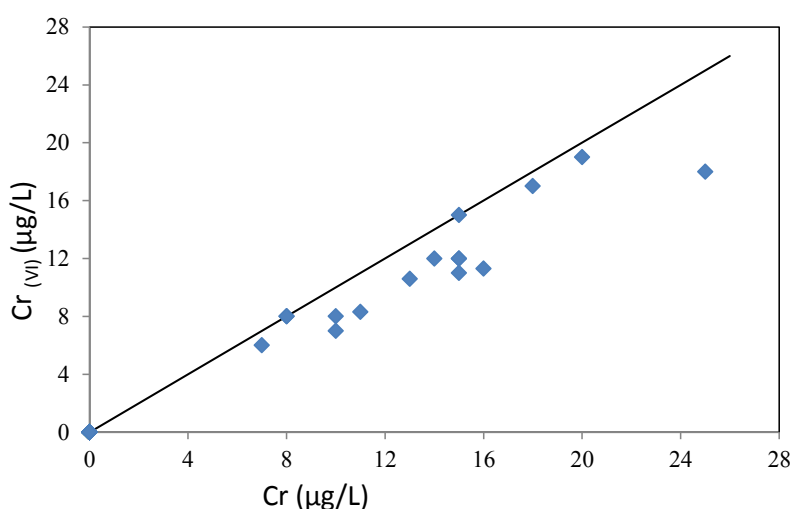


Figura 3.5: correlazione Cr e Cr(VI) - 2011 – dati aggregati province di Piacenza e Parma

Il confronto con i diagrammi di classificazione descritti precedentemente consente di rilevare che si tratta di acque di tipo bicarbonato-magnesiache, ad eccezione del campione associato a PR-M08-00 le cui concentrazioni in cromo sono molto contenute e prossime al valore di 5 µg/l.

A supporto di quanto affermato, il grafico di Figura 3.6 mostra il confronto fra le concentrazioni in cromo esavalente e il valore del rapporto Ca/Mg. Si osserva che la presenza di Cr(VI) è associata a valori del rapporto Ca/Mg inferiori ad 1 e, conseguentemente, ad acque più ricche in magnesio. Unica eccezione è rappresentata dalla stazione PR-M08-00 in cui il rapporto Ca/Mg è risultato prossimo a 7.

Le evidenze sperimentali trovano riscontro nella letteratura scientifica di settore riguardante la presenza di cromo esavalente in acque i cui percorsi di filtrazione si sviluppano all'interno di complessi ofiolitici (Oze, 2007; Marini et al., 2002, Lelli et al., 2013, Apollaro et al., 2011 e riferimenti inclusi). La possibilità che le concentrazioni di cromo esavalente riscontrate siano da attribuirsi a cause di tipo naturale appare supportata dall'assenza di sostanze riconducibili ad attività antropica (nitrati, fitofarmaci, organoalogenati).

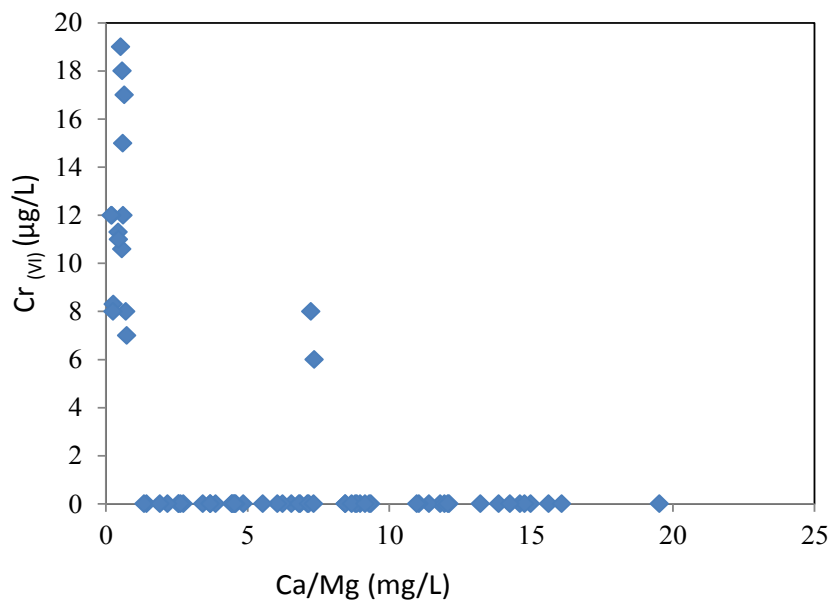


Figura 3.6: correlazione Ca/Mg e Cr(VI) - 2011 – dati aggregati province di Piacenza e Parma

4. Analisi Cartografica

A seguito dei riscontri presentati nel paragrafo precedente, si è proceduto ad una analisi cartografica al fine di analizzare con maggiore dettaglio la localizzazione delle stazioni di monitoraggio e delle sorgenti da queste captate risultate caratterizzate dalla presenza di cromo esavalente in riferimento all'ubicazione di complessi ofiolitici e di possibili fonti di contaminazione antropogenica.

Vengono di seguito presentate le considerazioni deducibili dalla sovrapposizione delle informazioni cartografiche analizzate.

4.1 DOCUMENTAZIONE CARTOGRAFICA DI RIFERIMENTO

Al fine di valutare (a) il grado di rappresentatività delle stazioni di monitoraggio rispetto al corpo idrico alimentante, (b) la tipologia di terreni/rocce all'interno dei quali si svolgono i percorsi di filtrazione delle acque, (c) la possibilità che le caratteristiche qualitative delle acque sotterranee captate da una sorgente debbano o meno essere correlate anche ad impatti di natura antropica, sono state sovrapposte le informazioni cartografiche georeferenziate (formato ARC-GIS) riguardanti gli aspetti di seguito indicati:

- geologia, con specifico riferimento alla localizzazione dei complessi ofiolitici: sono state acquisite dal Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli della Regione Emilia-Romagna le coperture dei litotipi affioranti in corrispondenza del territorio in esame alla scala 1:50.000. Per le aree non coperte dai Fogli in scala 1:50.000 si è fatto riferimento alla cartografia regionale in scala 1:10.000;
- perimetrazione corpi idrici: è stata utilizzata la cartografia relativa alla delimitazione dei corpi idrici sotterranei montani della Regione Emilia-Romagna (2010);
- rete di monitoraggio dei corpi idrici sotterranei montani: si è fatto riferimento alla rete di monitoraggio dei corpi idrici (Regione Emilia-Romagna, 2010; 20911). La localizzazione delle stazioni di monitoraggio e delle sorgenti captate è stata sottoposta ad ulteriore verifica da parte delle sezioni provinciali di Arpa;
- uso reale del suolo: è stata acquisita dalla Regione Emilia Romagna la cartografia relativa all'uso del suolo aggiornata all'anno 2008 in scala 1:25.000.

Più in dettaglio, per quanto riguarda l'uso del suolo, si è fatto riferimento all'incrocio con le categorie di uso (livello 2 della legenda della carta dell'uso del suolo), considerando per ciascuna categoria la percentuale di territorio destinata ad un determinato uso rispetto alla superficie complessiva del corpo idrico sotterraneo montano. Tra tutti gli usi del suolo che possono determinare impatti potenziali sui corpi idrici, sono stati individuati gli usi riconducibili a urbanizzato, industriale e agricolo.

Sono stati individuati come raggruppamenti di uso i seguenti:

Urbanizzato e industriale

- 1.1-Zone urbanizzate

- 1.2-Insedimenti produttivi, commerciali, dei servizi pubblici
- 1.3-Aree estrattive, discariche, cantieri e terreni artefatti

Agricolo

- 2.1-Seminativi
- 2.2-Colture permanenti
- 2.3-Prati stabili
- 2.4-Zone agricole eterogenee

Le tipologie di uso urbanizzato ed industriale danno luogo a potenziali fonti puntuali di contaminazione, riconducibili alla potenziale immissione di sostanze chimiche, ricercate nel monitoraggio con il profilo analitico di base (B) e addizionale organoalogenati (O). Mentre l'uso agricolo dà luogo a fonti diffuse di contaminazione di sostanze chimiche, ricercate nel monitoraggio con il profilo analitico di base (B) e addizionale fitofarmaci (F).

L'informazione così ottenuta è stata riferita alla superficie dell'intero corpo idrico. In considerazione del fatto che, in alcuni casi, i corpi idrici risultano costituiti da porzioni non arealmente continue, si è esaminato con maggior dettaglio (livello 4 della legenda della carta dell'uso del suolo) il settore in cui si collocano le stazioni risultate interessate da concentrazioni di Cr(VI) superiori ai 5µg/l.

Per quanto riguarda la localizzazione degli affioramenti di complessi ofiolitici, sono stati estratti, dalla cartografia geologica disponibile, i termini ofiolitici presenti all'interno delle province di Parma e Piacenza. L'Allegato cartografico presenta la localizzazione degli affioramenti dei termini ofiolitici, cui sono state sovrapposte la rete di monitoraggio e la delimitazione dei corpi idrici. In Figura 4.1 si riporta in scala ridotta le informazioni più facilmente desumibili dall'Allegato cartografico. In particolare sono sottolineate in rosso le stazioni in corrispondenza delle quali è stata rilevata presenza di Cr(VI). E' indicata, inoltre, la localizzazione dei complessi ofiolitici.

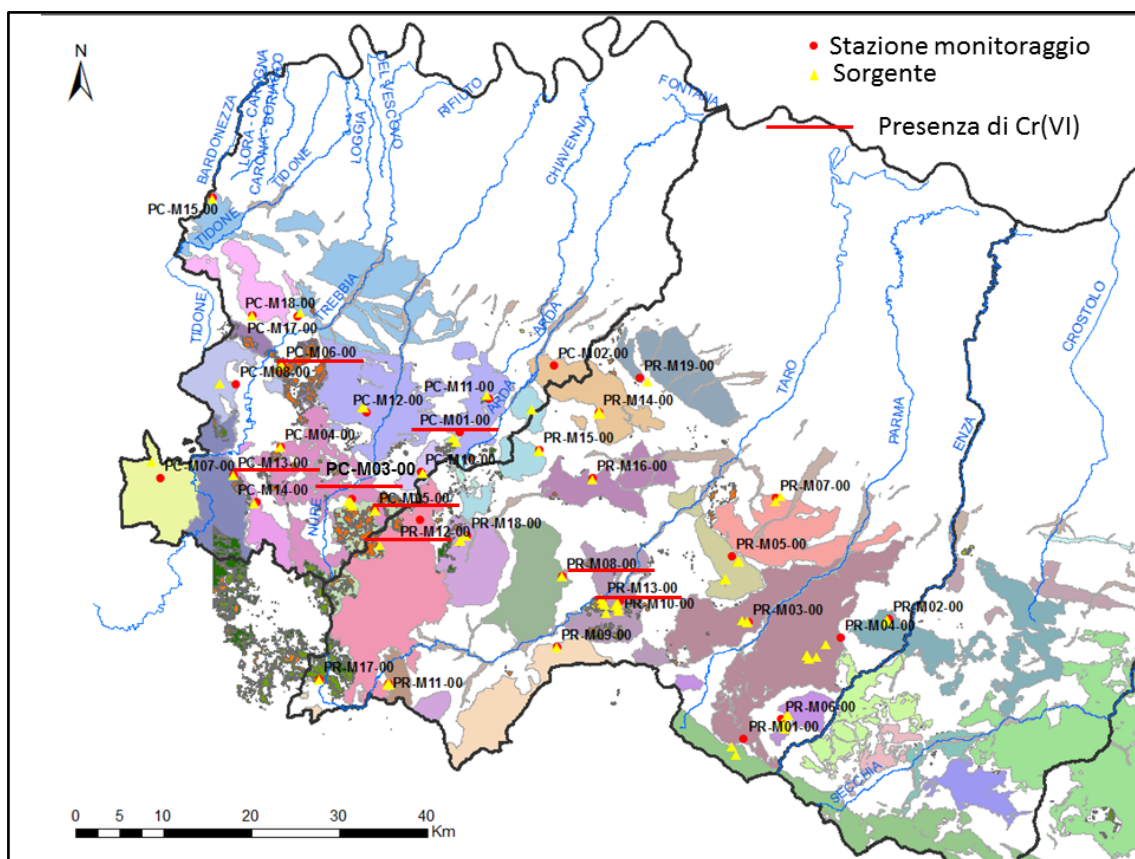


Figura 4.1: Distribuzione areale dei corpi idrici sotterranei montani, degli affioramenti ofiolitici, l'ubicazione delle stazioni di monitoraggio e le singole sorgenti.

4.2 STAZIONI CARATTERIZZATE DA PRESENZA DI CROMO ESAVALENTE

Come indicato nel capitolo 3, la presenza di cromo esavalente in concentrazioni superiori ai limiti legislativi è stata riscontrata all'interno di 5 stazioni ubicate in Provincia di Piacenza denominate PC-M01-00, PC-M03-00, PC-M05-00, PC-M06-00, PC-M13-00, e all'interno di tre stazioni ubicate in Provincia di Parma denominate PR-M08-00, PR-M12-00, PR-M13-00. Il riscontro della presenza di Cr(VI) è stato effettuato nel 2011 e confermato dalle determinazioni condotte nel 2014.

Si osserva che le stazioni PC-M01-00 e PR-M13-00 sono ubicate all'interno di due porzioni non arealmente continue del medesimo corpo idrico 6320ER-LOC 1-CIM M. Lama – M. Menegosa.

Le stazioni PC-M03-00, PC-M05-00, PR-M12-00, rappresentative dei tre corpi idrici 6360ER-LOC3-CIM, 6370ER-LOC1-CIM, 6300ER-LOC1-CIM, si collocano nell'intorno del rilievo del M. Ragola, caratterizzato da estesi affioramenti serpentinitici.

La descrizione degli elementi emersi nel corso dell'analisi cartografica è stata effettuata per raggruppamenti di stazioni di monitoraggio. Per la descrizione degli elementi geologici si fa riferimento all'Allegato cartografico.

4.2.1 Stazioni di monitoraggio PC-M01-00 e PR-M13-00

Il corpo idrico 6320ER-LOC1-CIM M. Lama – M. Menegosa si compone di porzioni arealmente non contigue collocate in parte in provincia di Piacenza e in parte in provincia di Parma.

Il corpo idrico viene monitorato in provincia di Piacenza dalla stazione di monitoraggio PC-M01-00 e in provincia di Parma dalla stazione PR-M13-00. Entrambe le stazioni presentano concentrazioni di Cr(VI) superiori ai 5µg/l.

La stazione di monitoraggio PC-M01-00, costituita da un serbatoio che pur essendo ubicato nel corpo idrico 6420ER-LOC 1-CIM, capta le acque provenienti da due sorgenti collocate nel corpo idrico 6320ER-LOC1-CIM. Si tratta delle sorgenti Fontanello (PC-M01-00a) e Portico (PC-M01-00b). La distanza fra la stazione di monitoraggio e le sorgenti è pari a circa 900 m.

La tabella 4.1 riporta i valori di cromo totale e cromo esavalente riscontrati in corrispondenza della stazione di monitoraggio nel 2011 e nel 2014.

Tabella 4.1: concentrazioni in Cr e Cr(VI) riscontrate nel 2011 e nel 2014 nella stazione PC-M01-00

Codice corpo idrico	Codice Stazione	Data	Cr µg/L	Cr (VI) µg/L
6320ER-LOC1-CIM	PC-M01-00	24/05/2011	20	19
		05/10/2011	18	17
		08/04/2014	18	14.8
		09/09/2014	20	17.6

La porzione di corpo idrico in esame, la stazione di monitoraggio e le sorgenti captate si collocano all'interno del Foglio geologico in scala 1:50.000 "198 - Bardi" e nella Sezione in scala 1:10.000 "198050 -Morfasso".

L'analisi effettuata tramite sovrapposizione delle informazioni relative alla presenza in affioramento di litotipi ofiolitici e perimetrazione dei corpi idrici (tabella 2.2) indica che la percentuale di territorio del corpo idrico interessata dalla presenza di affioramenti ofiolitici è elevata, pari al 44.5%.

In corrispondenza della localizzazione della sorgente PC-M01-00a è segnalata la presenza in affioramento di accumuli gravitativi caotici di materiale eterogeneo ed eterometrico con evidenze di fenomeni franosi in atto (legenda carta geologica scala 1:50.000: a1-Frana in evoluzione). In corrispondenza della localizzazione della sorgente PC-M01-00b è segnalata la presenza in affioramento di depositi detritici eterometrici accumulati lungo i versanti per gravità e ruscellamento (legenda carta geologica scala 1:50.000: a3-detrito di versante s.l.).

All'interno della porzione di corpo idrico in esame è indicata la presenza in affioramento di complessi ofiolitici di età cretacea appartenenti al Complesso di Pietra Parcellara (Unità tettonica Groppallo). Sono presenti, in particolare, olistoliti di serpentiniti, arenarie ofiolitiche e breccie poligeniche. La figura 4.2 mostra la

localizzazione dei complessi ofiolitici su base google earth nell'intorno della stazione di PC-M01-00. La tabella 4.2 riporta l'uso del suolo espresso in percentuale di area rispetto alla superficie totale del corpo idrico.

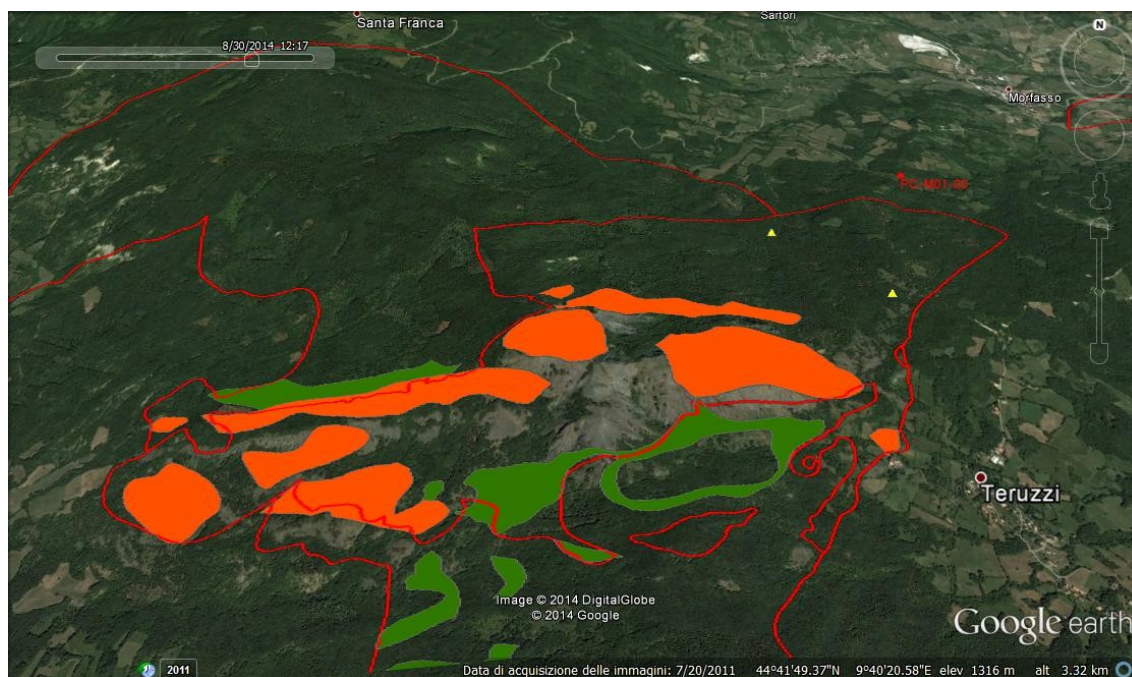


Figura 4.2: Stazione PC-M01-00, ubicazione affioramenti ofiolitici su google earth

Tabella 4.2: uso del suolo espresso in percentuale di area rispetto alla superficie totale del corpo idrico

Corpi idrici sotterranei	Superficie totale (kmq)	Uso del suolo (% della superficie totale)											
		1.1-Zone urbanizzate	1.2-Insediamenti produttivi, commerciali, dei servizi pubblici	1.3 Aree estrattive, discariche, cantieri e terreni artefatti	1.4 Aree verdi artificiali non agricole	2.1 Seminativi	2.2 Colture permanenti	2.3 Prati stabili	2.4 Zone agricole eterogenee	3.1 Aree boscate	3.2 Ambienti con vegetazione arbustiva e/o erbacea in evoluzione	3.3 Zone aperte con vegetazione rada o assente	5.1 Acque continentali
6320ER-LOC1-CIM	10.8	0.0	0.0	2.3	0.0	0.5	0.0	0.3	0.8	71.6	7.2	16.4	1.0

L'uso del suolo prevalente è relativo ad aree boscate (71.6%) cui seguono zone con vegetazione rada o assente (16%) e ambienti con vegetazione arbustiva e/o erbacea in evoluzione (7.2%). Si osserva la presenza, all'interno del corpo idrico, di aree estrattive (2.3%). Tali aree sono localizzate all'interno di porzioni di corpo idrico diverse da quella in esame.

La Figura 4.3 mostra il dettaglio relativo all'utilizzo del suolo all'interno della porzione di corpo idrico di interesse. Risultano presenti, in riferimento ai contenuti della legenda della carta di uso del suolo (4° livello di approfondimento), le tipologie di uso di seguito indicate:

- boschi a prevalenza di faggi (Bf): la categoria è contenuta nell'ambito della tipologia di utilizzo "3.1 Aree boscate";
- rocce nude, falesie, affioramenti (Dr) e aree con vegetazione rada di altro tipo (Dx): le categorie sono contenute nell'ambito della tipologia di utilizzo "3.3 Zone aperte con vegetazione rada o assente"
- prati stabili (Pp): la categoria è contenuta nell'ambito della tipologia di utilizzo "2.3 Prati stabili"

L'uso del suolo all'interno della porzione di territorio in esame e nell'area ad esso circostante è tale da ritenere che si possa escludere l'esistenza di fonti di contaminazione di tipo antropico.

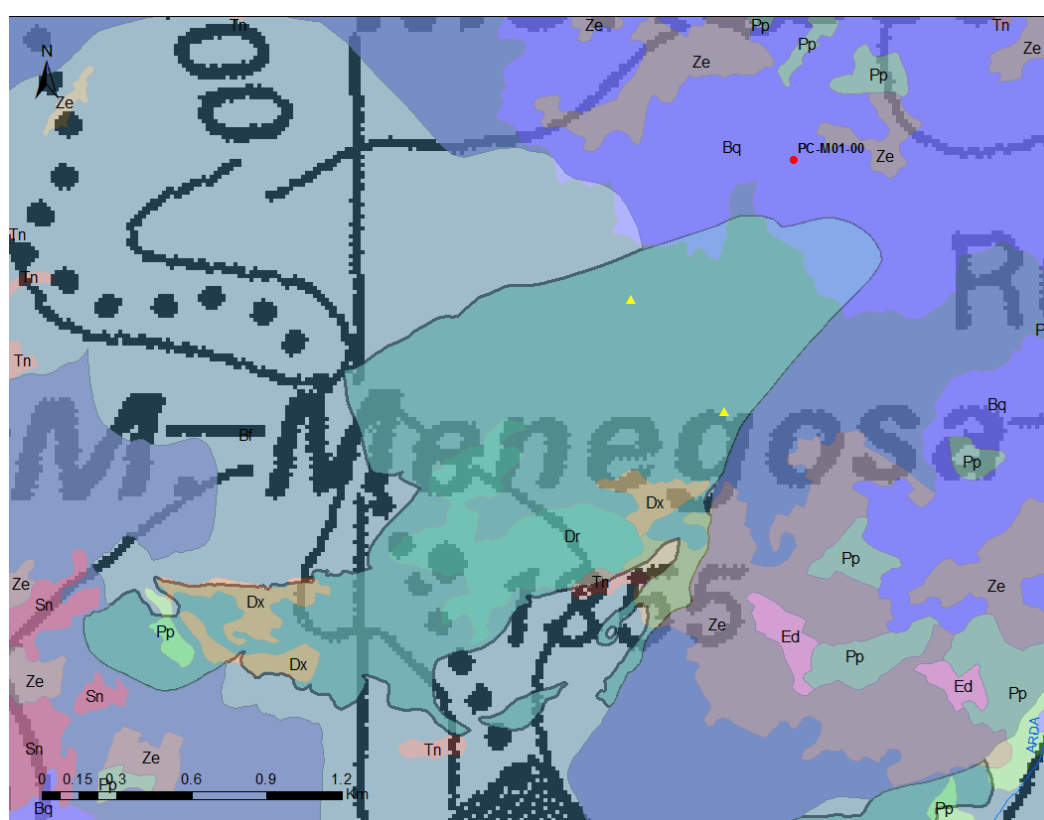


Figura 4.3: Stazione PC-M01-00, uso del suolo.

La stazione di monitoraggio PR-M13-00, si colloca all'interno di un settore del corpo idrico 6320ER-LOC 1-CIM M. Lama – M. Menegosa ubicato in provincia di Parma, in destra Taro, fra gli abitati di Ghiare e Ostia Parmense. La stazione di monitoraggio capta le acque di quattro sorgenti PR-M13-00a, PR-M13-00b, PR-M13-00c, PR-M13-00d. Le sorgenti PR-M13-00b, PR-M13-00c, PR-M13-00d sono ubicate all'interno del corpo idrico 6320ER, mentre la PR-M13-00a risulta collocarsi esternamente ad esso, all'interno dell'adiacente corpo idrico 6280ER-LOC1-CIM Passo della Cisa-Marmorola. La stazione di monitoraggio si trova ad una distanza pari a circa 1500 m

dalla sorgente PR-M13-00a, circa 500m dalla sorgente PR-M13-00b, 280m PR-M13-00c, circa 270m dalla sorgente PR-M13-00d.

La tabella 4.3 riporta i valori di cromo totale e cromo esavalente in corrispondenza della stazione di monitoraggio nel 2011 e nel 2014.

Tabella 4.3: concentrazioni in Cr e Cr(VI) riscontrate nel 2011 e nel 2014 nella stazione PR-M13-00

Codice corpo idrico	Codice Stazione	Data	Cr µg/L	Cr (VI) µg/L
6320ER-LOC1-CIM	PR-M13-00	30/05/2011	25	18
		03/10/2011	15	15
		02/04/2014	15	15
		03/09/2014	19	11

La porzione di corpo idrico in esame, la stazione di monitoraggio e le sorgenti captate si collocano all'interno del Foglio geologico in scala 1:50.000 "216 – Borgo Val di Taro" e nella Sezione in scala 1:10.000 "216070 – Ostia Parmense".

In corrispondenza della localizzazione della stazione di monitoraggio e delle sorgenti PR-M13-00b, PR-M13-00c, PR-M13-00d è segnalata la presenza in affioramento di accumuli gravitativi caotici di materiale eterogeneo ed eterometrico attualmente quiescenti o stabilizzati (legenda carta geologica scala 1:50.000: a2-Frana quiescente). Tali accumuli ricoprono serpentiniti del Complesso di Casanova. La sorgente PR-M13-00a si colloca in corrispondenza di depositi detritici eterogenei ed eterometrici accumulati per gravità (legenda carta geologica scala 1:50.000: a6-Detrito di falda). Tali terreni ricoprono la formazione delle Arenarie di Scabiazza, costituita da alternanze di argilliti nerastre e arenarie fini e medie. La porzione di corpo idrico in esame è interessata dalla estesa presenza di termini litologici attribuiti al complesso ofiolitico di età cretacea denominato Complesso di Casanova (Unità tettonica Ottone). Sono presenti, principalmente, olistoliti di serpentiniti e, secondariamente, breccie serpentinitiche, breccie ofiolitiche, breccie poligeniche. Esternamente alla porzione di corpo idrico in esame sono segnalati, inoltre, affioramenti di arenarie ofiolitiche, argille a blocchi e basalti.

La figura 4.4 mostra la localizzazione dei complessi ofiolitici su base google earth nell'intorno della stazione di PR-M13-00. La tabella 4.2 riporta l'uso del suolo espresso in percentuale di area rispetto alla superficie totale del corpo idrico.

Risultano presenti (figura 4.5), in riferimento ai contenuti della legenda della carta di uso del suolo (4° livello di approfondimento), le tipologie di uso di seguito indicate:

- boschi a prevalenza di querce, carpini e castagni (Bq): la categoria è contenuta nell'ambito della tipologia di utilizzo "3.1 Aree boscate";
- aree con vegetazione arbustiva e/o erbacea con alberi sparsi (Tn): la categoria è contenuta nell'ambito della tipologia di utilizzo "3.2 Ambienti con vegetazione arbustiva e/o erbacea con alberi sparsi";
- rocce nude, falesie, affioramenti (Dr) e aree con vegetazione rada di altro tipo (Dx): le categorie sono contenute nell'ambito della tipologia di utilizzo "3.3 Zone aperte con vegetazione rada o assente";

- seminativi in aree non irrigue (Sn): la categoria è contenuta nell'ambito della tipologia di utilizzo "1.2 Seminativi";
- aree estrattive attive (Qa): la categoria è contenuta nell'ambito della tipologia di utilizzo "1.3 Aree estrattive, discariche, cantieri e terreni artefatti e abbandonati".

L'uso del suolo all'interno della porzione di territorio in esame e nell'area ad esso circostante è tale da ritenere che si possa escludere l'esistenza di fonti di contaminazione di tipo antropico.

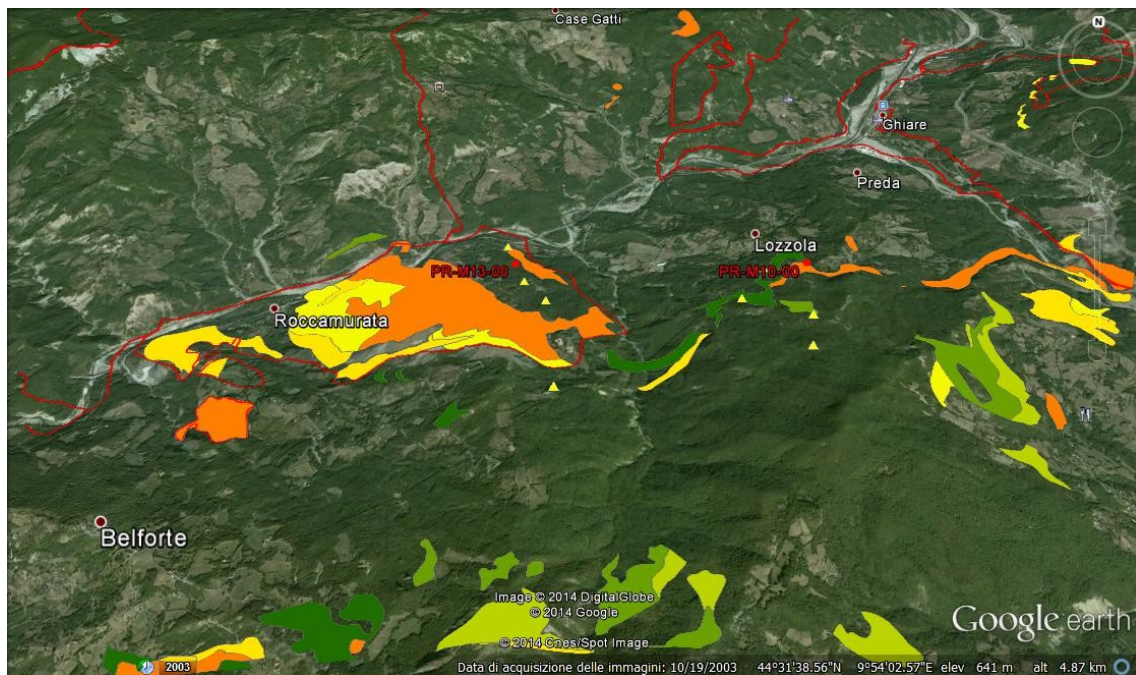


Figura 4.4: Stazione PR-M13-00, ubicazione affioramenti ofiolitici su google earth.

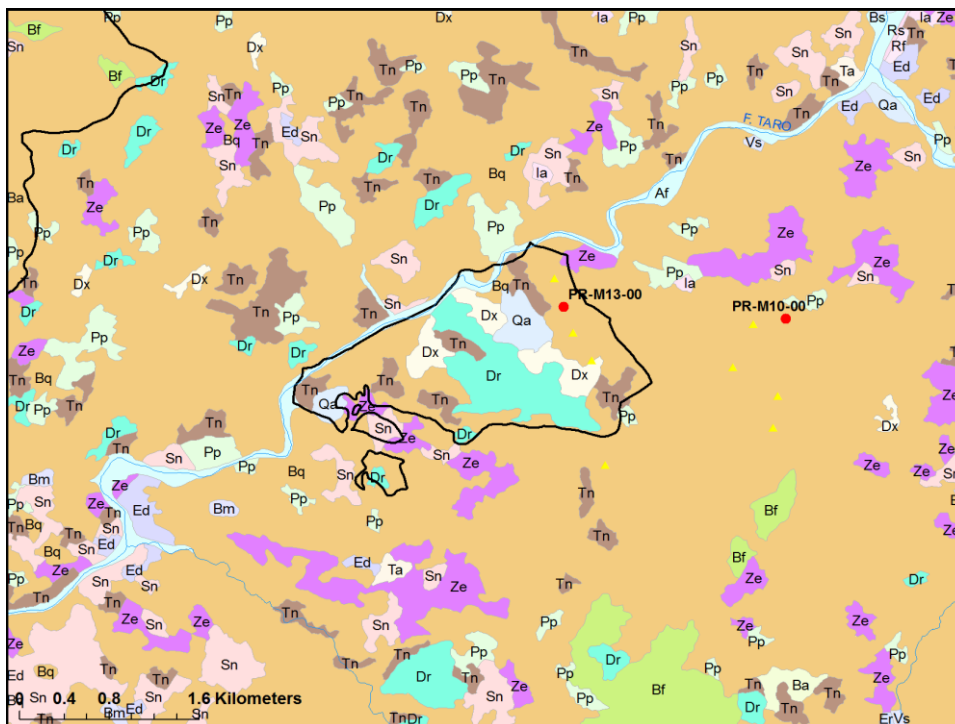


Figura 4.5: Stazione PR-M13-00, uso del suolo

4.2.2 Stazioni di monitoraggio PC-M03-00, PC-M05, PR-M12-00

Vengono di seguito descritte le situazioni riscontrate relativamente alle stazioni PC-M03-00, PC-M05-00, PR-M12-00. Le stazioni sono utilizzate per il monitoraggio di corpi idrici contigui.

La stazione di monitoraggio PC-M03-00, si colloca ai margini del corpo idrico 6370ER-LOC1-CIM Ferriere – M. Aserei. La stazione è il punto di recapito di sette sorgenti, di cui solo sei hanno coordinate note. Si tratta delle sorgenti denominate Canale del Molino (PC-M03-00a), Lagazzi (PC-M03-00b), Rocca 3 (PC-M03-00c), Lago Caccia in su (PC-M03-00d), Rocca 4 (PC-M03-00e), Rocca 5 (PC-M03-00f). Le sorgenti captate sono ubicate all'interno del corpo idrico 6360ER-LOC3-CIM M. Penna – M. Nero- M. Ragola. La stazione di monitoraggio si colloca ad una distanza compresa fra 650 e 150 m circa. Le acque delle singole sorgenti raggiungono la stazione attraverso tubazioni separate e possono essere campionate separatamente.

La tabella 4.4 riporta i valori di cromo totale e cromo esavalente riscontrati in corrispondenza della stazione di monitoraggio nel 2011 e nel 2014.

La porzione di corpo idrico in esame, la stazione di monitoraggio e le sorgenti captate si collocano all'interno del Foglio geologico in scala 1:50.000 "197 - Bobbio" e nella Sezione in scala 1:10.000 "197150 –Ferriere Est".

L'analisi effettuata tramite sovrapposizione delle informazioni relative alla presenza in affioramento di litotipi ofiolitici e perimetrazione dei corpi idrici (tabella 2.2) indica che

la percentuale di territorio del corpo idrico 6360ER-LOC3-CIM interessata dalla presenza di affioramenti ofiolitici è elevata, pari al 57.53%.

In corrispondenza della localizzazione delle sorgenti PC-M03-00a, PC-M03-00c, PC-M03-00d, PC-M03-00e, PC-M03-00f, è segnalata la presenza in affioramento di accumuli gravitativi caotici di materiale eterogeneo ed eterometrico attualmente quiescenti e stabilizzati (legenda carta geologica scala 1:50.000: a2-Frana quiescente). In corrispondenza della localizzazione della sorgente PC-M03-00b è segnalata la presenza in affioramento di depositi detritici eterometrici accumulati lungo i versanti per gravità e ruscellamento (legenda carta geologica scala 1:50.000: a3-detrito di versante s.l.).

Il corpo idrico monitorato dalle sorgenti si caratterizza per la presenza di estesi affioramenti di complessi ofiolitici appartenenti al Complesso di Monte Ragola (Unità Monte delle Tane). Sono presenti, principalmente, olistoliti di serpentiniti e, in subordinate, breccie a matrice pelitica e arenarie ofiolitiche. E' segnalata, inoltre, la presenza di affioramenti arealmente limitati di breccie a matrice arenitica e di basalti.

La figura 4.6 mostra la localizzazione dei complessi ofiolitici su base google earth nell'intorno della stazione di PC-M03-00.

Tabella 4.4: concentrazioni in Cr e Cr(VI) riscontrate nel 2011 e nel 2014 nella stazione PC-M03-00

Codice corpo idrico	Codice Stazione	Data	Cr µg/L	Cr (VI) µg/L
6360ER-LOC3-CIM	PC-M03-00	04/05/2011	13	10.6
		14/09/2011	15	12
		03/04/2014	14	13.3
		16/09/2014	14	12.4

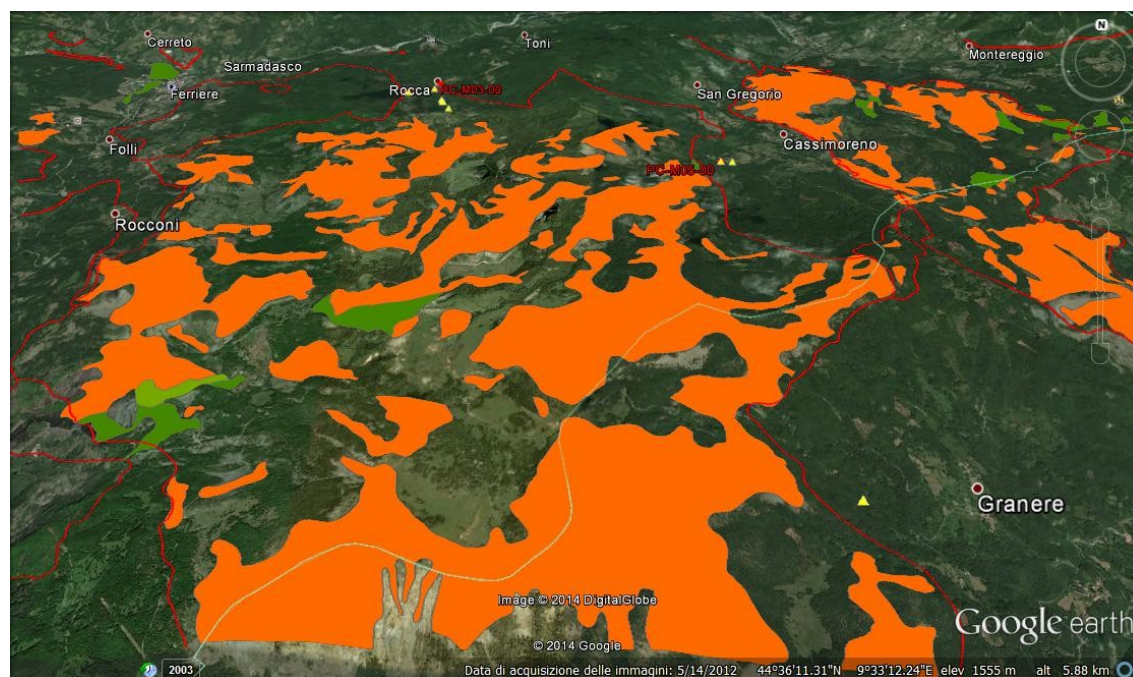


Figura 4.6: Stazione PC-M03-00, ubicazione affioramenti ofiolitici su google earth

La tabella 4.5 riporta l'uso del suolo espresso in percentuale di area rispetto alla superficie totale del corpo idrico.

L'uso del suolo prevalente è relativo ad aree boscate (75.1%) cui seguono ambienti con vegetazione arbustiva e/o erbacea in (15.7%) e zone aperte con vegetazione rada o assente (8%). La Figura 4.7 mostra il dettaglio relativo all'utilizzo del suolo all'interno della porzione di corpo idrico di interesse.

Risultano presenti, in riferimento ai contenuti della legenda della carta di uso del suolo (4° livello di approfondimento), le tipologie di uso di seguito indicate:

- boschi a prevalenza di querce, carpini e castagni (Bq), boschi a prevalenza di faggi (Bf), boschi misti di conifere e latifoglie (Bm), boschi di conifere (Ba): le categorie sono contenute nell'ambito della tipologia di utilizzo "3.1 Aree boscate"
- aree con vegetazione arbustiva e/o erbacea con alberi sparsi (Tn): la categoria è contenuta nell'ambito della tipologia di utilizzo "3.2 Ambienti con vegetazione arbustiva e/o erbacea con alberi sparsi"
- rocce nude, falesie, affioramenti (Dr) e aree con vegetazione rada di altro tipo (Dx): le categorie sono contenute nell'ambito della tipologia di utilizzo "3.3 Zone aperte con vegetazione rada o assente"
- seminativi in aree non irrigue (Sn): la categoria è contenuta nell'ambito della tipologia di utilizzo "1.2 Seminativi"
- prati stabili (Pp): la categoria è contenuta nell'ambito della tipologia di utilizzo "2.3 Prati stabili"
- aree prevalentemente occupate da colture agrarie con presenza di spazi naturali importanti (Ze): la categoria è contenuta nell'ambito della tipologia di utilizzo "2.4 Zone agricole eterogenee"

L'uso del suolo all'interno della porzione di territorio in esame e nell'area ad esso circostante è tale da ritenere che si possa escludere l'esistenza di fonti di contaminazione di tipo antropico.

Tabella 4.5: uso del suolo espresso in percentuale di area rispetto alla superficie totale del corpo idrico

Corpi idrici sotterranei	Superficie totale (kmq)	Uso del suolo (% della superficie totale)											
		1.1-Zone urbanizzate	1.2-Insediamenti produttivi, commerciali, dei servizi pubblici	1.3 Aree estrattive, discariche, cantieri e terreni artefatti	1.4 Aree verdi artificiali non agricole	2.1 Seminativi	2.2 Colture permanenti	2.3 Prati stabili	2.4 Zone agricole eterogenee	3.1 Aree boscate	3.2 Ambienti con vegetazione arbustiva e/o erbacea in evoluzione	3.3 Zone aperte con vegetazione rada o assente	5.1 Acque continentali
6360ER-LOC3-CIM	68.6	0.0	0.0	0.0	0.2	0.3	0.0	0.5	0.1	75.1	15.7	8.0	0.1

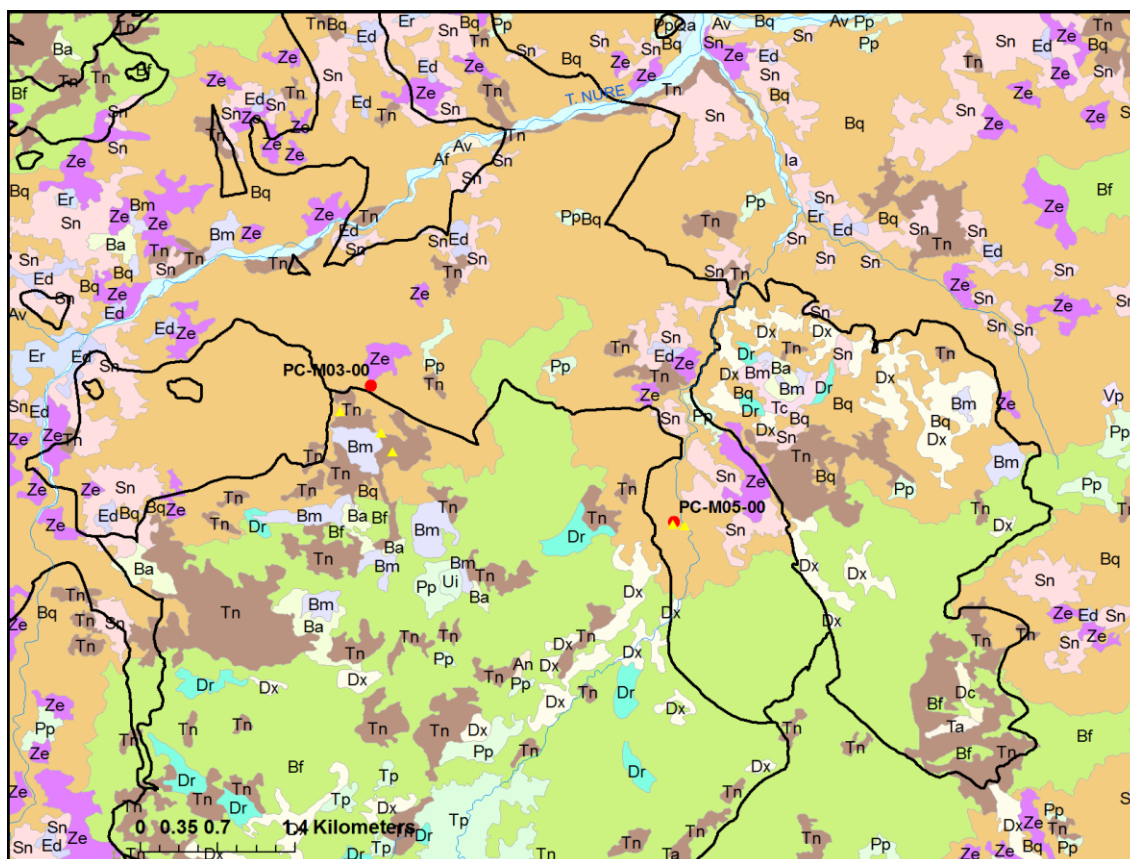


Figura 4.7: Stazioni PC-M03-00 e PC-M05-00, uso del suolo.

La stazione di monitoraggio PC-M05-00, si colloca all'interno del margine sud orientale del corpo idrico 6370ER-LOC1-CIM Ferriere – M. Aserei, in un settore compreso fra due porzioni di territorio attribuite al corpo idrico 6360ER-LOC3-CIM, distando circa 170 m dal margine della porzione posta ad Ovest. Il corpo idrico 6370ER è monitorato anche dalla stazione di monitoraggio PC-M04-00.

L'analisi effettuata tramite sovrapposizione delle informazioni relative alla presenza in affioramento di litotipi ofiolitici e perimetrazione dei corpi idrici (tabella 2.2) indica che la percentuale di territorio del corpo idrico 6370ER-LOC3-CIM interessata dalla presenza di affioramenti ofiolitici è contenuta, pari al 5.3%.

La stazione di monitoraggio riceve le acque di due sorgenti denominate Rinfresco (PC-M05-00a) e Lardana (PC-M05-00b). La stazione di monitoraggio dista circa 100 m dalla sorgente PC-M05-00a e circa 20 m dalla sorgente PC-M05-00b. Quest'ultima si localizza nelle immediate vicinanze del T. Lardana da cui, molto probabilmente, viene alimentata (si tratta, probabilmente, di acqua di subalveo del torrente stesso).

La tabella 4.6 riporta i valori di cromo totale e cromo esavalente riscontrati in corrispondenza della stazione di monitoraggio nel 2011 e nel 2014.

Si rileva che all'interno della stazione di monitoraggio PC-M04-00 non è stata rilevata presenza di cromo esavalente.

La porzione di corpo idrico in esame, la stazione di monitoraggio e le sorgenti captate si collocano all'interno del Foglio geologico in scala 1:50.000 "197 - Bobbio" e nella Sezione in scala 1:10.000 "197150 –Ferriere Est".

In corrispondenza della localizzazione della sorgente PC-M05-00a è segnalata la presenza di depositi detritici sciolti a struttura caotica costituiti da materiali eterometrici ed eterogenei inglobati in matrice limo-sabbiosa (legenda carta geologica scala 1:50.000: c1-depositi glaciali e periglaciali). In corrispondenza della localizzazione della sorgente PC-M05-00b è segnalata la presenza in affioramento di accumuli gravitativi caotici di materiale eterogeneo ed eterometrico attualmente quiescenti e stabilizzati (legenda carta geologica scala 1:50.000: a2-Frana quiescente).

Nell'intorno della stazione di monitoraggio non è segnalata la presenza di terreni attribuibili a complessi ofiolitici che affiorano, come precedentemente indicato, in modo molto consistente, all'interno dell'adiacente corpo idrico 6360ER.

La figura 4.6 mostra la localizzazione dei complessi ofiolitici su base google earth nell'intorno della stazione di PC-M05-00.

La tabella 4.7 riporta l'uso del suolo espresso in percentuale di area rispetto alla superficie totale del corpo idrico monitorato dalla stazione PC-M05-00.

Tabella 4.6: concentrazioni in Cr e Cr(VI) riscontrate nel 2011 e nel 2014 nella stazione PC-M05-00.

Codice corpo idrico	Codice Stazione	Data	Cr µg/L	Cr (VI) µg/L
6370ER-LOC1-CIM	PC-M05-00	04/05/2011	8	8
		14/09/2011	10	7
		03/04/2014	10	8.8
		16/09/2014	7.5	7

Tabella 4.7: uso del suolo espresso in percentuale di area rispetto alla superficie totale del corpo idrico.

Corpi idrici sotterranei	Superficie totale (kmq)	Uso del suolo (% della superficie totale)											
		1.1-Zone urbanizzate	1.2-Insediamenti produttivi, commerciali, dei servizi pubblici	1.3 Aree estrattive, discariche, cantieri e terreni artefatti	1.4 Aree verdi artificiali non agricole	2.1 Seminativi	2.2 Colture permanenti	2.3 Prati stabili	2.4 Zone agricole eterogenee	3.1 Aree boscate	3.2 Ambienti con vegetazione arbustiva e/o erbacea in evoluzione	3.3 Zone aperte con vegetazione rada o assente	5.1 Acque continentali
6370ER-LOC1-CIM	103.0	1.2	0.0	0.0	0.0	11.3	0.0	1.6	7.4	63.4	14.0	0.8	0.4

L'uso del suolo prevalente è relativo ad aree boscate (63.4%) cui seguono ambienti con vegetazione arbustiva e/o erbacea in (14%) seminativi (11.3%), zone agricole eterogenee (7.4%). La Figura 4.7 mostra il dettaglio relativo all'utilizzo del suolo all'interno della porzione di corpo idrico di interesse.

Risultano presenti, in riferimento ai contenuti della legenda della carta di uso del suolo (4° livello di approfondimento), le tipologie di uso di seguito indicate:

- boschi a prevalenza di querce, carpini e castagni (Bq), boschi a prevalenza di faggi (Bf), boschi misti di conifere e latifoglie (Bm), boschi di conifere (Ba): le categorie sono contenute nell'ambito della tipologia di utilizzo "3.1 Aree boscate"
- aree con vegetazione arbustiva e/o erbacea con alberi sparsi (Tn): la categoria è contenuta nell'ambito della tipologia di utilizzo "3.2 Ambienti con vegetazione arbustiva e/o erbacea con alberi sparsi"
- rocce nude, falesie, affioramenti (Dr) e aree con vegetazione rada di altro tipo (Dx): le categorie sono contenute nell'ambito della tipologia di utilizzo "3.3 Zone aperte con vegetazione rada o assente"
- seminativi in aree non irrigue (Sn): la categoria è contenuta nell'ambito della tipologia di utilizzo "1.2 Seminativi"
- prati stabili (Pp): la categoria è contenuta nell'ambito della tipologia di utilizzo "2.3 Prati stabili"
- aree prevalentemente occupate da colture agrarie con presenza di spazi naturali importanti (Ze): la categoria è contenuta nell'ambito della tipologia di utilizzo "2.4 Zone agricole eterogenee"
- tessuto discontinuo (Ed): la categoria è contenuta nell'ambito della tipologia di utilizzo "1.1 Zone urbanizzate"

L'uso del suolo all'interno della porzione di territorio in esame e nell'area ad esso circostante è tale da ritenere che si possa escludere l'esistenza di fonti di contaminazione di tipo antropico. La posizione delle sorgenti rispetto ai complessi ofiolitici esistenti nel corpo idrico 6360ER-LOC1-CIM suggerisce la possibilità che tali sorgenti siano alimentate da acque i cui percorsi di filtrazione avvengono, in parte, anche attraverso tale corpo idrico.

La stazione di monitoraggio PR-M12-00 si colloca all'interno del corpo idrico 6300ER-LOC1-CIM M. Orocco, in provincia di Parma. La stazione riceve le acque provenienti da una singola sorgente, che, in base alle informazioni attualmente disponibili, si localizza ad una distanza di circa 5.4 Km dalla stazione di monitoraggio. La sorgente dista circa 180 m dal limite del corpo idrico 6360ER-LOC3-CIM al cui interno si collocano le sorgenti captate dalla stazione PC-M03-00.

L'analisi effettuata tramite sovrapposizione delle informazioni relative alla presenza in affioramento di litotipi ofiolitici e perimetrazione dei corpi idrici (tabella 2.2) indica che la percentuale di territorio del corpo idrico 6300ER-LOC3-CIM interessata dalla presenza di affioramenti ofiolitici è contenuta, pari al 1.4%.

La tabella 4.8 riporta i valori di cromo totale e cromo esavalente riscontrati in corrispondenza della stazione di monitoraggio nel 2011 e nel 2014.

La porzione di corpo idrico in esame e la sorgente captata si collocano all'interno del Foglio geologico in scala 1:50.000 "215 - Bedonia" e nella Sezione in scala 1:10.000 "215030 - Cornolo". La stazione di monitoraggio si colloca all'interno del Foglio geologico in scala 1:50.000 "197 - Bobbio" e della Sezione in scala 1:10.000 "197160 - Pione".

Tabella 4.8: concentrazioni in Cr e Cr(VI) riscontrate nel 2011 e nel 2014 nella stazione PR-M12-00

Codice corpo idrico	Codice Stazione	Data	Cr µg/L	Cr (VI) µg/L
6300ER-LOC1-CIM	PR-M12-00	25/05/2011	11	8.3
		07/09/2011	10	8
		09/04/2014	14	10.1
		02/09/2014	11	9.6

In corrispondenza della localizzazione della sorgente è segnalata la presenza di terreni appartenenti alla formazione di età cretacea del Flysh di Monte Orocco (Unità tettonica Orocco). Si tratta di marne calcaree, calcari marnosi e marne in strati gradati spessi, molto spessi e banchi, in genere a base arenitica fine, con intercalate peliti scure non carbonatiche in strati molto sottili (legenda carta geologica scala 1:50.000: ORO-flysh di Orocco). Nell'intorno della sorgente, all'interno del corpo idrico, non è segnalata la presenza di affioramenti appartenenti a complessi ofiolitici. È segnalata la presenza, ad una distanza di circa 5km a est di affioramenti di estensione limitata di breccie poligeniche grano sostenute e breccie matrice sostenute appartenenti al complesso di Casanova. Si tratta di breccie poligeniche grano sostenute a matrice arenaceo-siltosa con clasti eterometrici costituiti prevalentemente da basalti e calcari tipo Palombino e, in netto subordinate da ultramafiti e di breccie matrice sostenute costituite da argille nerastre scagliettate inglobanti elementi sedimentari ed ofiolitici. Altri affioramenti di estensione molto limitata costituiti da breccie poligeniche grano sostenute sono segnalati, all'interno del corpo idrico, ad una distanza di circa 7km a Sud-Ovest della sorgente. Questi affioramenti si posizionano ai margini degli affioramenti della formazione del Flysh di Ottone (che costituisce la parte superiore della successione stratigrafica che ha, alla base, il complesso di Casanova) che caratterizzano l'area del Monte Pelpi.

La posizione delle sorgenti rispetto ai complessi ofiolitici esistenti nel corpo idrico 6360ER-LOC1-CIM suggerisce la possibilità che tali sorgenti siano alimentate da acque i cui percorsi di filtrazione avvengono, in parte, anche attraverso tale corpo idrico.

La posizione delle sorgenti rispetto a tali complessi, osservabile ad esempio in Figura 4.8, suggerisce la possibilità che le sorgenti siano alimentate da acque provenienti dal C.I. adiacente.

La tabella 4.9 riporta l'uso del suolo espresso in percentuale di area rispetto alla superficie totale del corpo idrico monitorato dalla stazione PR-M12-00.

L'uso del suolo prevalente è relativo ad aree boscate (82.7%) cui seguono ambienti con vegetazione arbustiva e/o erbacea in (4.4%), prati stabili (3.8%) e seminativi (2.7%).

La Figura 4.9 mostra il dettaglio relativo all'utilizzo del suolo all'interno della porzione di corpo idrico di interesse.

Risultano presenti, in riferimento ai contenuti della legenda della carta di uso del suolo (4° livello di approfondimento), le tipologie di uso di seguito indicate:

- boschi a prevalenza di querce, carpini e castagni (Bq), boschi a prevalenza di faggi (Bf), boschi misti di conifere e latifoglie (Bm), boschi di conifere (Ba): le categorie sono contenute nell'ambito della tipologia di utilizzo "3.1 Aree boscate"

- aree con vegetazione arbustiva e/o erbacea con alberi sparsi (Tn): la categoria è contenuta nell'ambito della tipologia di utilizzo "3.2 Ambienti con vegetazione arbustiva e/o erbacea con alberi sparsi"
- rocce nude, falesie, affioramenti (Dr) e aree con vegetazione rada di altro tipo (Dx): le categorie sono contenute nell'ambito della tipologia di utilizzo "3.3 Zone aperte con vegetazione rada o assente"
- seminativi in aree non irrigue (Sn): la categoria è contenuta nell'ambito della tipologia di utilizzo "1.2 Seminativi"
- prati stabili (Pp): la categoria è contenuta nell'ambito della tipologia di utilizzo "2.3 Prati stabili"
- aree prevalentemente occupate da colture agrarie con presenza di spazi naturali importanti (Ze): la categoria è contenuta nell'ambito della tipologia di utilizzo "2.4 Zone agricole eterogenee"

L'uso del suolo all'interno della porzione di territorio in esame e nell'area ad esso circostante è tale da ritenere che si possa escludere l'esistenza di fonti di contaminazione di tipo antropico.

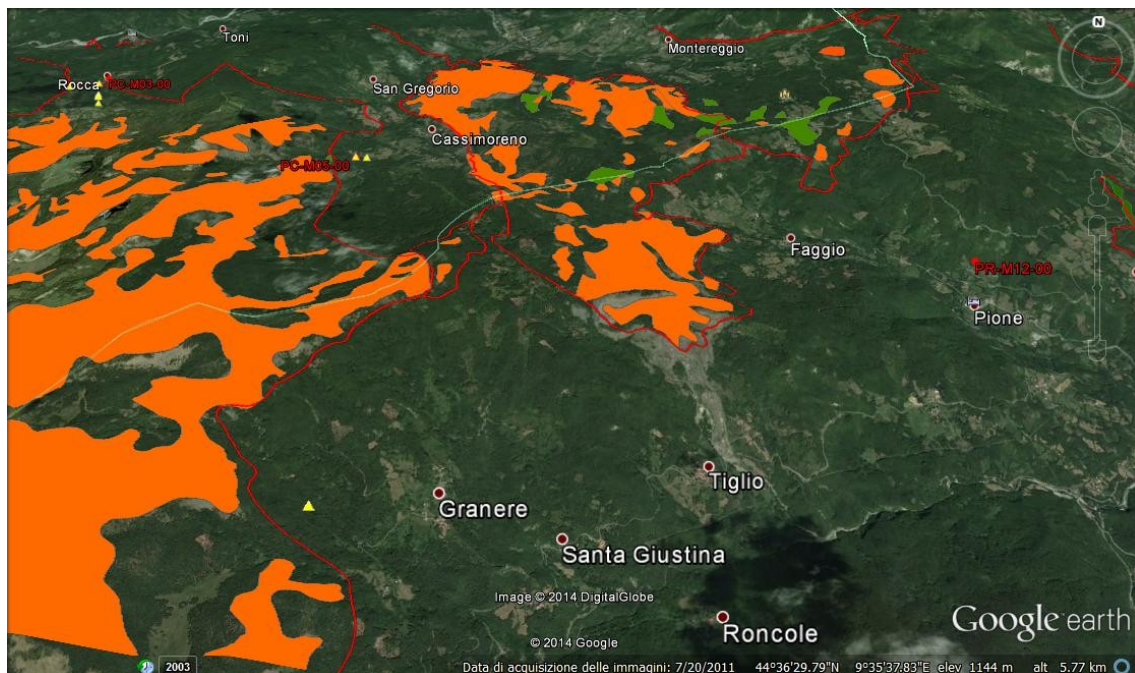


Figura 4.8: Stazione PR-M12-00, ubicazione affioramenti ofiolitici su google earth

Tabella 4.9: uso del suolo espresso in percentuale di area rispetto alla superficie totale del corpo idrico

Corpi idrici sotterranei	Superficie totale (kmq)	Uso del suolo (% della superficie totale)											
		1.1-Zone urbanizzate	1.2-Insediamenti produttivi, commerciali, dei servizi pubblici	1.3 Aree estrattive, discariche, cantieri e terreni artefatti	1.4 Aree verdi artificiali non agricole	2.1 Seminativi	2.2 Colture permanenti	2.3 Prati stabili	2.4 Zone agricole eterogenee	3.1 Aree boscate	3.2 Ambienti con vegetazione arbustiva e/o erbacea in evoluzione	3.3 Zone aperte con vegetazione rada o assente	5.1 Acque continentali
6300ER-LOC1-CIM	167.9	1.0	0.0	0.0	0.0	2.7	0.0	3.8	4.9	82.7	4.4	0.1	0.3

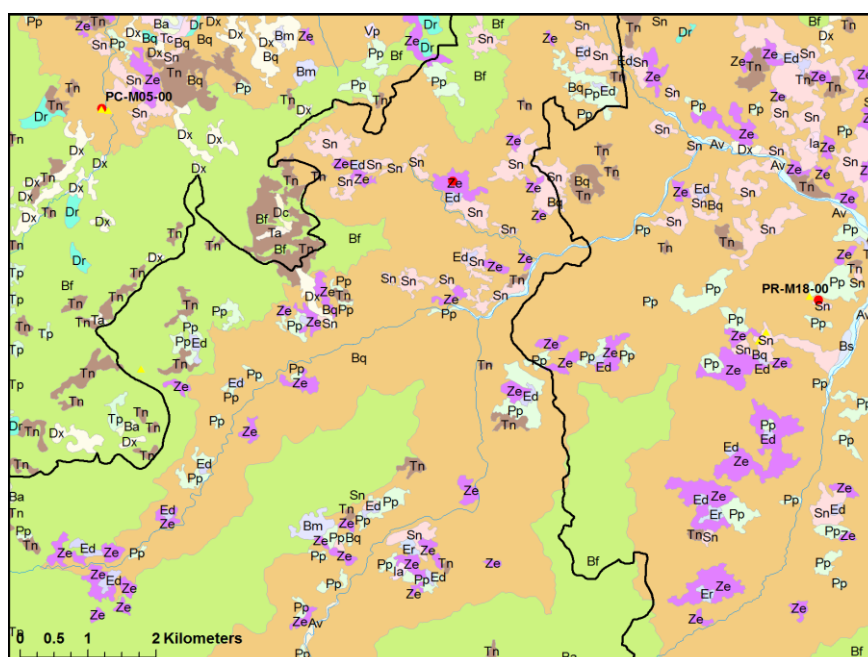


Figura 4.9: Stazioni PR-M12-00, uso del suolo

4.2.3 Stazione di monitoraggio PC-M06-00

La stazione di monitoraggio PC-M06-00, è rappresentativa del corpo idrico 6380ER-LOC3-CIM M. Armelio. Si localizza circa 4 Km ad est dell’abitato di Bobbio, in un settore caratterizzato, dal punto di vista geologico, dalla finestra tettonica di Bobbio.

La stazione di monitoraggio riceve le acque di una sola sorgente denominata sorgente Marone.

La tabella 4.10 riporta i valori di cromo totale e cromo esavalente riscontrati in corrispondenza della stazione di monitoraggio nel 2011 e nel 2014.

La porzione di corpo idrico in esame, la stazione di monitoraggio e la sorgente captata si collocano all’interno del Foglio geologico in scala 1:50.000 “197 - Bobbio” e nella Sezione in scala 1:10.000 “197020 –Aglio”.

Tabella 4.10: concentrazioni in Cr e Cr(VI) riscontrate nel 2011 e nel 2014 nella stazione PC-M06-00

Codice corpo idrico	Codice Stazione	Data	Cr µg/L	Cr (VI) µg/L
6380ER-LOC3-CIM	PC-M06-00	11/05/2011	14	12
		28/09/2011	15	12
		16/04/2014	18	14,4
		22/09/2014	14	13,4

L'analisi effettuata tramite sovrapposizione delle informazioni relative alla presenza in affioramento di litotipi ofiolitici e perimetrazione dei corpi idrici (tabella 2.2) indica che la percentuale di territorio del corpo idrico 6380ER-LOC3-CIM interessata dalla presenza di affioramenti ofiolitici è elevata, pari al 47.12%.

In corrispondenza della localizzazione della sorgente è segnalata la presenza in affioramento di depositi detritici eterogenei ed eterometrici, generalmente privi di matrice, accumulati per gravità alla base di scarpate rocciose (legenda carta geologica scala 1:50.000: a6-Detrito di falda). Tali depositi superficiali si collocano ai piedi del versante occidentale del rilievo di M. Gavi caratterizzato dalla presenza in affioramento di serpentiniti appartenenti al Complesso di Monte Ragola. Il corpo idrico, nel suo insieme, risulta estesamente occupato da terreni appartenenti al Complesso di Monte Ragola. È segnalata la presenza, oltre che di serpentiniti, di arenarie ofiolitiche, breccie a matrice pelitica e arenitica, basalti.

La figura 4.10 mostra la localizzazione dei complessi ofiolitici su base google earth nell'intorno della stazione di PC-M06-00.

La tabella 4.11 riporta l'uso del suolo espresso in percentuale di area rispetto alla superficie totale del corpo idrico monitorato dalla stazione PC-M06-00.

L'uso del suolo prevalente è relativo ad aree boscate (72.3%) cui seguono zone aperte con vegetazione rada o assente (11.3%), seminativi (7.4%), ambienti con vegetazione arbustiva e/o erbacea in evoluzione (6.7%), seminativi (7.4%), zone agricole eterogenee (1.2%). La Figura 4.11 mostra il dettaglio relativo all'utilizzo del suolo all'interno della porzione di corpo idrico di interesse.

Risultano presenti, in riferimento ai contenuti della legenda della carta di uso del suolo (4° livello di approfondimento), le tipologie di uso di seguito indicate:

- boschi a prevalenza di querce, carpini e castagni (Bq), boschi misti di conifere e latifoglie (Bm): le categorie sono contenute nell'ambito della tipologia di utilizzo "3.1 Aree boscate"
- aree con vegetazione arbustiva e/o erbacea con alberi sparsi (Tn): la categoria è contenuta nell'ambito della tipologia di utilizzo "3.2 Ambienti con vegetazione arbustiva e/o erbacea con alberi sparsi"
- rocce nude, falesie, affioramenti (Dr) e aree con vegetazione rada di altro tipo (Dx): le categorie sono contenute nell'ambito della tipologia di utilizzo "3.3 Zone aperte con vegetazione rada o assente"
- seminativi in aree non irrigue (Sn): la categoria è contenuta nell'ambito della tipologia di utilizzo "1.2 Seminativi"

- aree prevalentemente occupate da colture agrarie con presenza di spazi naturali importanti (Ze): la categoria è contenuta nell'ambito della tipologia di utilizzo "2.4 Zone agricole eterogenee"
- aree prevalentemente occupate da colture agrarie con presenza di spazi naturali importanti (Ze): la categoria è contenuta nell'ambito della tipologia di utilizzo "2.4 Zone agricole eterogenee"
- tessuto discontinuo (Ed): la categoria è contenuta nell'ambito della tipologia di utilizzo "1.1 Zone urbanizzate"

L'uso del suolo all'interno della porzione di territorio in esame e nell'area ad esso circostante è tale da ritenere che si possa escludere l'esistenza di fonti di contaminazione di tipo antropico.

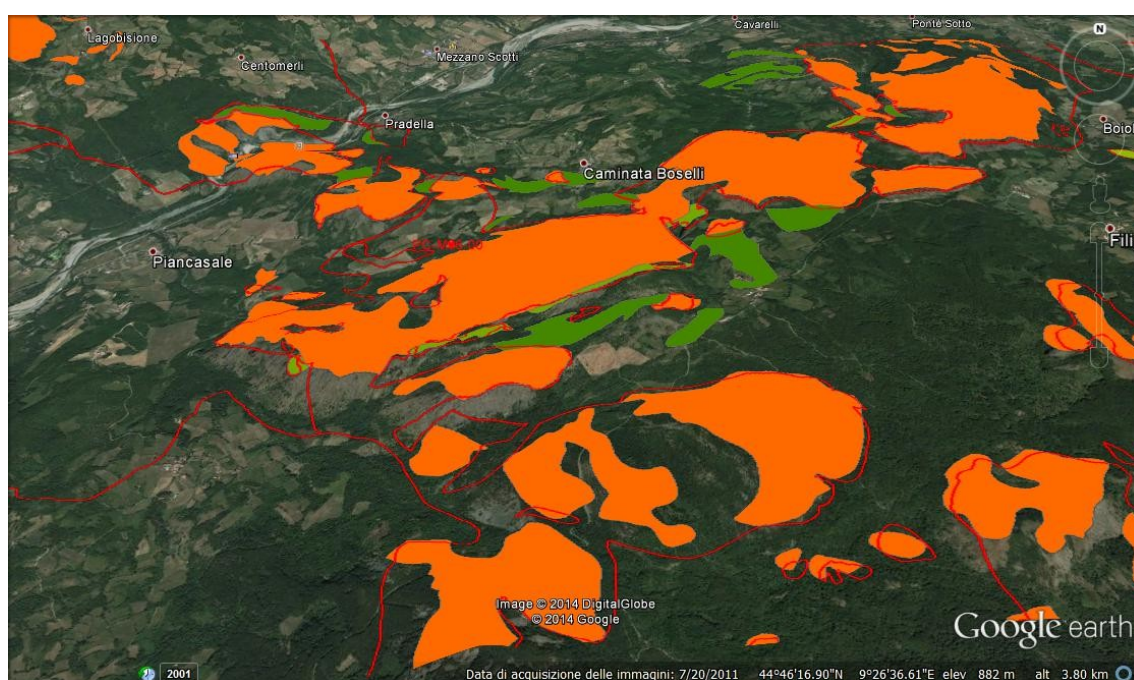


Figura 4.10: Stazione PC-M06-00, ubicazione affioramenti ofiolitici su google earth.

Tabella 4.11: uso del suolo espresso in percentuale di area rispetto alla superficie totale del corpo idrico

Corpi idrici sotterranei	Superficie totale (kmq)	Uso del suolo (% della superficie totale)											
		1.1-Zone urbanizzate	1.2-Insediamenti produttivi, commerciali, dei servizi pubblici	1.3 Aree estrattive, discariche, cantieri e terreni artefatti	1.4 Aree verdi artificiali non agricole	2.1 Seminativi	2.2 Colture permanenti	2.3 Prati stabili	2.4 Zone agricole eterogenee	3.1 Aree boscate	3.2 Ambienti con vegetazione arbustiva e/o erbacea in evoluzione	3.3 Zone aperte con vegetazione rada o assente	5.1 Acque continentali
6380ER-LOC3-CIM	31.6	0.2	0.0	0.1	0.2	7.4	0.2	0.1	1.2	72.3	6.7	11.3	0.3

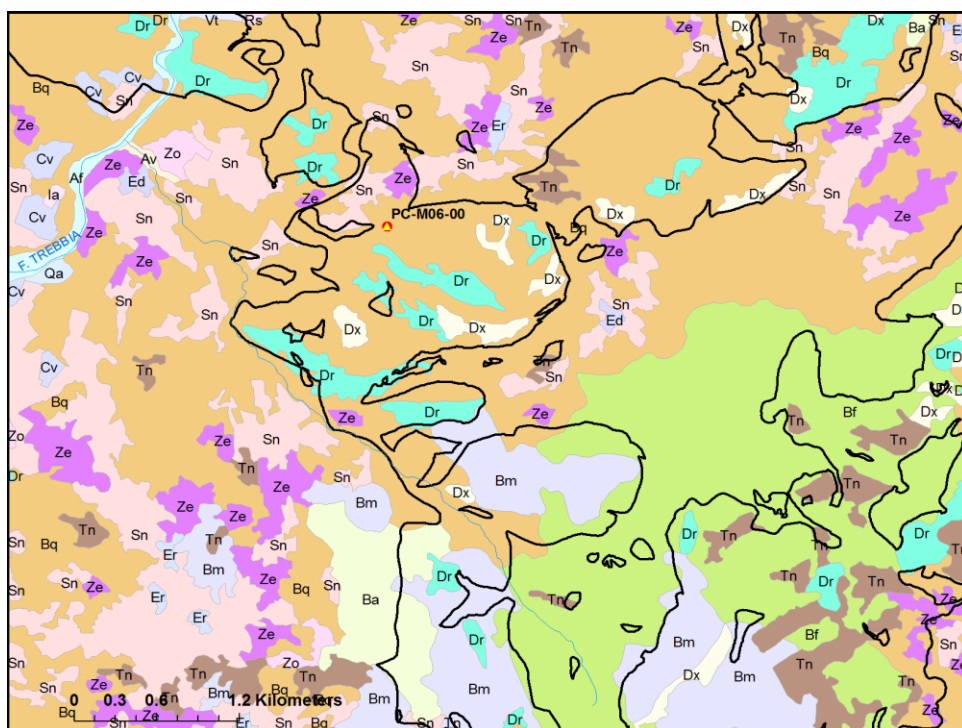


Figura 4.11: Stazione PC-M06-00, uso del suolo

4.2.4 Stazione di monitoraggio PC-M13-00

La stazione di monitoraggio PC-M13-00, è rappresentativa del corpo idrico 6430ER-LOC1-CIM Ottone-M. delle Tane. La stazione di monitoraggio riceve le acque di una sorgente denominata sorgente Acquafredda.

La tabella 4.12 riporta i valori di cromo totale e cromo esavalente riscontrati in corrispondenza della stazione di monitoraggio nel 2011 e nel 2014.

La porzione di corpo idrico in esame, la stazione di monitoraggio e la sorgente captata si collocano all'interno del Foglio geologico in scala 1:50.000 "197 - Bobbio" e nella Sezione in scala 1:10.000 "197090 –Cerignale".

Tabella 4.12: concentrazioni in Cr e Cr(VI) riscontrate nel 2011 e nel 2014 nella stazione PC-M13-00

Codice corpo idrico	Codice Stazione	Data	Cr µg/L	Cr (VI) µg/L
6430ER-LOC1-CIM	PC-M13-00	18/05/2011	16	11,3
		21/09/2011	15	11
		22/04/2014	15	12,3
		03/09/2014	14	12,7

L'analisi effettuata tramite sovrapposizione delle informazioni relative alla presenza in affioramento di litotipi ofiolitici e perimetrazione dei corpi idrici (tabella 2.2) indica che

la percentuale di territorio del corpo idrico 6430ER-LOC1-CIM interessata dalla presenza di affioramenti ofiolitici è elevata, pari al 33%.

In corrispondenza della localizzazione della sorgente è segnalata la presenza in superficie di accumuli gravitativi caotici di materiale eterogeneo ed eterometrico attualmente quiescenti o stabilizzati (legenda carta geologica scala 1:50.000: a2-Frana quiescente).

Tali depositi quaternari costituiscono localmente la copertura di litotipi ofiolitici attribuiti al Complesso cretaco di Monte Ragola. Nelle vicinanze della sorgente sono segnalati in affioramento serpentiniti, breccie a matrice pelitica, arenarie ofiolitiche.

A nord-ovest della stazione di monitoraggio, a distanze di circa 2Km, è segnalata la presenza di affioramenti di serpentiniti, arenarie ofiolitiche e litofacies a breccie poligeniche a matrice pelitica e a matrice arenitica del Complesso di Monte Veri.

La figura 4.12 mostra la localizzazione dei complessi ofiolitici su base google earth nell'intorno della stazione di PC-M13-00.

A sud della stazione di campionamento, a distanze superiori a 6km sono presenti affioramenti di serpentiniti, arenarie ofiolitiche, basalti e gabbri attribuiti al Complesso di Casanova.

La tabella 4.13 riporta l'uso del suolo espresso in percentuale di area rispetto alla superficie totale del corpo idrico monitorato dalla stazione PC-M13-00.

L'uso del suolo prevalente è relativo ad aree boscate (76.9%) cui seguono ambienti con vegetazione arbustiva e/o erbacea in evoluzione (7.9%), seminativi (6.4%), zone agricole eterogenee (5.4%), prati stabili (1.8%).

La Figura 4.13 mostra il dettaglio relativo all'utilizzo del suolo all'interno della porzione di corpo idrico di interesse. Risultano presenti, in riferimento ai contenuti della legenda della carta di uso del suolo (4° livello di approfondimento), le tipologie di uso di seguito indicate:

- boschi a prevalenza di querce, carpini e castagni (Bq), boschi misti di conifere e latifoglie (Bm), boschi a prevalenza di faggi (Bf), boschi di conifere (Ba): le categorie sono contenute nell'ambito della tipologia di utilizzo "3.1 Aree boscate"
- aree con vegetazione arbustiva e/o erbacea con alberi sparsi (Tn): la categoria è contenuta nell'ambito della tipologia di utilizzo "3.2 Ambienti con vegetazione arbustiva e/o erbacea con alberi sparsi"
- seminativi in aree non irrigue (Sn): la categoria è contenuta nell'ambito della tipologia di utilizzo "1.2 Seminativi"
- aree prevalentemente occupate da colture agrarie con presenza di spazi naturali importanti (Ze): la categoria è contenuta nell'ambito della tipologia di utilizzo "2.4 Zone agricole eterogenee"
- tessuto discontinuo (Ed), tessuto residenziale rado (Er): le categorie sono contenute nell'ambito della tipologia di utilizzo "1.1 Zone urbanizzate"
- prati stabili (Pp): la categoria è contenuta nell'ambito della tipologia di utilizzo "2.3 Prati stabili"

L'uso del suolo all'interno della porzione di territorio in esame e nell'area ad esso circostante è tale da ritenere che si possa escludere l'esistenza di fonti di contaminazione di tipo antropico.

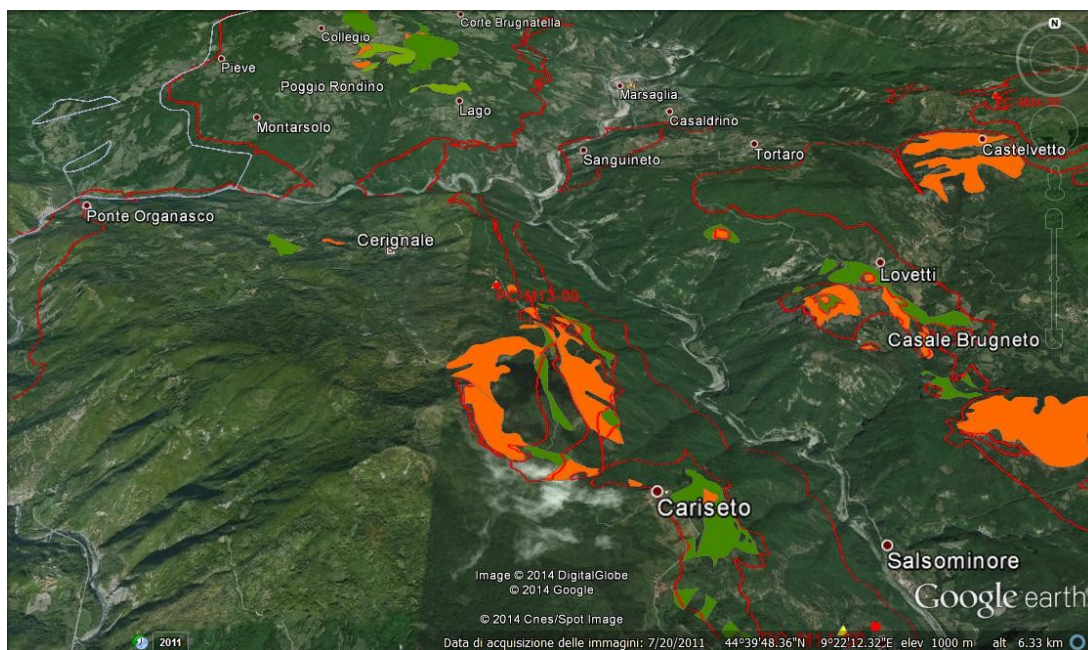


Figura 4.12: Stazione PC-M13-00, affioramenti ofiolitici

Tabella 4.13: uso del suolo espresso in percentuale di area rispetto alla superficie totale del corpo idrico

Corpi idrici sotterranei	Superficie totale (kmq)	Uso del suolo (% della superficie totale)											
		1.1-Zone urbanizzate	1.2-Insedimenti produttivi, commerciali, dei servizi pubblici	1.3 Aree estrattive, discariche, cantieri e terreni artefatti	1.4 Aree verdi artificiali non agricole	2.1 Seminativi	2.2 Colture permanenti	2.3 Prati stabili	2.4 Zone agricole eterogenee	3.1 Aree boscate	3.2 Ambienti con vegetazione arbustiva e/o erbacea in evoluzione	3.3 Zone aperte con vegetazione rada o assente	5.1 Acque continentali
6430ER-LOC1-CIM	77.3	0.8	0.0	0.0	0.0	6.4	0.0	1.8	5.4	76.9	7.9	0.0	0.7

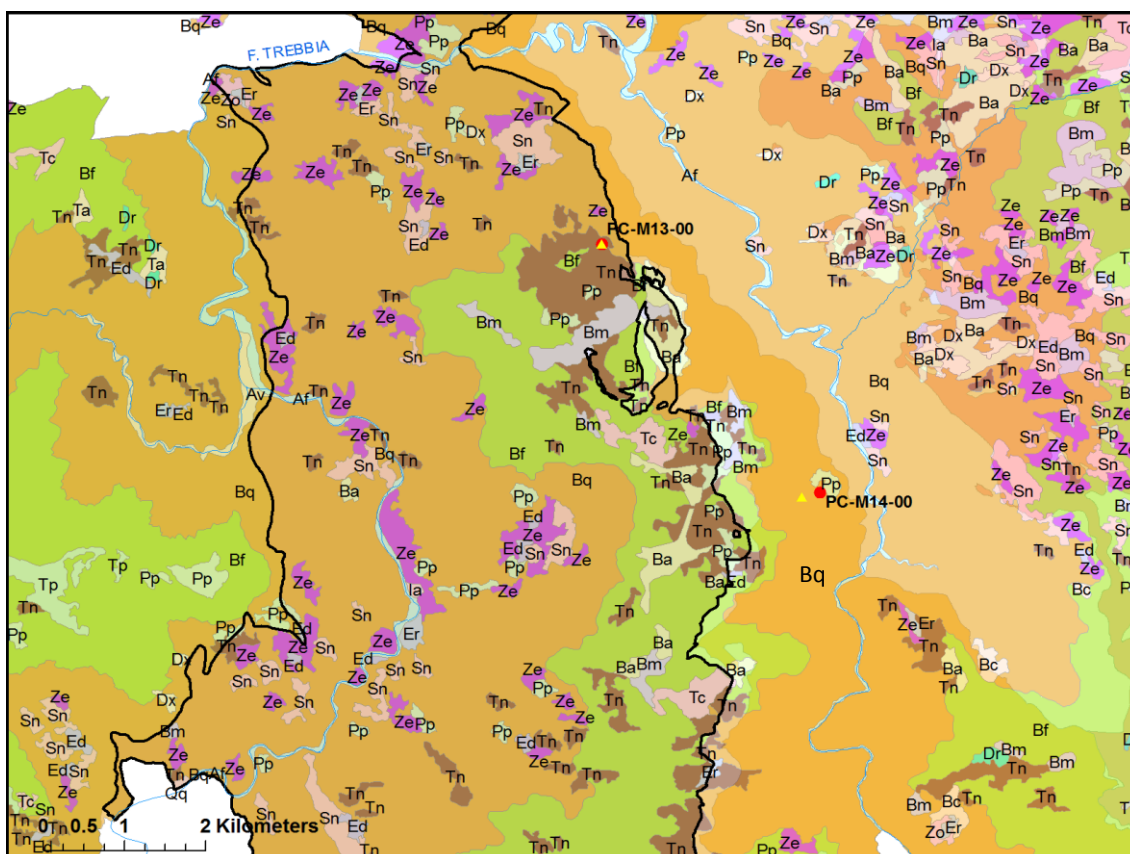


Figura 4.13: Stazione PC-M13-00, uso del suolo

4.2.5 Stazione di monitoraggio PR-M08-00

La stazione di monitoraggio PR-M08-00, è rappresentativa del corpo idrico 6260ER-LOC1-CIM -M. Barigazzo. La stazione è il punto di recapito di acque provenienti da due sorgenti (PR-M08-00a, PR-M08-00b) la cui posizione risulta all'incirca coincidente con la stazione stessa.

La tabella 4.14 riporta i valori di cromo totale e cromo esavalente riscontrati nella stazione di monitoraggio nel 2011 e nel 2014.

Tabella 4.14: concentrazioni in Cr e Cr(VI) riscontrate nel 2011 e nel 2014 nella stazione PR-M08-00

Codice corpo idrico	Codice Stazione	Data	Cr µg/L	Cr (VI) µg/L
6260ER-LOC1-CIM	PR-M08-00	07/06/2011	7	6
		03/10/2011	8	8
		02/04/2014	6	6
		03/09/2014	8	6,7

Si osserva che in corrispondenza della stazione PR-M08-00 sono state rilevate concentrazioni in cromo totale ed esavalente molto contenute. La concentrazione di cromo esavalente è di poco superiore al valore di 5 µg/l.

La porzione di corpo idrico in esame, la stazione di monitoraggio e la sorgente captata si collocano all'interno del Foglio geologico in scala 1:50.000 "216 – Borgo Val di Taro" e nella Sezione in scala 1:10.000 "216030 –Valmozzola".

In corrispondenza della localizzazione delle sorgenti è segnalata la presenza in affioramento di depositi detritici eterogenei ed eterometrici accumulati lungo i versanti per gravità e ruscellamento (legenda carta geologica scala 1:50.000: a3-Detrito di versante s.l.). Nell'intorno della stazione e all'interno del corpo idrico in esame non sono presenti in affioramento terreni attribuibili ai complessi cretacei caratterizzati dalla presenza di ofioliti. L'intero corpo idrico, tuttavia, risulta caratterizzato da estesi affioramenti di termini della successione epiligure appartenenti alla Formazione di Ranzano. Si tratta di una formazione costituita da più corpi sedimentari con facies deposizionali molto variabili da conglomeratiche ad arenacee, arenaceo-pelitiche e caotiche. La Formazione è stata suddivisa in membri (membro di Varano de' Melegari, membro della Val Pessola, membro del Pizzo d'Oca) e litofacies. In particolare, il membro della Val Pessola appare caratterizzato (Vescovi, 2002 – Note illustrative alla carta geologica d'Italia in scala 1:50.000) da litofacies molto variabile, da pelitico-arenacea ad arenaceo-conglomeratica. Le areniti hanno composizione litica in cui sono presenti abbondanti frammenti di serpentiniti e modeste quantità di rocce sedimentarie indicanti una provenienza da unità ofiolitiche, con le rispettive coperture sedimentarie, del dominio ligure. Fra i minerali pesanti è segnalata la prevalenza di granato e picotite (cromospinello).

La tabella 4.15 riporta l'uso del suolo espresso in percentuale di area rispetto alla superficie totale del corpo idrico monitorato dalla stazione PR-M08-00. L'uso del suolo prevalente è relativo ad aree boscate (84.2%) cui seguono seminativi (6%), prati stabili (4%), ambienti con vegetazione arbustiva e/o erbacea in evoluzione (2.6%).

Tabella 4.15: uso del suolo espresso in percentuale di area rispetto alla superficie totale del corpo idrico

Corpi idrici sotterranei	Superficie totale (kmq)	Uso del suolo (% della superficie totale)											
		1.1-Zone urbanizzate	1.2-Insediamenti produttivi, commerciali, dei servizi pubblici	1.3 Aree estrattive, discariche, cantieri e terreni artefatti	1.4 Aree verdi artificiali non agricole	2.1 Seminativi	2.2 Colture permanenti	2.3 Prati stabili	2.4 Zone agricole eterogenee	3.1 Aree boscate	3.2 Ambienti con vegetazione arbustiva e/o erbacea in evoluzione	3.3 Zone aperte con vegetazione rada o assente	5.1 Acque continentali
6260ER-LOC1-CIM	76.9	0.8	0.0	0.1	0.0	6.0	0.0	4.0	1.6	84.2	2.6	0.4	0.1

La Figura 4.14 mostra il dettaglio relativo all'utilizzo del suolo all'interno della porzione di corpo idrico di interesse. Risultano presenti, in riferimento ai contenuti della legenda della carta di uso del suolo (4° livello di approfondimento), le tipologie di uso di seguito indicate:

- boschi a prevalenza di querce, carpini e castagni (Bq), boschi misti di conifere e latifoglie (Bm), boschi a prevalenza di faggi (Bf): le categorie sono contenute nell'ambito della tipologia di utilizzo "3.1 Aree boscate"
- aree con vegetazione arbustiva e/o erbacea con alberi sparsi (Tn): la categoria è contenuta nell'ambito della tipologia di utilizzo "3.2 Ambienti con vegetazione arbustiva e/o erbacea con alberi sparsi"
- rocce nude, falesie, affioramenti (Dr) e aree con vegetazione rada di altro tipo (Dx): le categorie sono contenute nell'ambito della tipologia di utilizzo "3.3 Zone aperte con vegetazione rada o assente"
- seminativi in aree non irrigue (Sn): la categoria è contenuta nell'ambito della tipologia di utilizzo "1.2 Seminativi"
- aree prevalentemente occupate da colture agrarie con presenza di spazi naturali importanti (Ze): la categoria è contenuta nell'ambito della tipologia di utilizzo "2.4 Zone agricole eterogenee"
- tessuto discontinuo (Ed): la categoria è contenuta nell'ambito della tipologia di utilizzo "1.1 Zone urbanizzate"
- prati stabili (Pp): la categoria è contenuta nell'ambito della tipologia di utilizzo "2.3 Prati stabili"

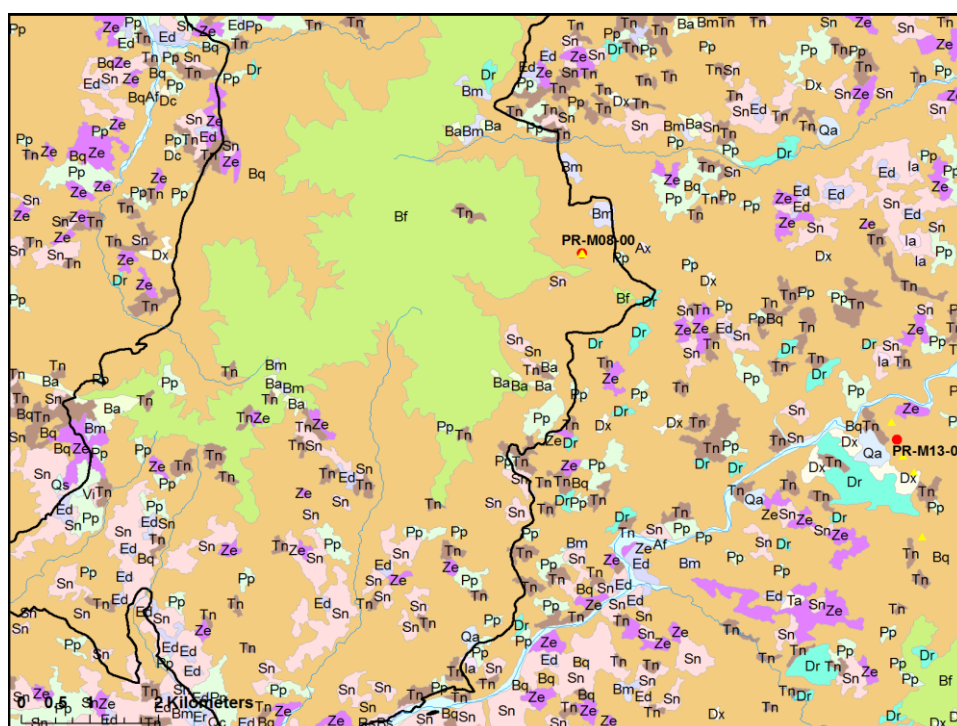


Figura 4.14: Stazione PR-M08-00, uso del suolo

4.2.6 Stazione di monitoraggio PR-M10-00

La stazione di monitoraggio PR-M10-00, caratterizza il corpo idrico 6280ER-LOC1-CIM Passo della Cisa-Mormorola.

Si colloca in un settore prossimo alla stazione PR-M13-00, da cui dista circa 2Km.

La stazione di monitoraggio capta le acque di quattro sorgenti PR-M10-00a, PR-M10-00b, PR-M10-00c, PR-M10-00d.

La stazione di monitoraggio si trova ad una distanza pari a circa 650 m dalla sorgente PR-M10-00a, circa 290m dalla sorgente PR-M10-00b, circa 1000 m dalla sorgente PR-M10-00c, circa 700m dalla sorgente PR-M10-00d.

La porzione di corpo idrico in esame, la stazione di monitoraggio e le sorgenti captate si collocano all'interno del Foglio geologico in scala 1:50.000 "216 – Borgo Val di Taro" e nella Sezione in scala 1:10.000 "216070 –Ostia Parmense".

In corrispondenza della localizzazione della stazione di monitoraggio è segnalata la presenza di serpentiniti appartenenti al Complesso di Casanova. In corrispondenza delle sorgenti PR-M10-00a, PR-M10-00c, PR-M10-00d è segnalata la presenza in affioramento di accumuli gravitativi caotici di materiale eterogeneo ed eterometrico attualmente quiescenti o stabilizzati (legenda carta geologica scala 1:50.000: a2-Frana quiescente). Tali terreni ricoprono arenarie ofiolitiche nell'intorno delle sorgenti PR-M10-00a e PR-M10-00b, terreni attribuiti alle Arenarie di Scabiazza nell'intorno della sorgente PR-M10-00d. Nell'intorno della sorgente PR-M10-00d è segnalata la presenza di litofacies a breccie monogeniche e poligeniche a matrice pelitica attribuite al Complesso di Casanova.

Il monitoraggio eseguito in corrispondenza della stazione non ha rilevato presenza di cromo totale e cromo esavalente.

Le acque captate risultano di tipo bicarbonato-calcico, presentando, quindi, caratteristiche diverse da quanto si riscontra nel caso di acque prelevate nell'intorno di affioramenti ofiolitici.

Questo riscontro suggerisce che le acque provenienti dalle sorgenti possano, seguendo percorsi differenziati, interagire con terreni di composizione mineralogica diversa e che le caratteristiche chimiche riscontrate siano da attribuire al miscelamento di acque diverse.

La figura 4.15 mostra la localizzazione dei complessi ofiolitici su base google earth nell'intorno della stazione di PR-M10-00.

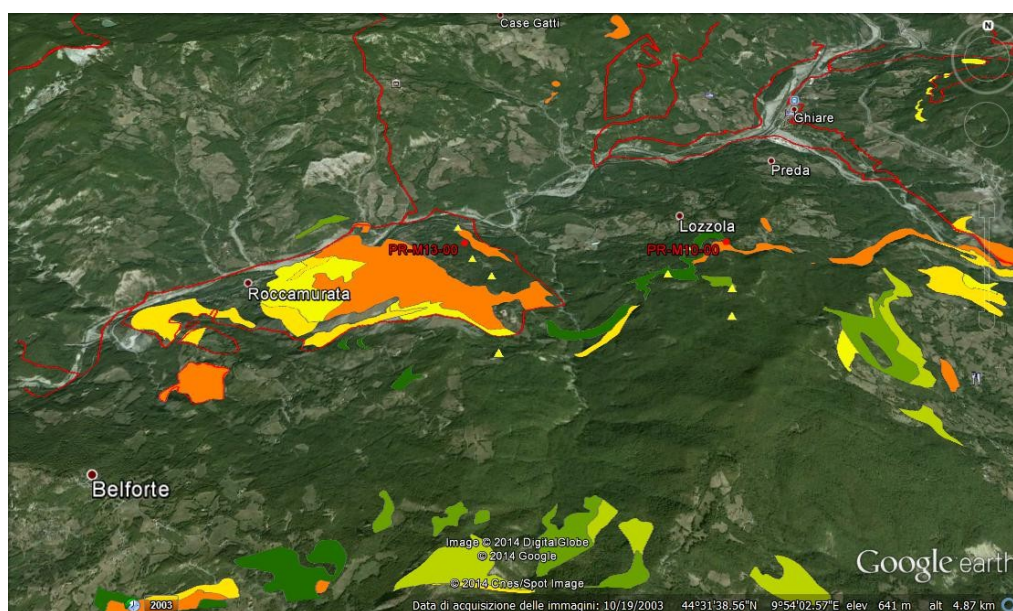


Figura 4.15: Stazione PR-M10-00, ubicazione affioramenti ofiolitici su google earth

5. Approfondimenti analitici sulle acque sorgive svolti nel 2014

A seguito delle informazioni acquisite durante l'analisi bibliografica, derivanti dalla sovrapposizione dei tematismi di interesse e dall'analisi dei risultati del monitoraggio, è stata condotta una fase di ulteriore approfondimento finalizzata a meglio caratterizzare i rapporti esistenti fra acque sorgive, localizzazione delle tipologie a componente ofiolitica considerate, acque superficiali e composizione chimica e petrografica dei sedimenti/rocce. All'interno di questo capitolo vengono descritte le analisi effettuate sulle acque sorgive e i principali risultati ottenuti.

Le campagne di prelievo sono state condotte nei periodi aprile/maggio 2014 e settembre 2014. Sono stati determinati i seguenti parametri: temperatura, pH, conducibilità elettrica specifica, ossigeno disciolto, durezza, bicarbonati, ossidabilità, boro, cloruri, fluoruri, solfati, nitrati, nitriti, ione ammonio, calcio, magnesio, sodio, potassio, ferro, manganese, silice disciolta, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, arsenico, cadmio, cromo totale, cromo esavalente, nichel, piombo, rame, zinco, organoalogenati, fitofarmaci, parametri microbiologici.

5.1 ANALISI E RISULTATI SULLE ACQUE

L'approfondimento ha riguardato essenzialmente le sorgenti caratterizzate da presenza di cromo risultate, durante il monitoraggio del 2011, caratterizzate da concentrazioni superiori a 5 $\mu\text{g/l}$.

Come descritto nei capitoli precedenti, si tratta di sorgenti rappresentative dei corpi idrici il cui territorio è occupato in elevata percentuale da litologie a componente ofiolitica.

In alcuni casi le sorgenti si collocano all'interno di corpi idrici ad elevata presenza di ofioliti, in altri casi, la posizione delle sorgenti rispetto ai complessi ofiolitici esistenti in un corpo idrico adiacente, unitamente all'assenza di evidenze riconducibili a contaminazione antropogenica, suggerisce la possibilità che tali sorgenti siano alimentate da acque i cui percorsi di filtrazione avvengono, in parte, anche attraverso litotipi a componente ofiolitica esterni al corpo idrico che tali sorgenti caratterizzano.

5.1.1 Materiali e metodi adottati per le analisi chimiche

Nel corso del 2014 sono state condotte due campagne di prelievo nei periodi aprile/maggio 2014 e settembre 2014 svolte nell'ambito della programmazione del monitoraggio che per i corpi idrici montani risulta semestrale con periodicità triennale.

Sulla base dei profili analitici stabiliti nell'ambito del monitoraggio, sono stati determinati i seguenti parametri: temperatura, pH, conducibilità elettrica specifica, ossigeno disciolto, durezza, bicarbonati, ossidabilità, boro, cloruri, fluoruri, solfati, nitrati, nitriti, ione ammonio, calcio, magnesio, sodio, potassio, ferro, manganese, arsenico, cadmio, cromo totale, cromo esavalente, nichel, piombo, rame, zinco,

organoalogenati, fitofarmaci, parametri microbiologici. A questi parametri si sono aggiunti nell'ambito del presente progetto i seguenti parametri: silice disciolta, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$.

Rispetto al monitoraggio effettuato nel 2011, i cui esiti sono stati riportati nel capitolo 2 e poi confrontati con i dati 2014 nel capitolo 4, al fine di caratterizzare meglio le acque sotterranee nelle stazioni con presenza di cromo in concentrazioni superiori 5 $\mu\text{g/l}$ e captanti acque provenienti da più sorgenti, il prelievo è stato eseguito oltre che sul serbatoio dove confluiscono più sorgenti anche sulle singole sorgenti dove ciò è stato possibile sulla base delle caratteristiche costruttive delle sorgenti medesime.

A questo proposito si segnala che, nel caso delle acque prelevate in corrispondenza della stazione PR-M10-00, inclusa inizialmente nel programma di approfondimento, non è stato possibile separare i contributi provenienti dalle diverse sorgenti.

I dati analitici sono stati utilizzati per una ulteriore caratterizzazione delle acque in relazione ai rapporti dei principali cationi ed anioni, per una valutazione della origine delle acque attraverso la loro composizione isotopica e per una valutazione del tipo di interazione acqua-roccia tramite la costruzione di diagrammi ternari $\text{Mg-HCO}_3\text{-SiO}_2$.

5.1.2 Risultati delle analisi

Vengono di seguito presentati, in riferimento a ciascuna stazione risultata caratterizzata da presenza di cromo totale e cromo esavalente, i risultati ottenuti. Verranno successivamente presentati i diagrammi di caratterizzazione di Piper relativi ai prelievi del 2014 unitamente ad alcune considerazioni deducibili dal diagramma ternario $\text{Mg-HCO}_3\text{-SiO}_2$.

Stazione di monitoraggio PC-M01-00

Nel corso del 2014 il prelievo è stato effettuato sia in corrispondenza della stazione di monitoraggio sia separando i contributi delle due sorgenti PC-M01-00a e PC-M01-00b.

La tabella 5.1 riporta i valori di cromo totale e cromo esavalente rilevati nel 2014.

In figura 5.1 è presentata l'evoluzione temporale 2011-2014 delle concentrazioni in cromo totale e cromo esavalente e la distinzione all'interno delle acque miscelate. Le concentrazioni risultano pressochè costanti nel tempo essendo la variazione contenuta entro i 2 $\mu\text{g/L}$. La figura 5.2 riporta il confronto fra le concentrazioni rilevate all'interno delle acque miscelate e relative alle singole sorgenti. Si nota che la concentrazione rilevata all'interno delle acque miscelate presenta concentrazioni di cromo totale ed esavalente intermedie rispetto a quanto riscontrato in all'interno delle singole sorgenti. In particolare, si nota che la sorgente PC-M01-00a presenta concentrazioni più elevate rispetto alla PC-M01-00b, raggiungendo, nel settembre 2014, concentrazioni in cromo totale pari a 29 $\mu\text{g/l}$ e cromo esavalente pari a 24.5 $\mu\text{g/l}$. Risulta più apprezzabile, inoltre, nel caso della sorgente PC-M01-00a un aumento delle concentrazioni fra aprile e settembre.

Tabella 5.1: concentrazioni in cromo e cromo esavalente 2014

Codice corpo idrico	Codice Stazione	Data	Cr $\mu\text{g/L}$	Cr (VI) $\mu\text{g/L}$
6320ER-LOC1-CIM	PC-M01-00	08/04/2014	18	14.8
		09/09/2014	20	17.6
	PC-M01-00a	08/04/2014	21	17.2
		09/09/2014	29	24.5
	PC-M01-00b	08/04/2014	15	13.3
		09/09/2014	19	16

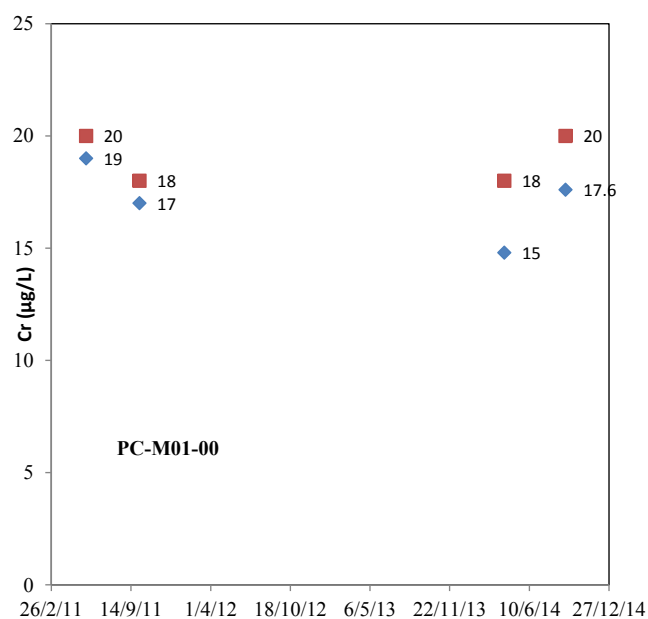


Figura 5.1: evoluzione temporale concentrazioni cromo totale (quadrato) e cromo esavalente (rombo)

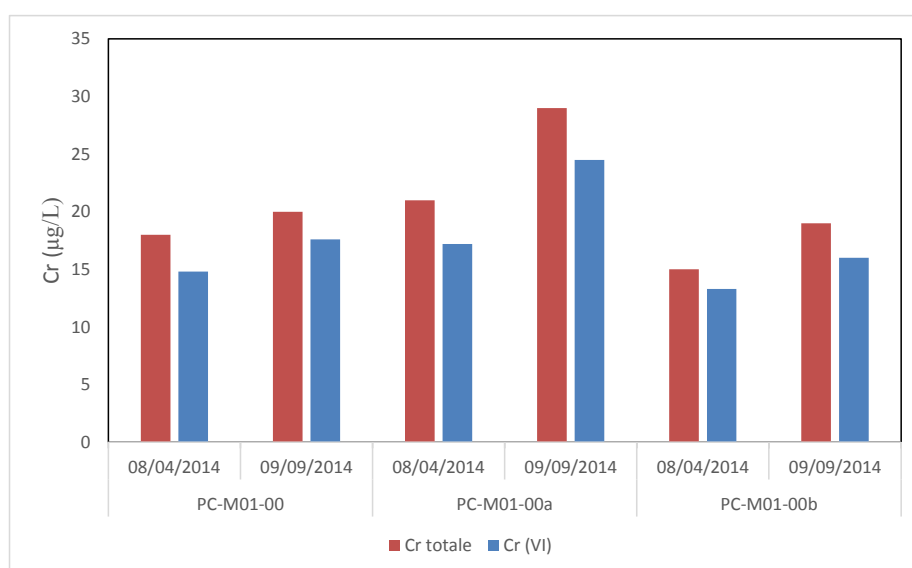


Figura 5.2: confronto concentrazioni di cromo totale e cromo esavalente nelle sorgenti

Stazione di monitoraggio PC-M03-00

Nel corso del 2014 il prelievo è stato effettuato sia in corrispondenza della stazione di monitoraggio sia separando i contributi delle sei sorgenti PC-M03-00a, PC-M03-00b, PC-M03-00c, PC-M03d-00e. E' stato possibile determinare il contributo relativo alla PC-M03-00f solo nell'aprile 2014.

La tabella 5.2 presenta i valori di cromo totale e cromo esavalente rilevati.

In figura 5.3 è presentata l'evoluzione temporale 2011-2014 delle concentrazioni in cromo totale e cromo esavalente all'interno delle acque miscelate. Le concentrazioni risultano pressoché costanti nel tempo. La variazione è contenuta entro i 2 µg/L. La figura 5.4 riporta il confronto fra le concentrazioni rilevate all'interno delle acque miscelate e relative alle singole sorgenti. Si nota che la concentrazione rilevata all'interno delle acque miscelate presenta valori di cromo totale ed esavalente molto simili in tutte le sorgenti captate. Questo riscontro suggerisce che le sorgenti siano alimentate da acque che hanno compiuto percorsi simili.

Tabella 5.2: concentrazioni in cromo e cromo esavalente

Codice corpo idrico	Codice Stazione	Data	Cr µg/L	Cr (VI) µg/L
6360ER-LOC3-CIM	PC-M03-00	03/04/2014	14	13.3
		16/09/2014	14	12.4
	PC-M03-00a	03/04/2014	13	12.3
		16/09/2014	13	12.3
	PC-M03-00b	03/04/2014	14	12
		16/09/2014	14	13.6
	PC-M03-00c	03/04/2014	16	14.4
		16/09/2014	16	13.7
	PC-M03-00d	03/04/2014	17	13.8
		16/09/2014	15	14.3
	PC-M03-00e	03/04/2014	17	15.4
		16/09/2014	17	15.5
	PC-M03-00f	03/04/2014	16	15

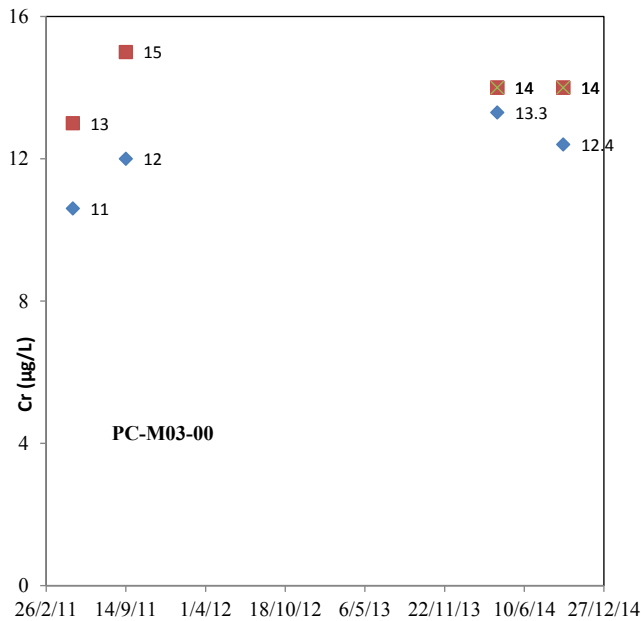


Figura 5.3: evoluzione temporale concentrazioni cromo totale (quadrato) e cromo esavalente (rombo)

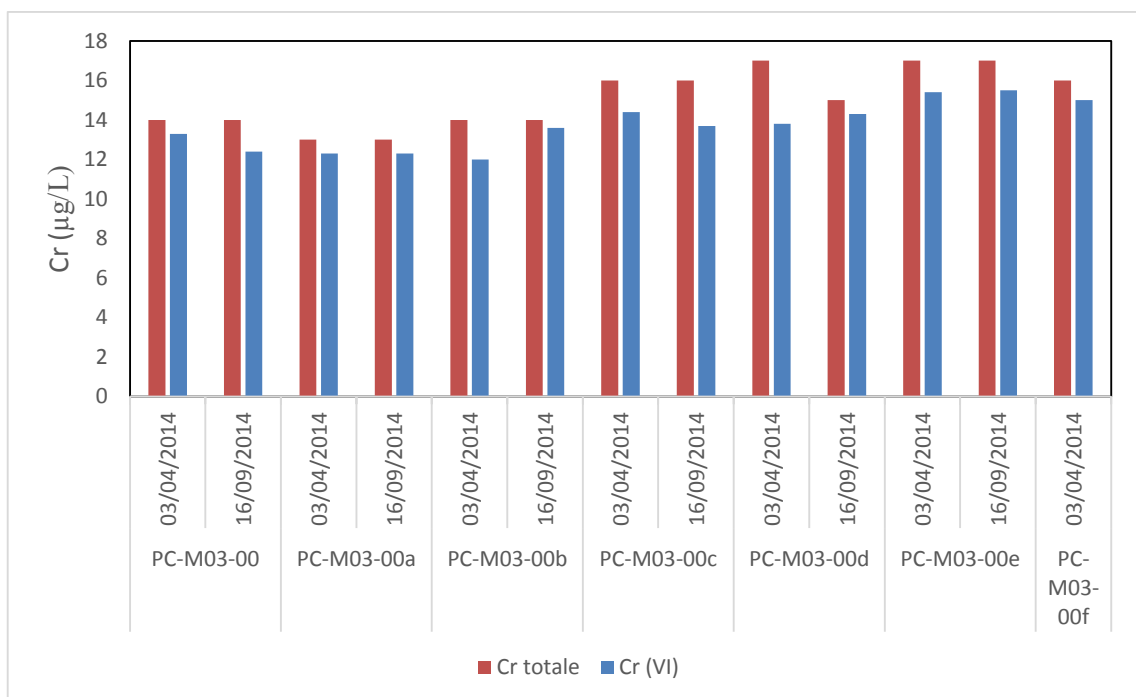


Figura 5.4: confronto concentrazioni di cromo totale e cromo esavalente nelle sorgenti

Stazione di monitoraggio PC-M05-00

Nel corso del 2014 il prelievo è stato effettuato sia in corrispondenza della stazione di monitoraggio sia separando i contributi delle sorgenti PC-M05-00a e PC-M05-00b. La tabella 5.3 presenta i valori di cromo totale e cromo esavalente rilevati.

In figura 5.5 è presentata l'evoluzione temporale 2011-2014 delle concentrazioni in cromo totale e cromo esavalente all'interno delle acque miscelate. Le concentrazioni risultano pressochè costanti nel tempo. La variazione è contenuta entro i 2 µg/L. La figura 5.6 riporta il confronto fra le concentrazioni rilevate all'interno delle acque miscelate e relative alle singole sorgenti. Si nota che la concentrazione rilevata all'interno delle acque prelevate in corrispondenza della sorgente PC-M05-00b presentano concentrazione in cromo più elevate rispetto alla sorgente PC-M05-00a. Come indicato nel capitolo precedente, la sorgente risulta adiacente al corso del T. Lardana il cui tracciato si svolge all'interno degli affioramenti di serpentiniti attribuiti al Complesso di Monte Ragola. Le acque della sorgente PC-M05-00b potrebbero identificare acqua di subalveo del torrente stesso.

Tabella 5.3: concentrazioni in cromo e cromo esavalente

Codice corpo idrico	Codice Stazione	Data	Cr µg/L	Cr (VI) µg/L
6370ER-LOC3-CIM	PC-M05-00	03/04/2014	10	8.8
		16/09/2014	7.5	7
	PC-M05-00a	03/04/2014	9	8.1
		16/09/2014	6	6
	PC-M05-00b	03/04/2014	15	12.9
		16/09/2014	11	7.3

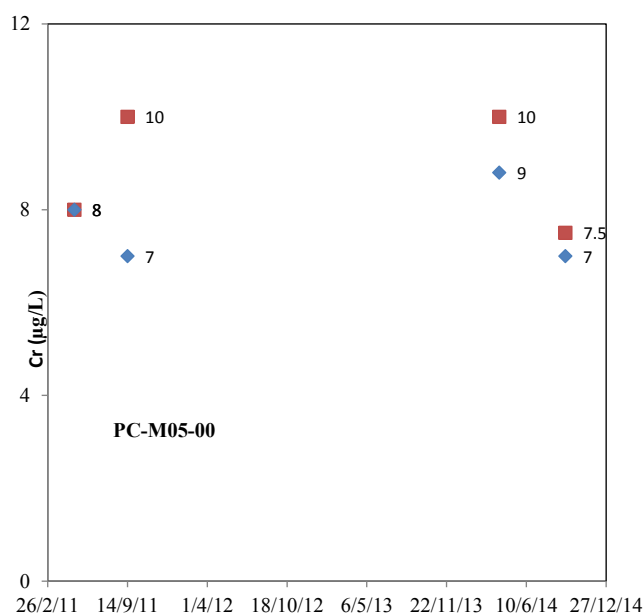


Figura 5.5: evoluzione temporale concentrazioni cromo totale (quadrato) e cromo esavalente (rombo)

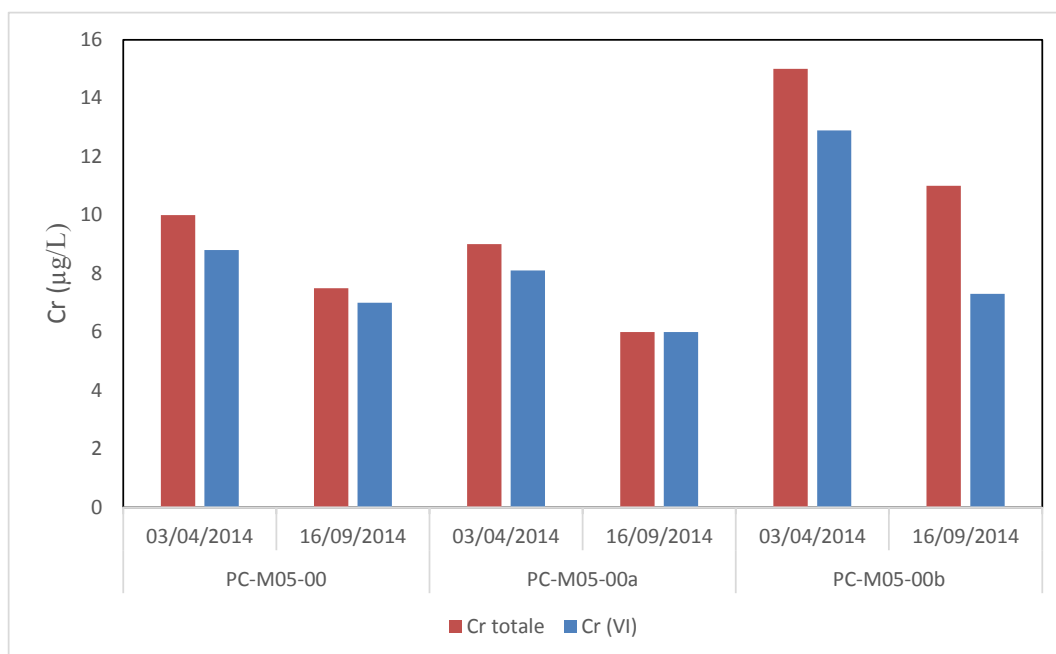


Figura 5.6: confronto concentrazioni di cromo totale e cromo esavalente nelle sorgenti

Stazione di monitoraggio PC-M06-00

La stazione capta le acque di una sola sorgente.

La tabella 5.4 presenta i valori di cromo totale e cromo esavalente rilevati nel corso del 2014.

La figura 5.7 mostra l'evoluzione nel tempo delle concentrazioni in cromo totale e cromo esavalente misurate in corrispondenza della stazione. Le concentrazioni risultano pressochè costanti nel tempo. La variazione di concentrazione in cromo totale è contenuta entro i 4 µg/l, la variazione di concentrazione in cromo esavalente è contenuta entro i 3 µg/l.

Tabella 5.4: concentrazioni in cromo e cromo esavalente

Codice corpo idrico	Codice Stazione	Data	Cr µg/L	Cr (VI) µg/L
6380ER-LOC3-CIM	PC-M06-00	08/04/2014	18	14.4
		09/09/2014	14	13.4

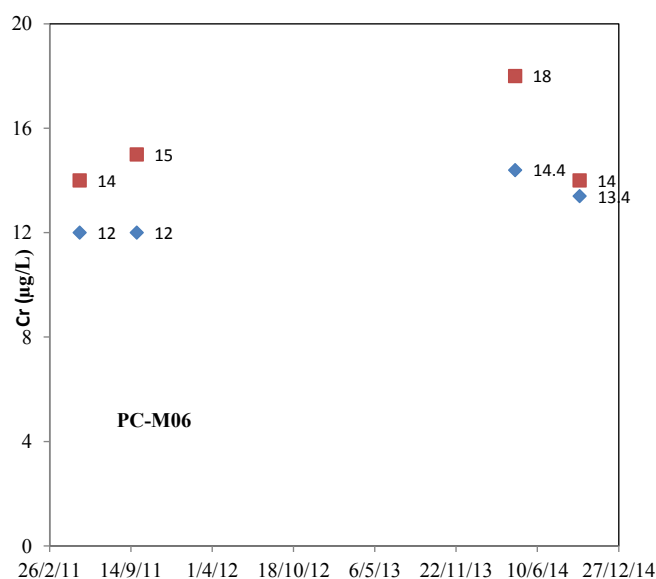


Figura 5.7: evoluzione temporale concentrazioni cromo totale (quadrato) e cromo esavalente (rombo)

Stazione di monitoraggio PC-M13-00

La stazione capta le acque di una sola sorgente.

La tabella La tabella 5.5 presenta i valori di cromo totale e cromo esavalente rilevati nel corso del 2014.

La figura 5.8 mostra l'evoluzione nel tempo delle concentrazioni in cromo totale e cromo esavalente misurate in corrispondenza della stazione nel corso del 2011 e 2014. Le concentrazioni risultano pressocchè costanti nel tempo.

Tabella 5.5: concentrazioni in cromo e cromo esavalente

Codice corpo idrico	Codice Stazione	Data	Cr µg/L	Cr (VI) µg/L
6430ER-LOC1-CIM	PC-M13-00	22/04/2014	15	12.3
		03/09/2014	14	12.7

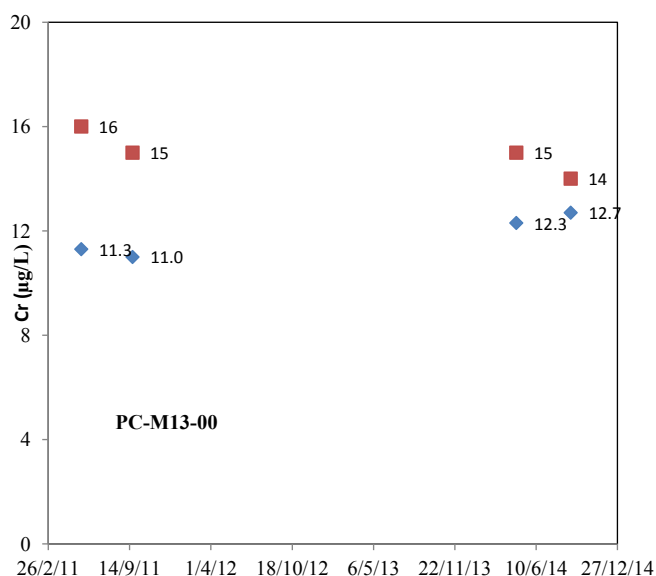


Figura 5.8: evoluzione temporale concentrazioni cromo totale (quadrato) e cromo esavalente (rombo)

Stazione di monitoraggio PR-M08-00

Nel corso del 2014 il prelievo è stato effettuato sia in corrispondenza della stazione di monitoraggio sia separando i contributi delle sorgenti PR-M08-00a e PR-M08-00b.

La tabella 5.6 presenta i valori di cromo totale e cromo esavalente rilevati nel corso del 2014.

In figura 5.9 è presentata l'evoluzione temporale delle concentrazioni in cromo totale e cromo esavalente all'interno delle acque miscelate. Le concentrazioni risultano sempre molto pressocchè costanti nel tempo e sempre di poco superiori al valore di 5µg/L. La variazione è contenuta entro i 2 µg/l. La figura 5.10 riporta il confronto fra le concentrazioni rilevate all'interno delle acque miscelate e relative alle singole sorgenti. Si nota che la concentrazione rilevata all'interno delle acque prelevate in corrispondenza della sorgente PC-M05-00b presentano concentrazione in cromo più elevate rispetto alla sorgente PC-M05-00a.

Tabella 5.6: concentrazioni in cromo e cromo esavalente

Codice corpo idrico	Codice Stazione	Data	Cr µg/L	Cr (VI) µg/L
6260ER-LOC1-CIM	PR-M08-00	02/04/2014	6	6
		03/09/2014	8	6.7
	PR-M08-00a	02/04/2014	5	5
		03/09/2014	7	6.5
	PR-M08-00b	02/04/2014	7	7
		03/09/2014	8	7.1

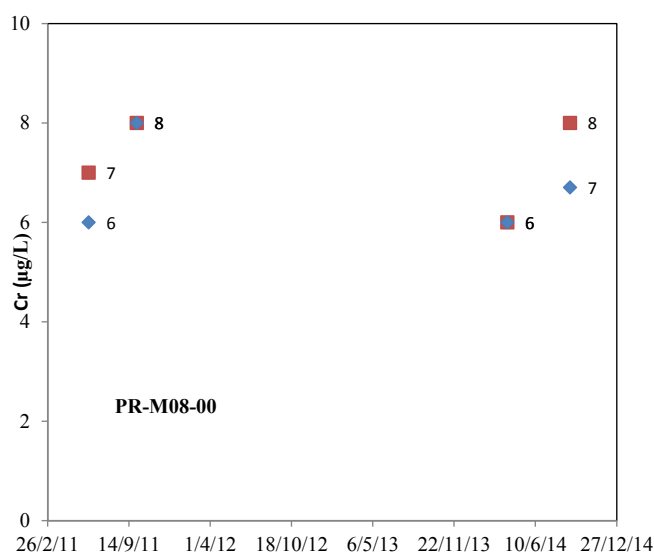


Figura 5.9: evoluzione temporale concentrazioni cromo totale (quadrato) e cromo esavalente (rombo)

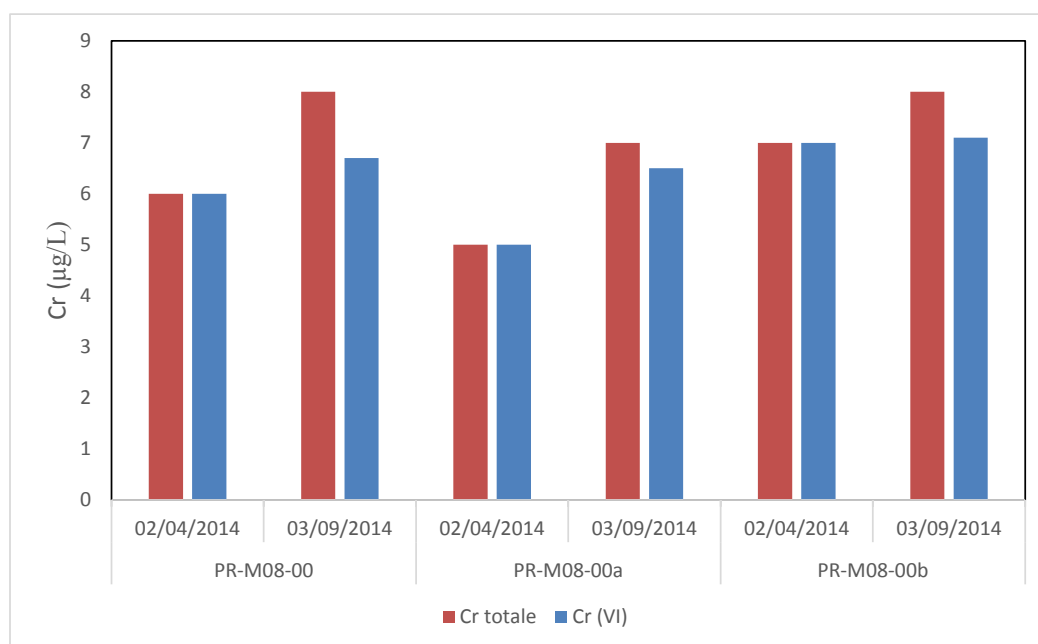


Figura 5.10: confronto concentrazioni di cromo totale e cromo esavalente nelle sorgenti

Stazione di monitoraggio PR-M12-00

La stazione capta le acque di una sola sorgente.

La tabella 5.7 presenta i valori di cromo totale e cromo esavalente rilevati nel corso del 2014.

La figura 5.11 mostra l'evoluzione nel tempo delle concentrazioni in cromo totale e cromo esavalente misurate in corrispondenza della stazione nel corso del 2011 e 2014. Le concentrazioni risultano pressochè costanti nel tempo.

Tabella 5.1.2.7: concentrazioni in cromo e cromo esavalente

Codice corpo idrico	Codice Stazione	Data	Cr µg/L	Cr (VI) µg/L
6430ER-LOC1-CIM	PR-M12-00	09/04/2014	14	10.1
		02/09/2014	11	9.6

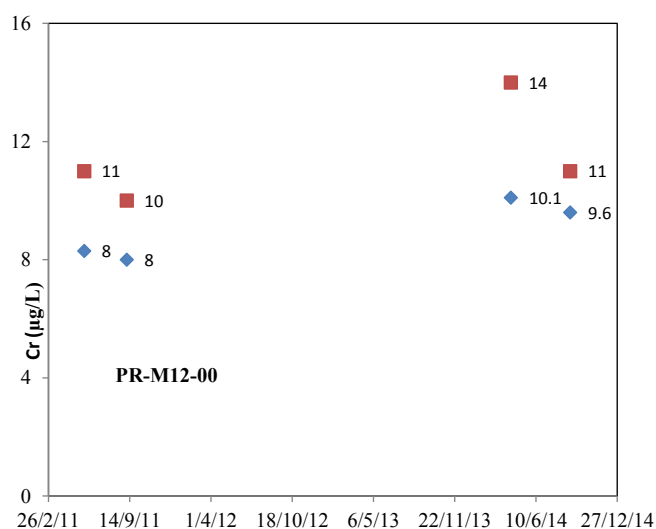


Figura 5.11: evoluzione temporale concentrazioni cromo totale (quadrato) e cromo esavalente (rombo)

Stazione di monitoraggio PR-M13-00

Nel corso del 2014 il prelievo è stato effettuato sia in corrispondenza della stazione di monitoraggio sia separando i contributi delle sorgenti PR-M13-00a, PR-M13-00b, PR-M13-00d. Non è stato possibile analizzare separatamente il contributo della sorgente PR-M13-00c.

La tabella 5.8 presenta i valori di cromo totale e cromo esavalente rilevati in corrispondenza della stazione nel corso del 2014.

In figura 5.12 è presentata l'evoluzione temporale delle concentrazioni in cromo totale e cromo esavalente all'interno delle acque miscelate nel corso dell'intervallo di tempo esaminato.

La figura 5.13 riporta il confronto fra le concentrazioni rilevate all'interno delle acque miscelate e relative alle singole sorgenti. In questo caso, l'analisi sui contributi delle singole sorgenti ha consentito di rilevare che le acque provenienti dalla sorgente PR-M13-00a sono caratterizzate da assenza in cromo totale e cromo esavalente. Le acque provenienti dalle sorgenti PR-M13-00b e PR-M13-00d presentano contenuti in cromo totale ed esavalente molto simili e sensibilmente superiori rispetto alla concentrazione delle acque miscelate.

Tabella 5.8: concentrazioni in cromo e cromo esavalente

Codice corpo idrico	Codice Stazione	Data	Cr µg/L	Cr (VI) µg/L
6320ER-LOC1-CIM	PR-M13-00	02/04/2014	15	15
		03/09/2014	19	10.9
	PR-M13-00a	02/04/2014	<2	<2
		03/09/2014	<2	<2
	PR-M13-00b	02/04/2014	27	25
		03/09/2014	23	21.9
	PR-M13-00d	02/04/2014	23	22.9
		03/09/2014	23	21.9

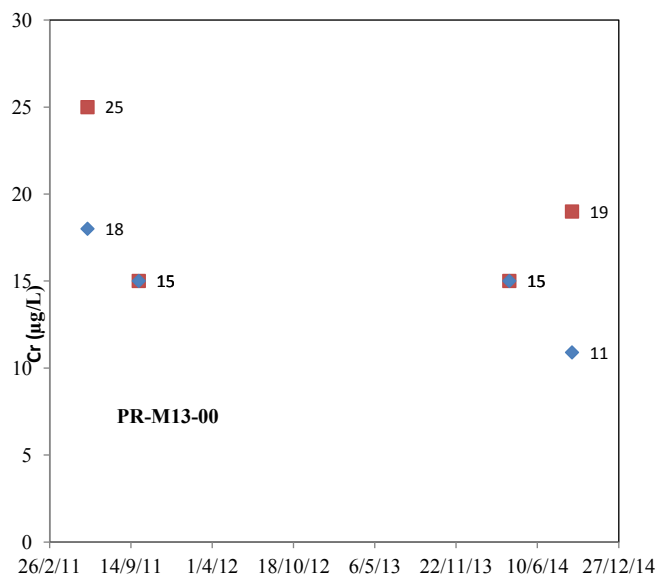


Figura 5.12: evoluzione temporale concentrazioni cromo totale (quadrato) e cromo esavalente (rombo)

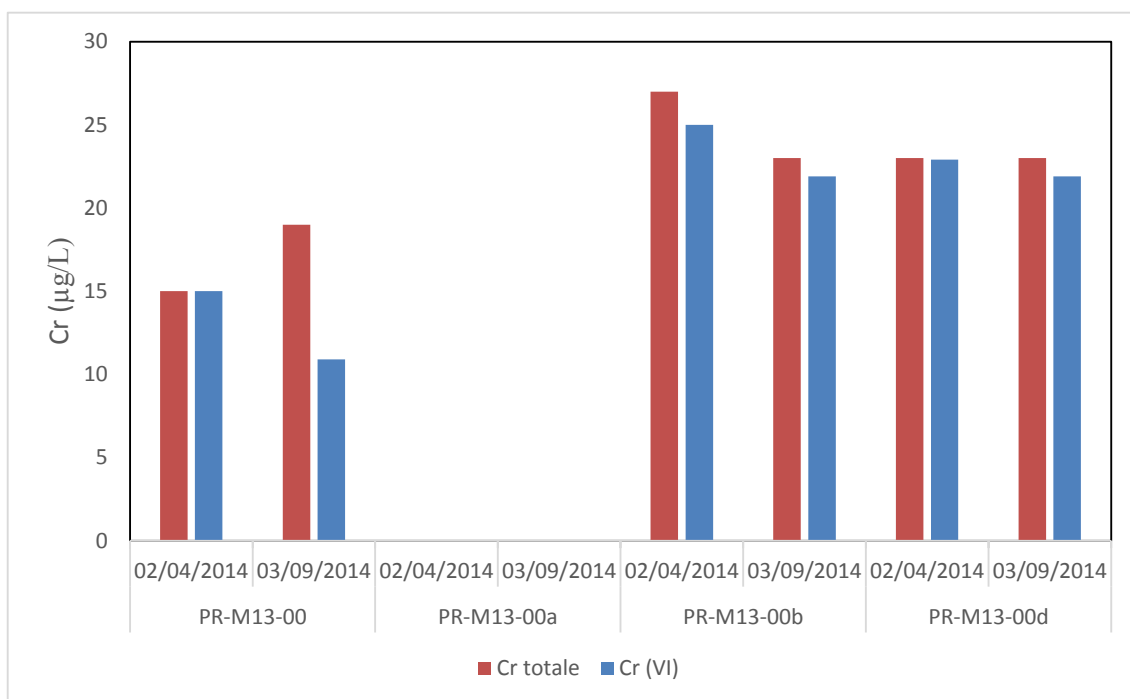


Figura 5.13: confronto concentrazioni di cromo totale e cromo esavalente nelle sorgenti

Le figure 5.14 e 5.15 mostrano i diagrammi di classificazione di Piper riguardanti i dati del giugno 2014 delle acque prelevate nell'ambito della provincia di Piacenza e Parma. Si noti che le voci in legenda indicano il codice della stazione di monitoraggio con omissione, esclusivamente per ragioni grafiche, del suffisso "-00". Sono presentati, dove determinati, sia i valori riguardanti acque miscelate sia i contributi delle singole sorgenti.

Si osserva che nel caso delle stazioni PC-M01-00, PC-M03-00, PC-M05-00, i contributi relativi alle singole sorgenti identificano, analogamente alle acque miscelate delle stazioni, acque di tipo bicarbonato magnesiaci. Nel caso della stazione PR-M13-00, invece, l'acqua della sorgente PR-M13-00a si identifica come bicarbonato-calcica, a differenza delle acque delle sorgenti PR-M13-00b e PR-M13-00d che presentano caratteristiche bicarbonato-magnesiache.

Questo riscontro conferma la possibilità che la sorgente PR-M13-00a sia alimentata da acque che seguono percorsi di filtrazione diversi rispetto alle acque da cui traggono alimentazione le sorgenti PR-M13-00b e PR-M13-00d.

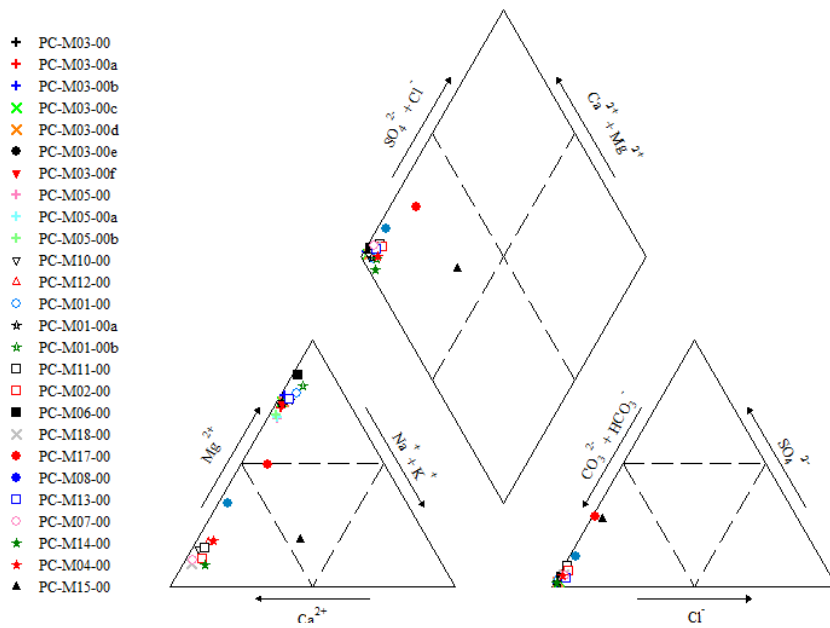


Figura 5.14: diagramma di Piper – Provincia di Piacenza – dati relativi a giugno 2014

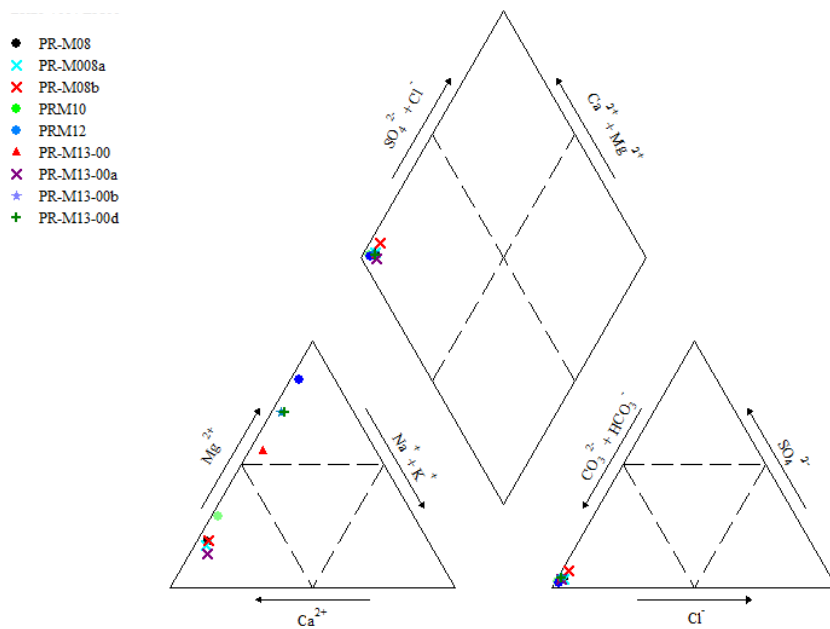


Figura 5.15: diagramma di Piper – Provincia di Parma – dati relativi a giugno 2014

Al fine di valutare qualitativamente la possibilità dell'esistenza di una interazione acqua-roccia ofiolitica, è stato ricostruito il diagramma Mg-HCO₃-SiO₂, riportato in figura 5.16 per le acque della provincia di Piacenza e in figura 5.17 per la provincia di Parma. Questo tipo di ricostruzione grafica permette di confrontare qualitativamente la composizione delle acque in esame con la composizione teorica riconducibile a processi di dissoluzione di minerali contenenti magnesio, caratteristici di rocce ultramafiche (Marini et al., 2002; Boschetti e Toscani, 2008; Lelli et al., 2013). Tali composizioni teoriche sono rappresentate graficamente da una linea con rapporto molare HCO₃/Mg = 2.

Si riportano, a titolo di esempio, nella tabella 5.9, le tipiche reazioni di dissoluzione relative a serpentino, enstatite, clinocloro, forsterite.

Tabella 5.9: reazioni di dissoluzione di alcuni minerali contenuti in rocce ofiolitiche

Minerale	Reazione
Serpentino	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + 6CO_2 + H_2O = 3Mg^{2+} + 2SiO_2 + 6HCO_3^-$
Enstatite	$MgSiO_3 + 2CO_2 + 2H_2O = Mg^{2+} + SiO_2 + 2HCO_3^-$
Forsterite	$Mg_2SiO_4 + 4CO_2 + 2H_2O = 2Mg^{2+} + SiO_2 + 4HCO_3^-$
Clinocloro	$Mg_5Al_2Si_3O_{10}(OH) + 10CO_2 + 3H_2O = 5Mg^{2+} + SiO_2 + Al_2Si_2O_5 + 10HCO_3^-$

Nelle figure 5.16 e 5.17 si osserva che le acque bicarbonato-magnesiache si posizionano in prossimità della linea corrispondente a HCO₃/Mg = 2, suggerendone una possibile correlazione con processi di alterazione di rocce ultramafiche e/o serpentinitiche. Le acque a composizione bicarbonato-magnesiaca presentano un rapporto molare HCO₃/Mg >2.

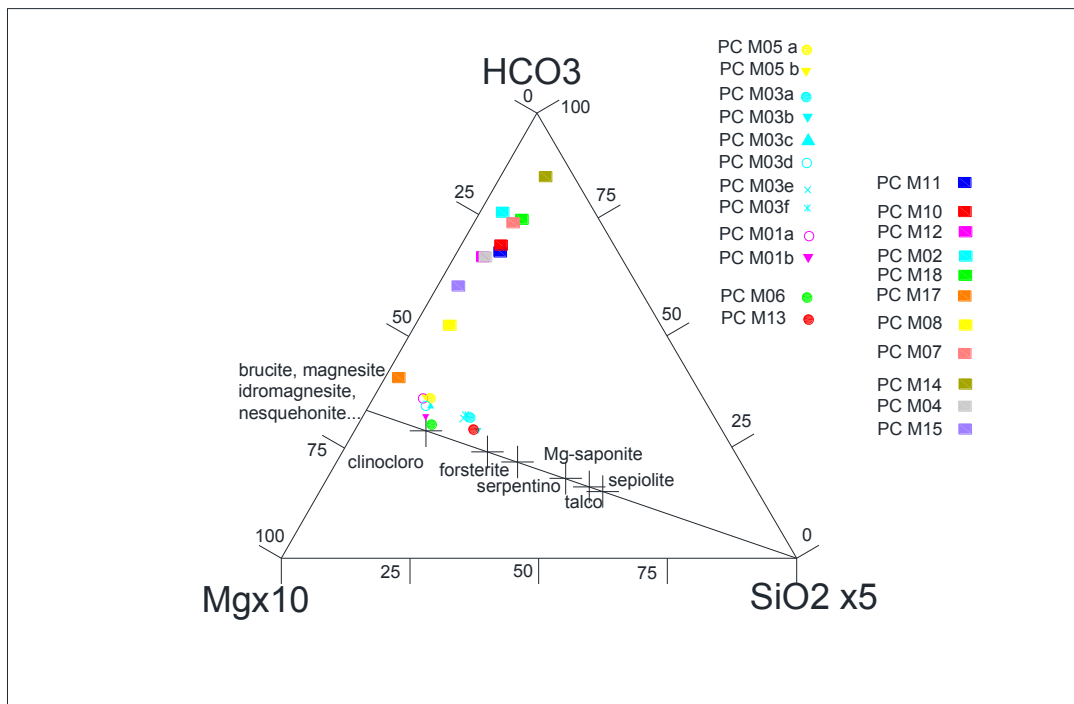


Figura 5.16: diagramma Mg-SiO₂-HCO₃ - Provincia di Piacenza dati relativi a giugno 2014. E' riportata la linea che identifica un rapporto HCO₃/Mg = 2.

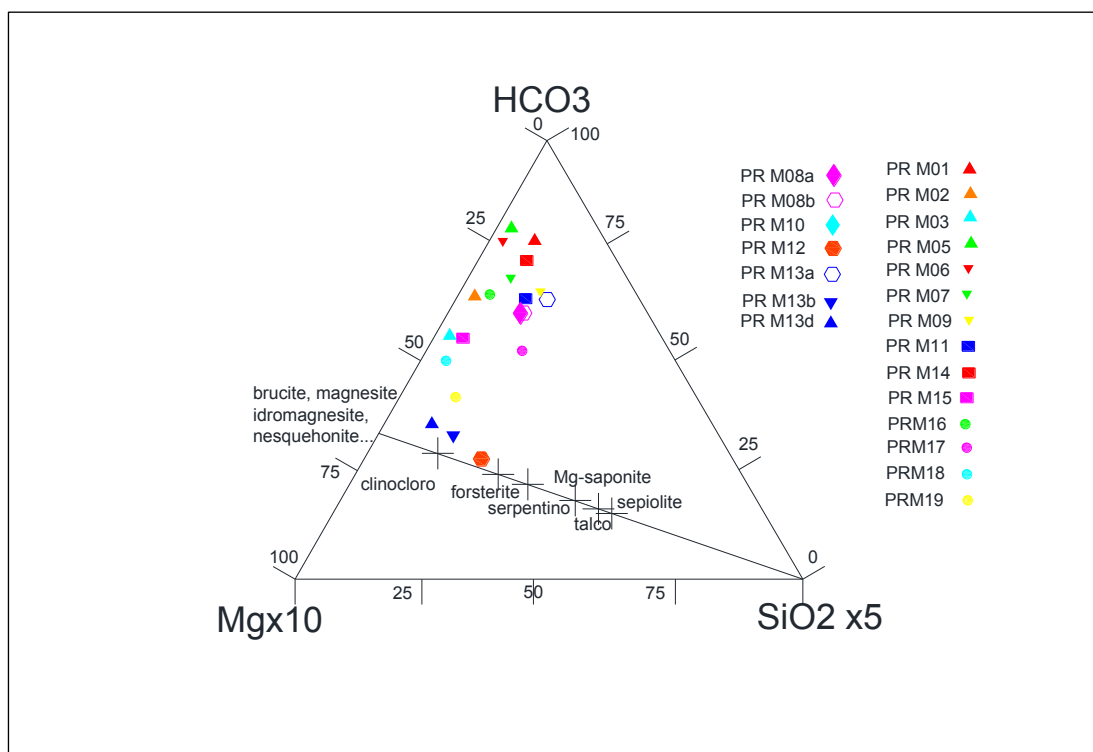


Figura 5.17: diagramma Mg-SiO₂-HCO₃ - Provincia di Piacenza dati relativi a giugno 2014. E' riportata la linea che identifica un rapporto HCO₃/Mg = 2.

6. Individuazione delle zone di studio e campionamento dei sedimenti/rocce

Parallelamente ad una più approfondita caratterizzazione delle acque sorgive, si è proceduto al prelievo di alcuni campioni di sedimenti, terreni e rocce all'interno di aree ritenute significative in relazione alla presenza di cromo esavalente e dei litotipi presenti in affioramento. Sono stati prelevati, inoltre, in tali contesti, campioni di acque superficiali.

All'interno di questo capitolo vengono descritte le zone in sono stati eseguiti i prelievi, le tipologie di prelievo effettuati e i risultati ad ora disponibili.

6.1 CRITERI DI CAMPIONAMENTO DEL SEDIMENTO/ROCCIA E ACQUE SUPERFICIALI

Il monitoraggio delle acque sotterranee svolto nel 2014 ha confermato le criticità già emerse nel 2011 per la presenza in alcune stazioni di monitoraggio di cromo esavalente (v. capitoli 3 e 5). Per definire le aree di campionamento di sedimenti/rocce al fine di caratterizzare i campioni da un punto di vista mineralogico, petrografico e geochimico e modellare numericamente i processi di interazione acqua/roccia, sono stati individuati i seguenti elementi di cui tenere conto:

- tipologia di complessi ofiolitici come descritte nella carta geologica regionale e descritti nei capitoli 2 e 4;
- sovrapposizione delle tipologie di complessi ofiolitici con i corpi idrici sotterranei montani;
- individuazione delle aree dove è stata evidenziata una concentrazione di cromo esavalente superiore ai limiti normativi;
- priorità nel campionamento dei sedimenti/rocce mantenendo il medesimo complesso ofiolitico e campionando le diverse tipologie di ofioliti presenti (complesso di Casanova: serpentiniti, basalti, breccie ofilitiche, ecc.)
- bassa priorità al campionamento delle formazioni di Monte Prinzero in quanto l'approfondimento a scala locale risulta già in parte effettuato dal Servizio Geologico, Sisimico e dei Suoli della Regione Emilia-Romagna.

La scelta dei punti di campionamento delle acque superficiali è stata fatta tenendo conto della distribuzione areale dei complessi ofiolitici nell'intorno delle stazioni di monitoraggio delle acque sotterranee che hanno evidenziato presenza di cromo esavalente. I campionamenti sono stati fatti a monte e a valle dei complessi ofiolitici e per i corsi d'acqua principali, dove ritenuto significativo, il campionamento è stato effettuato a monte e a valle dell'immissione di corsi d'acqua superficiali minori per valutare il contributo di questi ultimi in termini di cromo esavalente al corso d'acqua principale.

6.2 CARATTERIZZAZIONE MINERALOGICO-PETROGRAFICA E GEOCHIMICA DEI CAMPIONI DI SEDIMENTO/ROCCIA

I campioni di sedimento/roccia ritenuti più significativi allo studio sono stati sottoposti ad analisi mineralogico-petrografica presso il Dipartimento di Scienze Biologiche, Geologiche e Ambientali dell'Università degli Studi di Bologna.

Nell'Allegato Analisi Mineralogico-Petrografiche sono riportate le metodologie di analisi condotte che sono consistite nelle seguenti due tipologie di analisi:

Analisi mineralogico-petrografica

- preparazione di una aliquota di campione di roccia per l'osservazione in sezione sottile lucida;
- analisi del campione al microscopio ottico;
- eventuale analisi del campione al microscopio SEM/EDS con analisi puntuale su fasi mineralogiche significative con restituzione di immagini;
- interpretazione dei risultati dell'analisi con quantificazione delle frazioni minerali presenti e relativo stato di alterazione.

Analisi mineralogica

- preparazione di una aliquota significativa di campione di roccia e disaggregazione in polvere idonea alle analisi di seguito elencate;
- acquisizione di spettro XRD su aliquota significativa di polvere come sopra preparata;
- interpretazione dei risultati dell'analisi con quantificazione dei minerali presenti.

Un sottoinsieme significativo di campioni di sedimento/roccia sono stati sottoposti ad analisi chimiche, presso i laboratori della Sezione Provinciale Arpa di Ravenna, per la determinazione del contenuto totale degli elementi maggiori e minori secondo la procedura analitica di seguito illustrata.

Attacco acido a caldo utilizzando un microwave system Milestone 1200 MEGA. Metodica UNI EN 13346 (2002) che prevede una preliminare omogeneizzazione a secco del campione passante ai 2 mm attraverso disaggregazione a 500 µm con mulino ad agata. Circa 0.5 g di sedimento, cui vanno aggiunti 3 mL di HNO₃ Suprapur 65% e 9 mL di HCl Suprapur 37%, vengono posti in contenitori di teflon a tenuta. I contenitori di teflon chiusi vengono inseriti nel dispositivo microwave system utilizzando di massima il seguente programma a 5 step: a) 8 minuti a 1500 W - temperatura 130°C; b) 5 minuti a 1500 W – 130°C; c) 5 minuti a 1500 W – 200°C; d) 10 minuti a 1500 W – 200°C; e) 10 minuti con rapida refrigerazione a 20°C. Il contenuto viene poi filtrato a 0.45 µm (Minisart, Goettingen, Germany) e la soluzione portata al volume di 50 mL con acqua bidistillata. Dalla soluzione così ottenuta verranno determinati i seguenti elementi chimici: Al, As, Cd, Cr, Fe, Pb, K, Mn, Ni, Cu, Na, Zn, Ca, Mg.

6.3 ANALISI E RISULTATI SUI SEDIMENTI/ROCCE E ACQUE SUPERFICIALI

L'approfondimento ha riguardato essenzialmente le zone circostanti sorgenti caratterizzate da presenza di cromo esavalente, come evidenziato nel capitolo 5.

Come descritto nei capitoli precedenti, si tratta di sorgenti che caratterizzano corpi idrici sul cui territorio si riscontra una elevata percentuale di litologie a componente ofiolitica. In alcuni casi le sorgenti si collocano all'interno di corpi idrici ad elevata presenza di ofioliti, in altri casi, la posizione delle sorgenti rispetto ai complessi ofiolitici esistenti in un corpo idrico adiacente, unitamente all'assenza di evidenze riconducibili a contaminazione antropogenica, suggerisce la possibilità che tali sorgenti siano alimentate da acque i cui percorsi di filtrazione avvengono, in parte, anche attraverso litotipi a componente ofiolitica esterni al corpo idrico associato a tali sorgenti.

In tabella 6.1 sono riportati i campionamenti effettuati, l'ubicazione e la stazione di monitoraggio più prossima oltre che il corpo idrico sotterraneo rappresentativo della stazione di monitoraggio. Sono indicate anche le analisi effettuate, ovvero quelle chimiche (Ch), mineralogiche (Min) e petrografiche (Petr). I campionamenti effettuati sono stati ubicati con il relativo codice nell'Allegato Cartografico.

Tabella 6.1: Ubicazione dei campioni di sedimento/rocce e acque superficiali campionate

Provincia	Campione	Tipologia campione	Complesso geologico/Corso d'acqua	Data	XUTM-ED50	YUTM-ED50	Determinazioni	Codice Sorgente	Corpo idrico sotterraneo
PR	A	Roccia in frattura	Brecce serpentinitiche - Casanova	22/10/2014	569559	931068	Ch + Min + Petr	PR-M13-00	6320ER
PR	B	Roccia integra	Brecce serpentinitiche - Casanova	22/10/2014	569559	931068	Ch	PR-M13-00	6320ER
PR	C	Terreno	Serpentiniti - Casanova	22/10/2014	571419	931700	Ch	PR-M13-00	6320ER
PR	D	Roccia	Serpentiniti - Casanova	22/10/2014	571419	931700	Ch + Min + Petr	PR-M13-00	6320ER
PR	E	Roccia	Serpentiniti - Casanova	22/10/2014	571581	931128	Ch	PR-M13-00	6320ER
PR	F	Roccia	Basalti - Casanova	22/10/2014	569991	932151	Ch	PR-M13-00	6320ER
PR	G	Roccia	Brecce ofiolitiche - Casanova	22/10/2014	569766	931594	Ch	PR-M13-00	6320ER
PC	H	Roccia	Serpentiniti - Monte Ragola	10/04/2015	542709	941811		PC-M03-00	6360ER
PC	I	Roccia	Serpentiniti - Monte Ragola	10/04/2015	541659	942004	Min + Petr	PC-M03-00	6360ER
PC	L	Terreno	Serpentiniti - Monte Ragola	10/04/2015	541659	942004		PC-M03-00	6360ER
PC	M	Roccia	Arenarie ofiolitiche - Pietra Parcellara	16/04/2015	553694	949405	Min + Petr	PC-M01-00	6320ER
PC	N	Roccia	Serpentiniti - Pietra Parcellara	16/04/2015	554248	949462	Min + Petr	PC-M01-00	6320ER
PC	O	Roccia	Serpentiniti - Monte Ragola	16/04/2015	534427	958949	Min + Petr	PC-M06-00	6380ER
PR	Cogena	Acqua superficiale	Torrente Cogena	22/10/2014	567461	929728	Ch	PR-M13-00	6320ER
PR	Taro1	Acqua superficiale	Fiume Taro a monte dell'immissione del t. Cogena	22/10/2014	567030	929510	Ch	PR-M13-00	6320ER
PR	Taro2	Acqua superficiale	Fiume Taro a monte delle ofioliti	22/10/2014	567503	930369	Ch	PR-M13-00	6320ER
PR	Taro3	Acqua superficiale	Fiume Taro a valle delle ofioliti	22/10/2014	572841	933443	Ch	PR-M13-00	6320ER
PC	1A	Acqua superficiale	Lago Moo	10/04/2015	543049	941848	Ch	PC-M03-00	6360ER
PC	1Abis	Acqua superficiale	Lago Moo	10/04/2015	543049	941848	Ch	PC-M03-00	6360ER
PC	4A	Acqua superficiale	Torrente Lardana	10/04/2015	545096	942528	Ch	PC-M05-00	6370ER

Provincia	Campione	Tipologia campione	Complesso geologico/Corso d'acqua	Data	XUTM-ED50	YUTM-ED50	Determinazioni	Codice Sorgente	Corpo idrico sotterraneo
PC	5A	Acqua superficiale	Torrente Lardana	10/04/2015	546183	945005	Ch	PC-M05-00	6370ER
PC	8A	Acqua superficiale	Rio degli Armanni	16/04/2015	534310	958963	Ch	PC-M06-00	6380ER
PC	10A	Acqua superficiale	Fosso degli Arelli	16/04/2015	532488	959601	Ch	PC-M06-00	6380ER

Nell'Allegato Analisi Mineralogico-Petrografiche sono riportati i risultati delle relative analisi e in Tabella 6.2 si riporta una estrema sintesi mineralogica dei principali litotipi presenti nei campioni, dalla quale si osserva che il contenuto di serpentino nelle serpentiniti compreso tra il 93% e il 97% associato a percentuali del 2-3% di clorite e spinello (Al-Cr).

Questa composizione mineralogico petrografica è simile a quella analizzata da altri Autori (Boschetti et. al, 2008) e risulta necessaria nella individuazione delle fasi minerali per la successiva modellazione geochimica.

In Tabella 6.3 si riporta il contenuto totale degli elementi maggiori e minori su un numero significativo di campioni di sedimento/roccia che conferma i tenori che sono stati determinati con XRF e riportati in ossidi nell'Allegato Analisi Mineralogico-Petrografiche.

Tabella 6.2: composizione modale dei litotipi analizzati (v. tabella 6.1)

COMPOSIZIONE MODALE										
Sigla	Litotipo	Serpentino	Clorite	Al-Cr-Spinello	Magnetite	Plagioclasio	Fe-Ti-Ossidi	Calcite	Quarzo	somma
D	<i>Serpentinite</i>	95%	-	2%	1%	2%	-			100%
I	<i>Serpentinite</i>	97%	-	2%	1%	-	-			100%
N	<i>Serpentinite</i>	95%	2%	2%	1%	-	-			100%
O	<i>Serpentinite</i>	93%	3%	3%	1%	-	-			100%
A	<i>Breccia</i>	15%	24%	-	-	-	-	61%		100%
M	<i>Arenaria</i>	-	39%	-	-	-	1%	2%	58%	100%

Tabella 6.3: Risultati delle determinazioni chimiche sui campioni di sedimento/roccia (in rosso i metalli determinati con ICP-OES) (v. tabella 6.1)

Sigla campione	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	As	Cd	Pb	Zn
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
A	21990	1050	752	39190	887	22.5	<1	0.13	<1	29.2
B	12000	1309	781	47950	1512	26.0	<1	<0,1	<1	31.3
C	15540	1666	859	61030	2179	18.9	1.41	<0,1	1.75	55.9
D	6048	1530	707	45280	1834	4.1	<1	<0,1	<1	27.6
E	26930	691	621	40040	875	22.6	<1	<0,1	2.25	34.1
F	16560	107	518	36920	89.5	46.3	1.69	0.13	<1	64.5
G	11600	1522	825	48160	1722	25.1	2.47	<0,1	<1	37.7

Sigla campione	Na	Mg	K	Ca
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
A	27.3	159500	43.6	100500
B	24.9	197450	37.4	197450
C	29.4	183000	880	1988
D	<10	189700	18.7	1262
E	87.3	160000	31.6	24965
F	1065	29500	1384	33675
G	43.4	197500	83	1659

In Tabella 6.4 si riportano gli esiti delle analisi chimiche effettuate sulle acque superficiali dalle quali è possibile notare valori apprezzabili di cromo esavalente nel Lago Moo, e più elevati nel torrente Lardana, nel Rio degli Armani e nel fosso degli Arelli in provincia di Piacenza. Ciò testimonia che l'interazione acque/roccia con trasporto di cromo esavalente è già attivo in alcuni corsi d'acqua superficiale che interagiscono in superficie con le rocce ofiolitiche e ricaricano o alimentano corpi idrici sotterranei. Ciò non risulta evidente durante il campionamento autunnale sul Taro e torrente Cogena in provincia di Parma.

Tabella 6.4: Analisi chimiche sui campioni di acque superficiale (v. tabella 6.1)

Campione		Cogena	Taro3	Taro1	Taro2	1A	1Abis	4A	5A	8A	10A
Data		22/10/14	22/10/14	22/10/14	22/10/14	10/04/15	10/04/15	10/04/15	10/04/15	16/04/15	16/04/15
Temperatura acqua	°C	12.4	13.7	13.3	13.1	13.5		7.4	10.2	11.7	12.5
pH	unità di pH	8.3	8.5	8.4	8.4	8.0		8.2	8.3	8.5	8.5
Conducibilità elettrica	µS/cm a 20° C	189	258	247	251	158		167	200	347	361
Ossigeno disciolto	O2 mg/L	11.4	10.5	11	10.8	11.2		10.5	10.2	10.9	10.5
Cromo totale	Cr µg/L	<2	<2	<2	2	5	5	7	7	9	12
Cromo esavalente	µg/L	<2	<2	<2	<2	3.6	3.6	7	7	9	12
Durezza	CaCO3 mg/L	99	143	136	136	93		93	114	201	213
COD	mg/L	<4	<4	<4	<4	6.2		<4	<4	<4	<4
Bicarbonati	mg/L	122	173	169	168	116		116	140	242	253
Cloruri	Cl mg/L	2.4	3.7	3.7	3.4	1.0		1.3	1.5	1.3	2.0
Solfati	SO4 mg/L	8.1	11.5	10.7	10.7	1.9		3.0	4.8	17.4	16.7
Ortofosfato	P mg/L	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Fluoruri	µg/L	86	113	97	101	<50		<50	<50	50	50
Nitrati (NO3-)	mg/L	<1	<1	1	<1	<1		<1	<1	<1	1.0
Nitriti	µg/L	<30	<30	<30	<30	<30		<30	<30	<30	<30
Ammoniaca (Ione ammonio)	µg/L	<20	<20	<20	<20	<20		<20	<20	<20	<20
Bario	µg/L	38	29	27	30	<10		<10	12	34	43
Arsenico	As µg/L	<1	<1	<1	<1	<1		<1	<1	<1	<1
Boro	µg/L	73	<50	<50	<50	<50		<50	<50	65	146
Zinco	Zn µg/L	<10	<10	<10	<10	<10		<10	<10	<10	<10
Rame	Cu µg/L	<5	<5	<5	<5	<5		<5	<5	<5	<5
Nichel	Ni µg/l	<2	<2	<2	4	7		2	2	3	3
Cadmio	Cd µg/L	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5		<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Piombo	Pb µg/L	<2	<2	<2	<2	<2		<2	<2	<2	<2
Silice reattiva	mg/L	6.2	5.4	5.1	5.1	14		12.4	13.5	16.6	15.2
Sodio	mg/L	4	5.2	4.4	4.8	1.8		1.6	2.1	5.7	5.4
Potassio	mg/L	0.9	1.2	1.1	1.1	<0.5		<0.5	0.5	1.2	1.3
Calcio	mg/L	30.6	47	46.5	45.2	11.6		17.7	25	42	37.3
Magnesio	mg/L	6	6.3	5.6	6.1	16		12	13.2	24.2	30
Ferro	µg/L	70	72	92	222	60		<20	<20	<20	<20
Manganese	Mn µg/L	7	8	13	16	<5		<5	<5	<5	<5
delta Ossigeno-18	‰ VSMOW	-8.02	-7.67	-7.67	-7.8	-9.95		-9.96	-9.68	-9.56	-9.3
delta Deuterio	‰ VSMOW	-44.1	-43.8	-43.6	-43.5	-64.8		-63.8	-62.1	-63.7	-62.9

7. Modellazione geochimica

L'obiettivo di questo capitolo è valutare la compatibilità del contenuto di cromo rilevato nelle acque sorgive della zona di Parma e Piacenza con fenomeni naturali, ovvero con processi di interazione e scambio geochimico tra le acque meteoriche e i corpi rocciosi ofiolitici alterabili presenti sul territorio.

E' stato elaborato, a tal fine, un modello del sistema geochimico che consente di rappresentare numericamente il processo fisico di interazione tra acqua e roccia. I processi geochimici di alterazione di rocce ignee a causa di agenti atmosferici (quali acque meteoriche) sono estremamente complessi e spesso parzialmente sconosciuti. Il presente studio indaga gli effetti di numerose sorgenti, ognuna caratterizzata da una propria storia idrologica, distinguibile da tutte le altre. Per la complessità e la varietà del sistema in analisi, l'elaborazione del modello geochimico è stata articolata in due punti:

1. schematizzazione del complesso processo reale mediante un modello fisico semplificato (paragrafo 7.1). Tale schematizzazione è intesa come potenzialmente applicabile a tutte le sorgenti incluse nello studio, seppur molto diverse fra loro;
2. traduzione del modello fisico in termini matematici. Nel paragrafo 7.2 viene descritto l'approccio, il software e dati di input usati per l'implementazione matematica del modello fisico/concettuale semplificato definito nel paragrafo 7.1.

La parte più corposa di questo capitolo è dedicata al confronto dei risultati ottenuti da simulazione geochimica con dati analitici associati alle sorgenti (paragrafo 7.3). Tale confronto consente di valutare: (i) l'adeguatezza del modello proposto e dei dati di input scelti; e (ii) la compatibilità delle concentrazioni di cromo osservate nelle sorgenti con il processo naturale di alterazione delle rocce ofiolitiche. Le principali implicazioni derivanti da questa modellazione geochimica sono riportate nel paragrafo conclusivo 7.2.

7.1 IL MODELLO CONCETTUALE

Spesso la formazione di rocce avviene in ambienti caratterizzati da alte pressioni e temperature, in assenza di acqua, ossigeno e anidride carbonica, come nel caso delle rocce ofiolitiche. A causa di processi geologici e movimenti tettonici, tali rocce possono aver modificato la propria dislocazione ed essere state portate in superficie, a contatto con aria e acqua a basse temperature e pressioni. La roccia, non in equilibrio con le condizioni ambientali circostanti, subisce una progressiva alterazione (Bland and Roll, 1988). Tale processo è, in realtà, un insieme di meccanismi sia meccanici che chimici che trasformano la roccia instabile in componenti stabili nelle nuove condizioni ambientali. I processi chimici che comunemente costituiscono il processo di alterazione sono (Krauskopf and Bird, 1967):

- dissoluzione: è il processo di alterazione che consiste nella solubilizzazione dei minerali in presenza di acqua con formazione ioni o complessi neutri in fase disciolta. In molti casi, la presenza di gas disciolti acidificanti, come la CO₂, può notevolmente favorire la solubilizzazione dei minerali primari;

- idratazione: analogamente alla dissoluzione, può avvenire solo in presenza di acqua e consiste nella incorporazione di molecole d'acqua all'interno della struttura chimica del minerale primario, generando così una fase secondaria con caratteristiche generalmente differenti rispetto al minerale di partenza;
- reazioni redox: essendo l'ossigeno spesso presente nelle acque naturali, i processi di ossido-riduzione sono frequenti negli ammassi rocciosi esposti all'acqua piovana e all'atmosfera. In particolare, i composti dei metalli presenti nelle rocce (quali ferro, zolfo e manganese) tendono a formare ossidi e a precipitare come fasi secondarie.

Nonostante i singoli meccanismi costituenti il processo di alterazione siano noti, studiare l'evoluzione dinamica dell'alterazione di una roccia e caratterizzarla dal punto di vista qualitativo/quantitativo è estremamente complesso data la lentezza con cui essa procede. Ancora oggi la conoscenza del processo di alterazione è più che altro di tipo qualitativo che quantitativo.

Il risultato complessivo è una lenta ed irreversibile trasformazione da roccia primaria a minerali secondari.

La pioggia, carica di CO₂ e O₂ disciolti, è un agente particolarmente importante nel processo di alterazione. L'acqua meteorica si infiltra seguendo percorsi articolati all'interno del network di fratture degli ammassi rocciosi, alterandoli progressivamente. Il percorso svolto dall'acqua piovana, le tipologie di fasi rocciose con cui entra in contatto e l'eventuale mescolamento con una o più acque di origine differente sono impossibili da determinare in modo preciso. In alcuni casi è possibile che il percorso nel sottosuolo si concluda con la generazione di sorgenti, la cui composizione chimica è quindi strettamente influenzata dal processo di alterazione delle rocce attraversate durante l'infiltrazione. In modo molto semplificato, è possibile schematizzare l'alimentazione di sorgenti da acqua piovana in tre fasi (illustrate graficamente in Figura 7.1):

1. infiltrazione di acqua meteorica nel corpo roccioso;
2. deflusso dell'acqua di origine meteorica all'interno di terreno e fratture in circuiti idraulici poco profondi a contatto con matrice rocciosa;
3. efflusso in superficie dell'acqua come sorgente.

Alcuni studi hanno suggerito che questa tipologia di processo possa essere responsabile della composizione chimica e del contenuto di cromo delle sorgenti generate dall'interazione tra acque meteoriche e corpi rocciosi ofiolitici parzialmente serpentinizzati (ad esempio, Bruni et al., 2002; Barnes and O'Neil, 1969; Barnes et al., 1967; Bini et al., 1990; Barnes et al., 1978; Boschetti et al., 2008; Venturelli et al., 1997; Fantoni et al., 2002). Se il corpo roccioso ofiolitico contiene minerali di cromo è possibile ipotizzare che l'acqua meteorica tenda ad alterarli con un processo ossidativo-dissolutivo simile a quello riportato per gli ossidi di ferro da Krauskopf and Bird (1967). Infatti i minerali di cromo comunemente reperiti in natura (ad esempio la cromite) contengono la forma trivalente di questo metallo. Il cromo trivalente può subire un processo di ossidazione e dissoluzione sotto l'azione sinergica di acqua e ossigeno disciolto. Il risultato di questo processo di alterazione è la formazione di cromo esavalente in fase liquida, caratterizzato da elevata mobilità e solubilità.

Pur limitato dalla sua semplicità, questo modello fisico/concettuale ha la potenzialità di essere generalizzabile a tutte le sorgenti considerate in questo studio non essendo legato ad uno specifico percorso o storia idrologica associabile ad un'unica sorgente.

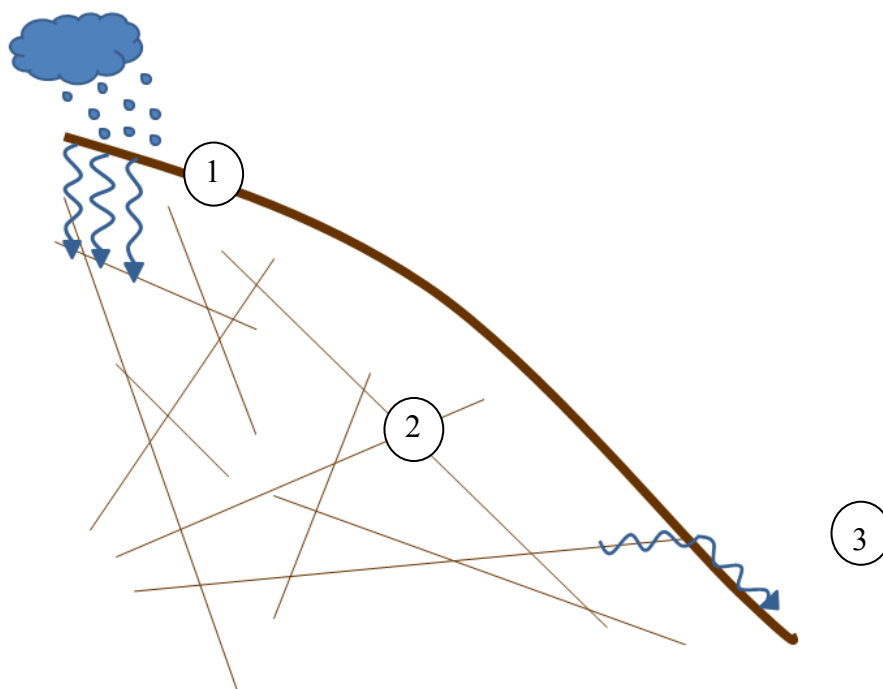


Figura 7.1: Schematizzazione del processo fisico di generazione di sorgenti alimentate da acque meteoriche filtranti in corpi rocciosi fratturati. Il processo può essere suddiviso in tre passaggi: 1) infiltrazione dell'acqua meteorica nel sottosuolo; 2) flusso dell'acqua nelle fratture e porosità del corpo roccioso; 3) efflusso in superficie come sorgente.

7.2 LA MODELLAZIONE MATEMATICA

In questo paragrafo viene presentata la traduzione del modello fisico/concettuale illustrato nel paragrafo 7.1 in termini matematici. In primo luogo viene descritto il tipo di approccio utilizzato per la modellazione matematica ed il software utilizzato per la sua implementazione. Successivamente vengono chiariti quali dati di input sono necessari all'implementazione del modello e quali informazioni sono state utilizzate per simulare il caso delle sorgenti delle province di Parma e Piacenza.

Il processo di alterazione di una roccia e gli scambi geochimici conseguenti con l'acqua meteorica sono processi irreversibili. Dal punto di vista teorico, l'approccio cinetico sembra essere quello più rigoroso e completo per la modellazione di processi irreversibili (Bruni et al., 2002). Tale approccio implica la conoscenza dell'ordine della cinetica che caratterizza il processo, delle costanti cinetiche e dell'estensione delle superfici di scambio esistenti tra fase liquida e roccia. Tali informazioni sono difficili (talvolta impossibili) da reperire per diversi motivi. In primo luogo, le velocità con cui evolvono alcuni processi di alterazione non sono ancora state del tutto comprese

(Anderson, 2002; Bland and Roll, 1988). Inoltre, la superficie di contatto tra acqua meteorica e roccia alterabile può variare notevolmente da punto a punto all'interno del sistema, in base alla distribuzione delle rocce ofiolitiche e all'eterogeneità della matrice solida attraverso cui l'acqua sta percolando (Bruni et al., 2002).

Di conseguenza, in questo studio è stato seguito l'approccio modellistico proposto da Garrels and Mackenzie (1967) e successivamente formalizzato da Helgeson et al. (1969).

Secondo questo approccio, l'avanzamento progressivo di una reazione irreversibile verso lo stato di equilibrio finale può essere suddiviso in diversi passaggi intermedi, ognuno dei quali è equivalente ad un equilibrio parziale del processo considerato (Marini, 2013). Con il termine equilibrio parziale si indica uno stato in cui il sistema si trova all'equilibrio rispetto ad almeno un processo chimico, potendo anche essere in disequilibrio rispetto ad altri (Helgeson, 1968). L'equilibrio globale di un sistema geochimico implica, invece, che tutte le fasi del sistema siano reciprocamente in equilibrio.

La modellazione dell'evoluzione di un processo cinetico come successione di equilibri parziali è indipendente dal tempo e non richiede alcuna informazione cinetica (né superfici di contatto né costanti cinetiche specifiche). Con questo approccio è possibile seguire l'evoluzione di un processo cinetico usando solamente leggi di tipo termodinamico (Marini, 2013).

Nel caso in analisi, il processo di alterazione e idrolisi della roccia ofiolitica è una reazione cinetica lenta, non in equilibrio e che può essere discretizzata in una successione di equilibri parziali, approssimanti stati successivi del sistema. La formazione delle fasi secondarie, se paragonato all'alterazione, è un processo relativamente molto veloce. Di conseguenza, all'interno di ogni equilibrio parziale, il sistema è ipotizzato sempre all'equilibrio per quanto riguarda i processi di precipitazione dei minerali secondari. Il processo di alterazione della roccia è quindi schematicamente modellato come proposto in Figura 7.2, ovvero:

1. La progressiva alterazione di un certo quantitativo di roccia ofiolitica X_p [mol] viene discretizzata in n equilibri parziali intermedi;
2. Un generico stato di equilibrio parziale intermedio i (dove i varia da 1 a n) è assimilabile ad un reattore di tipo batch (B_i). In ogni reattore un quantitativo x_{pi} [mol] di roccia ofiolitica (con $\sum_{i=1}^n x_{pi} = X_p$) viene totalmente alterato, ovvero idrolizzato, all'interno della soluzione liquida presente nel reattore;
3. Il sistema non è in equilibrio con la roccia primaria ma è in equilibrio con i minerali secondari. Di conseguenza ad ogni quantitativo x_{pi} di roccia alterata corrisponde la precipitazione di un quantitativo x_{si} [mol] di minerali secondari secondo l'equilibrio termodinamico;
4. I diversi equilibri termodinamici sono collegati in serie. Ciò significa che la soluzione risultante dall'equilibrio parziale ($i-1$) costituisce la soluzione iniziale per l'equilibrio parziale i ;
5. La soluzione iniziale dell'intero processo è l'acqua meteorica a monte del processo di percolazione nel sottosuolo (S_0).

Poiché il processo è modellato indipendentemente dalla variabile temporale, l'avanzamento della reazione è descritto in funzione della *progress variable*, ξ , secondo la notazione proposta da Helgeson et al. (1968). Nel caso in esame la variabile ξ equivale numericamente al numero di moli di roccia primaria alterata.

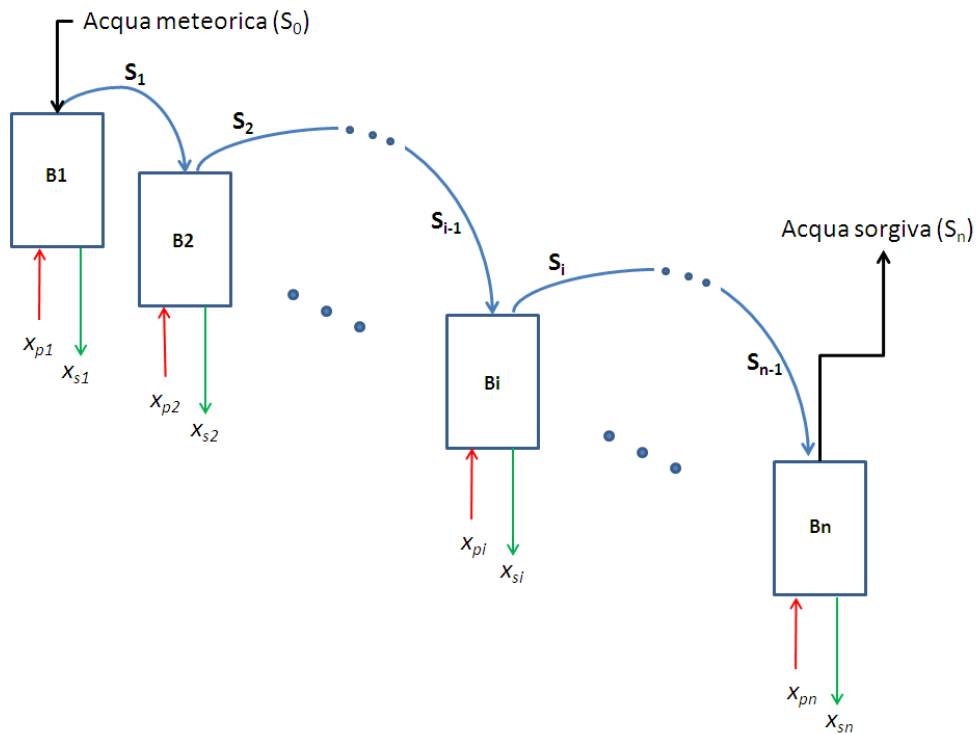


Figura 7.2: Schematizzazione concettuale dell'approccio modellistico per processi cinetici irreversibili proposto da Garrels and Mackenzie (1967) e successivamente formalizzato da Helgeson et al. (1969).

Usando questo approccio, è possibile suddividere in piccoli passi successivi il processo di alterazione della roccia ofiolitica e osservare, per ognuno di tali intervalli, la composizione della soluzione liquida in funzione della quantità di roccia alterata (Bruni et al., 2002).

Diverse applicazioni di tale approccio sono state presentate in letteratura. Infatti tale modellazione si adatta a descrivere numerosi processi geochimici di interazione tra acqua e roccia: formazione di depositi evaporitici, processi diagenetici, deposizioni di minerali e alterazione di rocce in condizioni idrotermali (Helgeson, 1968; Helgeson et al., 1969; Helgeson et al., 1970). Inoltre, questa modellazione è estendibile a processi assimilabili concettualmente all'interazione acqua-roccia. Esempi di applicazione di questo approccio si incontrano nel campo della medicina al fine di descrivere l'interazione tra gli umori corporei (come, ad esempio, liquidi gastrointestinali, sangue, liquidi polmonari) con sostanze pericolose ingerite o inalate (Marini, 2013; Censi et al., 2011; Taunton et al., 2010; Wood et al., 2007).

Diversi sono i software esistenti che consentono di modellare i processi geochimici utilizzando l'approccio descritto. In questo studio si usa uno dei software più diffusi per la modellazione geochimica: PHEEQC, versione 2.18 (Parkhurst and Appelo, 1999; Appelo and Postma, 2007) con riferimento al database LLNL (Delany and Lundeen, 1990), modificato quando necessario.

Il risultato dell'implementazione di questo modello dipende dalla scelta della composizione della roccia primaria, dei minerali secondari, dell'acqua meteorica in input e dalle condizioni ambientali del flusso idrico nel sottosuolo, specifiche del caso studio analizzato. Nella parte seguente, vengono descritte e approfondite le scelte effettuate in merito a: (i) composizione chimica dell'acqua meteorica costituente la soluzione in ingresso alla simulazione; (ii) composizione chimica delle fasi solide primarie e secondarie; e (iii) condizioni ambientali in cui avviene il flusso nel sottosuolo.

Le acque meteoriche:

Non disponendo di analisi chimiche delle piogge specifiche per l'area di studio, la composizione dell'acqua meteorica è stata ipotizzata analoga a quella misurata in prossimità della città di Bologna, i cui dati sono disponibili in letteratura. Panettiere et al. (2000) hanno presentato le analisi chimiche di campionamenti mensili delle precipitazioni effettuati da marzo 1996 a maggio 1997 nella stazione meteorologica dell'aeroporto G. Marconi di Bologna. La soluzione iniziale della simulazione è stata ottenuta come media pesata dei campionamenti di Panettiere et al. (2000). Poiché nelle analisi di Panettiere et al. (2000) non sono presenti dati relativi agli ioni di alluminio, ferro e silicio, le concentrazioni di tali elementi sono state calcolate seguendo la procedura presentata da Boschetti et al. (2008) che ipotizzano che l'acqua meteorica sia all'equilibrio con ferridrite e caolinite e con una pressione parziale di CO₂ pari 10⁻³ bar. La composizione dell'acqua meteorica così ottenuta, riportata in Tabella 7.1, costituisce la fase liquida iniziale della simulazione del processo.

Tabella 7.1: Composizione chimica e caratteristiche dell'acqua meteorica assunta come soluzione iniziale della simulazione geochimica.

Grandezza	Valore
Concentrazione Alluminio (Al) [mol/Kg]	1.351×10 ⁻⁶
Concentrazione Carbonio (C) [mol/Kg]	5.767×10 ⁻⁵
Concentrazione Calcio (Ca) [mol/Kg]	7.700×10 ⁻⁵
Concentrazione Cloro (Cl) [mol/Kg]	3.900×10 ⁻⁵
Concentrazione Ferro (Fe) [mol/Kg]	1.268×10 ⁻⁸
Concentrazione Potassio (K) [mol/Kg]	1.100×10 ⁻⁵
Concentrazione Magnesio (Mg) [mol/Kg]	1.200×10 ⁻⁵
Concentrazione Azoto (N) [mol/Kg]	3.690×10 ⁻⁵
Concentrazione Sodio (Na) [mol/Kg]	3.500×10 ⁻⁵
Concentrazione Zolfo (S) [mol/Kg]	3.500×10 ⁻⁵
Concentrazione Silicio (Si) [mol/Kg]	1.351×10 ⁻⁶
pH	5.408
T [°C]	11
pe	14.796

Fasi solide primarie:

Per poter modellare i processi geochimici tramite il software scelto, è necessario che i minerali primari che costituiscono la roccia ofiolitica siano approfonditamente caratterizzati. Infatti, non è sufficiente conoscere la composizione chimica, poiché ad ogni fase primaria deve essere associata una reazione di speciazione in acqua completata dalla costante termodinamica che regola tale speciazione alla temperatura di 25°C. Per le fasi minerali più comuni tali informazioni sono contenute nel database di riferimento scelto (LLNL). Tuttavia, il gruppo delle rocce ofiolitiche è molto vasto e molte fasi non sono incluse nei database di uso comune. È quindi necessario aggiornare o modificare le informazioni contenute nel database di riferimento al fine di includere le specifiche fasi primarie (o soluzioni solide di queste) dell'area di interesse. In questa modellazione si assume che la roccia ultramafica primaria sia analoga a quella utilizzata da Boschetti et al. (2008 e riferimenti bibliografici inclusi) tenendo conto che le informazioni mineralogiche-petrografiche acquisite sulle rocce ofiolitiche campionate durante questo studio confermano quanto riportato più in generale in bibliografia. Nella Tabella 7.2 viene riportata la composizione mineralogica costituente la roccia primaria della simulazione, corredata dalle relative informazioni termodinamiche e sulla speciazione di ogni singola fase.

Tabella 7.2: La tabella riporta tutte le fasi primarie che si assume costituiscano la roccia ofiolitica a monte del processo di alterazione. Per ogni fase viene indicata la percentuale molare con cui si presenta all'interno della roccia ofiolitica, la reazione di speciazione in acqua e la costante termodinamica di tale reazione a 25 °C (Boschetti et al., 2008; Delany and Lundeen, 1990).

Fasi costituenti la roccia primaria	% moli costituenti i la roccia primaria	reazione	Costante termodinamica a 25°C
Forsterite	43	$Mg_2SiO_4 + 4H^+ = SiO_2 + 2H_2O + 2Mg^{2+}$	27.86
Fayalite	5	$Fe_2SiO_4 + 4H^+ = SiO_2 + 2Fe^{2+} + 2H_2O$	19.11
Enstatite	26	$MgSiO_3 + 2H^+ = H_2O + Mg^{2+} + SiO_2$	11.30
Ferrosilite	3	$FeSiO_3 + 2H^+ = Fe^{2+} + H_2O + SiO_2$	7.45
Al-lizardite	10	$Mg_{2.7}Fe_{0.2}Al_{0.2}Si_{1.9}O_5(OH)_4 + 6.4H^+ = 0.2Al^{3+} + 0.2Fe^{2+} + 5.2H_2O + 2.7Mg^{2+} + 1.9SiO_2$	27.86
Diopside	6	$CaMgSi_2O_6 + 4H^+ = Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2H_2O + 2SiO_2$	20.96
Hedenbergite	2	$CaFe(SiO_3)_2 + 4H^+ = Ca^{2+} + Fe^{2+} + 2H_2O + 2SiO_2$	19.61
Spinel	3	$Al_2MgO_4 + 8H^+ = Mg^{2+} + 2Al^{3+} + 4H_2O$	37.63
Chromite	1	$FeCr_2O_4 + 8H^+ = Fe^{2+} + 2Cr^{3+} + 4H_2O$	15.17
Magnetite	1	$Fe_3O_4 + 8H^+ = Fe^{2+} + 2Fe^{3+} + 4H_2O$	0.47 ¹

Fasi solide secondarie:

Le fasi secondarie generate a valle dell'alterazione della roccia non sono automaticamente stabilite dal software. È necessario definire a priori il numero e la tipologia di fasi secondarie compatibili con le condizioni climatiche e la roccia primaria

dell'area in analisi. Analogamente alla fasi primarie, affinché il software PHREEQC includa le fasi secondarie desiderate, è necessario definire le reazioni di dissoluzione e le relative costanti di equilibrio alla temperatura di 25°C per ogni minerale secondario. Seppure le informazioni mineralogiche-petrografiche acquisite sulle rocce ofiolitiche campionate durante questo studio confermano quanto riportato più in generale in bibliografia, risulta utile ampliare le informazioni sui minerali secondari specifici dell'area di interesse, ovvero le fasi che verosimilmente possono precipitare e che sono state definite sulla base di modellazioni presentate da Bruni et al. (2002) e Boschetti et al. (2008). Questi autori hanno modellato processi di alterazione di rocce ultramafiche in aree prossime e assimilabili a quella oggetto di interesse. Di conseguenza, la tipologia, le reazioni di dissoluzione e le costanti di equilibrio delle fasi secondarie sono state estratte da questi lavori di letteratura e sono elencate nella Tabella 7.3.

Tabella 7.3: La tabella riporta tutte le fasi che verosimilmente possono precipitare in seguito all'alterazione delle fasi primarie riportate in Tabella 7.2. Per ogni fase vengono indicate la reazione di speciazione in acqua e la costante termodinamica (K) di tale reazione a 25 °C (Boschetti et al., 2008; Delany and Lundeen ,1990).

Possibili fasi secondarie	Reazione	Log(K) a 25°C §
Al-lizardite	$Mg_{2,7}Fe_{0,2}Al_{0,2}Si_{1,9}O_5(OH)_4 + 6.4H^+ = 0.2Al^{3+} + 0.2Fe^{2+} + 5.2H_2O + 2.7Mg^{2+} + 1.9SiO_2$	27.86
Clinocllore-daphite	$Fe_{0,165}Mg_{0,33}Al_{1,67}Si_4O_{10}(OH)_2 + 6H^+ = 0.175Fe^{2+} + 0.35Mg^{2+} + 1.65Al^{3+} + 4SiO_2 + 4H_2O$	63.84
Ferrihydrite2-line	$Fe(OH)_3 + 3H^+ = Fe^{3+} + 3H_2O$	3.55
Ferrihydrite6-line	$Fe(OH)_3 + 3H^+ = Fe^{3+} + 3H_2O$	3.12
p-antigorite	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + 6H^+ = 3Mg^{2+} + 2SiO_2 + 5H_2O$	34.79
Montmorillonite-Fe2+-Mg	$Mg_4FeAl_2Si_3O_{10}(OH)_8 + 16H^+ = 2Al^{3+} + Fe^{2+} + 12H_2O + 4Mg^{2+} + 3SiO_2$	3.40
Montmorillonite-Fe3+-Mg	$Fe_{0,11}Mg_{0,33}Al_{1,67}Si_4O_{10}(OH)_2 + 6H^+ = 1.67Al^{3+} + 0.11Fe^{3+} + 4H_2O + 0.33Mg^{2+} + 4SiO_2$	3.61
Saponite-Fe2+	$Fe_{3,175}Si_{3,65}Al_{0,35}O_{10}(OH)_2 + 7.4H^+ = 0.35Al^{3+} + 0.165Fe^{2+} + 4.7H_2O + 3.65SiO_2$	16.35
Saponite-Fe2+-Mg	$Fe_{0,165}Mg_{3,367}Al_{0,33}O_{10}(OH)_2 + 7.32H^+ = 0.33Al^{3+} + 0.165Fe^{2+} + 4.66H_2O + 3Mg^{2+} + 3.67SiO_2$	27.29
Saponite-Fe3+-Mg	$Fe_{0,11}Mg_{3,367}Al_{0,33}Si_{3,67}O_{10}(OH)_2 + 7.32H^+ = 0.33Al^{3+} + 0.11Fe^{3+} + 4.66H_2O + 3Mg^{2+} + 3.67SiO_2$	27.50
Kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 6H^+ = 2Al^{3+} + 2SiO_2 + 5H_2O$	6.81
Gibbsite	$Al(OH)_3 + 3H^+ = Al^{3+} + 3H_2O$	7.76
Calcite	$CaCO_3 + H^+ = Ca^{2+} + HCO_3^-$	1.85
Hydromagnesite	$Mg_5(CO_3)_4(OH)_2(4H_2O) + 6H^+ = 4HCO_3^- + 5Mg^{2+} + 6H_2O$	30.85
Goethite	$FeOOH + 3H^+ = Fe^{3+} + 2H_2O$	0.53
Brucite	$Mg(OH)_2 + 2H^+ = Mg^{2+} + 2H_2O$	16.30
Enstatite	$MgSiO_3 + 2H^+ = H_2O + Mg^{2+} + SiO_2$	11.30
Nesquehonite	$MgCO_3(3H_2O) + H^+ = HCO_3^- + Mg^{2+} + 3H_2O$	4.99
Eskolaite	$Cr_2O_3 + 2H_2O + 1.5O_2 = 2CrO_4^{2-} + 4H^+$	-9.13
Vermiculite-Fe2+-Mg	$Mg_{3,05}Fe_{0,5}Si_{2,9}Al_{1,1}O_{10}(OH)_2 + 10.4H^+ = 3.05Mg^{2+} + 2.90SiO_2 + 1.1Al^{3+} + 0.5Fe^{2+} + 6.2H_2O$	40.87
Vermiculite-Fe3+-Mg	$Mg_{2,675}Fe_{0,35}Si_{2,85}Al_{1,1}O_{10}(OH)_2 + 10.6H^+ = 2.675Mg^{2+} + 2.85SiO_2 + 1.4Al^{3+} + 0.35Fe^{3+} + 6.3H_2O$	31.71

§ log(K) indica il logaritmo della costante termodinamica della reazione di speciazione

Condizioni esterne:

Le condizioni ambientali e le caratteristiche del suolo in cui si svolge il percolamento dell'acqua meteorica possono influenzare notevolmente l'evoluzione del processo e la

speciazione della soluzione risultante dall'alterazione. In particolare, la presenza e speciazione del cromo in fase liquida risultano principalmente influenzate da pH e redox della soluzione. Tali grandezze dipendono da numerose caratteristiche dell'ambiente in cui il flusso scorre: profondità e isolamento del circuito idraulico nei confronti dell'atmosfera, presenza di sostanza organica, presenza di microorganismi, presenza di sostanze ossidanti (ossidi di manganese), presenza di complessanti, ecc. Tuttavia non sono disponibili informazioni che consentano di determinare queste caratteristiche per il caso in analisi e, quindi non è possibile tenerle direttamente in considerazione durante la modellazione dei processi geochimici. L'effetto di tutti questi fattori incogniti è stato quindi sintetizzato all'interno di due parametri globali, facilmente modellabili con un software geochimico: la pressione parziale di ossigeno (pO_2) e anidride carbonica (pCO_2). Tali grandezze sono ipotizzate costanti lungo tutto il percorso sotterraneo e la soluzione acquosa viene assunta all'equilibrio sia con l'ossigeno che con l'anidride carbonica indipendentemente dal progredire della reazione. L'uso della pressione parziale di CO_2 e di O_2 come parametri globali è una scelta condivisa in molti lavori di letteratura (Bruni et al., 2002; Boschetti et al., 2008; Fantoni et al., 2002; Lelli et al., 2013; Marini et al., 2013; Brozzo e Marini, 2004). In questo modo, vengono definite le capacità ossidanti e acidificanti dell'ambiente in cui avviene il flusso.

Essendo incogniti i valori di pCO_2 e pO_2 rappresentativi le condizioni ambientali del sistema oggetto di indagine, è stato ipotizzato che:

- Il valore della pressione parziale di ossigeno è compresa tra 10^{-30} e 10^{-9} bar;
- Il valore della pressione parziale di anidride carbonica è compresa tra $10^{-3.5}$ e $10^{-1.5}$ bar.

Tali intervalli di variabilità sono stati determinati sulla base della revisione bibliografica di diversi lavori sulle acque sotterranee a circuito superficiale (Lelli et al., 2013; Helgeson et al., 1969; Fantoni et al., 2002). Questi autori suggeriscono questi intervalli come rappresentativi della variabilità delle condizioni ambientali caratterizzanti le porzioni superficiali dei circuiti idraulici sotterranei. La simulazione del processo è stata replicata per diverse combinazioni dei valori di pCO_2 e pO_2 selezionati all'interno degli intervalli di variabilità sopra descritti. Tale operazione ha il duplice fine di: (i) valutare come il processo di alterazione della roccia e la speciazione della soluzione siano influenzati dal variare delle condizioni ambientali in cui avviene il flusso sotterraneo; e (ii) individuare quale combinazione di pCO_2 e pO_2 sia più appropriata per descrivere le condizioni ambientali del caso specifico oggetto dello studio.

7.3 RISULTATI E INTERPRETAZIONE DELLA MODELLAZIONE

La simulazione geochimica proposta consente di osservare come le condizioni ambientali (pO_2 e pCO_2) influenzano la concentrazione di cromo presente in soluzione e la sua speciazione a valle dell'alterazione della roccia ofiolitica a contatto con acqua meteorica.

In Figura 7.3a vengono riportate (in scala bi-logaritmica) la concentrazione di cromo esavalente, cromo trivalente e cromo totale ottenute in seguito all'alterazione di 0.1 mol di roccia ofiolitica a contatto con 1 litro di acqua meteorica al variare della pressione parziale di ossigeno e fissata la pCO_2 a $10^{-2.5}$ bar. Si può osservare che il cromo trivalente presenta concentrazioni molto basse (10^{-16} - 10^{-13} mol/l) rispetto al cromo

esavalente (10^{-9} - 10^{-1} mol/l) all'interno di tutto l'intervallo di pressioni parziali di ossigeno considerate in questo studio (10^{-25} - 10^{-9} bar). Inoltre, la concentrazione totale di cromo è indistinguibile da quella del cromo esavalente. Indipendentemente dal valore di pressione parziale di ossigeno imposta la speciazione del cromo è fortemente spostata verso la forma esavalente all'interno dell'intervallo di pO_2 associato alle acque dei circuiti idrologici sotterranei poco profondi. Nonostante la pressione parziale di ossigeno nell'intervallo considerato non abbia un effetto apprezzabile sulla speciazione del cromo, essa influenza notevolmente la concentrazione del cromo presente in acqua. All'aumentare della pressione parziale di ossigeno si registra un marcato aumento della concentrazione del cromo in acqua. La Figura 7.3b riporta in scala bi-logaritmica le concentrazioni di cromo esavalente, trivalente e totale ottenute in seguito all'alterazione di 0.1 mol di roccia ofiolitica a contatto con 1 litro di acqua meteorica al variare della pressione parziale di anidride carbonica e fissata la pO_2 a 10^{-22} bar. Si può osservare che la variazione della pCO_2 (che parametrizza le condizioni di acidità del suolo) influenzi in modo molto meno significativo la concentrazione di cromo registrata in fase liquida rispetto all'ossidabilità. Anche il parametro pCO_2 non influenza la speciazione che è sempre fortemente spostata verso la forma esavalente indipendentemente dal valore di pressione parziale di anidride carbonica imposto.

Queste analisi iniziali consentono di concludere che la modellazione geochemica proposta fornisce risultati coerenti con il comportamento chimico del cromo descritto in letteratura. Inoltre la concentrazione di cromo dovuta all'alterazione della roccia ofiolitica ha un ampio range di variabilità e dipende fortemente dalle condizioni ossidanti dell'ambiente.

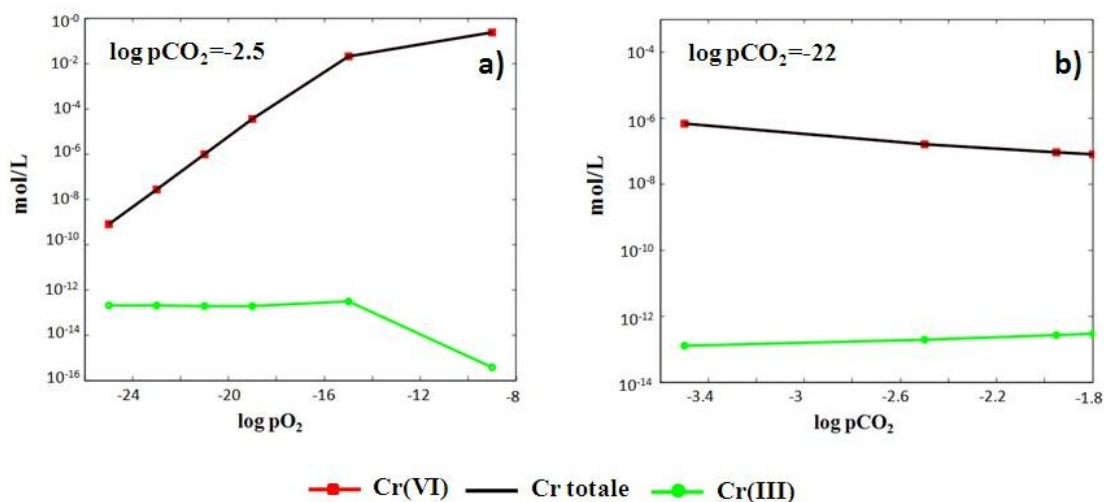


Figura 7.3: Concentrazioni di cromo esavalente, trivalente e totale, ottenute in seguito all'alterazione di 0.1 mol di roccia ofiolitica a contatto con 1 litro di acqua meteorica, a) in funzione di pO_2 con pCO_2 fissata a $10^{-2.5}$ bar e b) in funzione di pCO_2 con pO_2 fissata a 10^{-22} .

I grafici riportati in Figura 7.3 si riferiscono alla composizione della fase liquida a valle dell'alterazione completa del quantitativo di roccia considerato. Tuttavia, l'approccio scelto per la modellazione geochimica consente di seguire progressivamente l'evoluzione della soluzione durante l'avanzamento del processo di alterazione. Nel seguito viene quindi analizzata l'evoluzione della concentrazione di cromo esavalente e diversi altri ioni presenti in soluzione acquosa in funzione del progredire del processo di alterazione (espresso in termini della variabile ξ).

In Figura 7.4a, viene riportata l'evoluzione della concentrazione del cromo esavalente in scala bi-logaritmica in funzione della *progress variable* ξ e di pO_2 , fissato pCO_2 a $10^{-1.8}$ bar. Le Figura 7.4b, Figura 7.4c e Figura 7.4d sono analoghe alla Figura 7.4a fissando però i valori di pCO_2 rispettivamente di $10^{-1.95}$ bar, $10^{-2.5}$ bar e $10^{-3.5}$ bar. In tutti e quattro i grafici sono indicati la concentrazione massima e la concentrazione minima di cromo esavalente registrate nelle sorgenti delle province di Parma e Piacenza tramite linee rosse tratteggiate.

L'evoluzione della concentrazione di cromo esavalente in funzione di ξ è fortemente dipendente dal valore di pO_2 imposto ed è influenzata, in misura minore, dal valore del parametro pCO_2 , confermando quanto già osservato in Figura 7.3. In una fase iniziale del processo di alterazione, ovvero per valori bassi di ξ , la concentrazione di cromo aumenta all'aumentare della *progress variable*. In una seconda fase, la concentrazione di cromo si stabilizza e rimane costante all'aumentare di ξ . Quest'ultima fase può essere interpretata come il raggiungimento di un equilibrio stabile tra l'alterazione e dissoluzione della fase primaria e la precipitazione della fase secondaria contenenti cromo (rispettivamente cromite ed eskolaite). Solamente per la curva corrispondente a pO_2 di 10^{-9} bar l'equilibrio stabile non viene raggiunto. Il valore di concentrazione di cromo raggiunta in fase di equilibrio stabile dipende visibilmente da pO_2 e limitatamente da pCO_2 .

Si può osservare che tutte le evoluzioni di concentrazione caratterizzate da $pO_2 < 10^{-23}$ bar presentano un equilibrio parziale o stabile di concentrazione di cromo compreso nell'area del grafico delimitato dalle linee rosse tratteggiate, ovvero compatibile con i valori misurati nelle sorgenti. Ad esempio, seguendo l'evoluzione della concentrazione di cromo corrispondente alla pO_2 10^{-15} bar, si nota che l'equilibrio parziale a $\xi=10^{-7}$ è compatibile con i valori misurati nelle sorgenti. In particolare le concentrazioni di cromo misurate nelle sorgenti sono compatibili con l'equilibrio stabile corrispondente alle curve caratterizzate da una pO_2 compresa tra 10^{-23} e 10^{-21} bar.

Oltre al Cr(VI), nell'analisi dei risultati sono stati considerati altri ioni di cui sono disponibili le misure di concentrazione nelle sorgenti: calcio, magnesio, azoto, zolfo, carbonio, cloro, sodio e silicio.

Le concentrazioni di azoto, sodio, cloro e zolfo sono insensibili alla variazione di pCO_2 , pO_2 e ξ . La concentrazione osservata durante e a valle della simulazione è sempre costante e pari al valore associato alla acqua meteorica iniziale, indipendentemente dalla combinazione di pO_2 e pCO_2 scelta. Di conseguenza, l'analisi dell'evoluzione della concentrazione di tali componenti in funzione dei diversi parametri globali non fornisce alcuna informazione riguardo il processo di alterazione. Poiché zolfo, cloro, sodio e azoto sono dipendenti solo dalla composizione dell'acqua meteorica a monte del processo di alterazione, tali specie chimiche possono essere usate come indicatori dell'effettiva similitudine tra la pioggia campionata a Bologna (Fantoni et al., 2002), assunta in input al modello, e quella che realmente caratterizza l'area di interesse dello

studio. In Tabella 7.4, vengono riportate le concentrazioni dell'acqua meteorica in input, le concentrazioni della soluzione ottenuta simulando il processo di alterazione e le concentrazioni massime e minime misurate nelle sorgenti di zolfo, sodio, azoto e cloro.

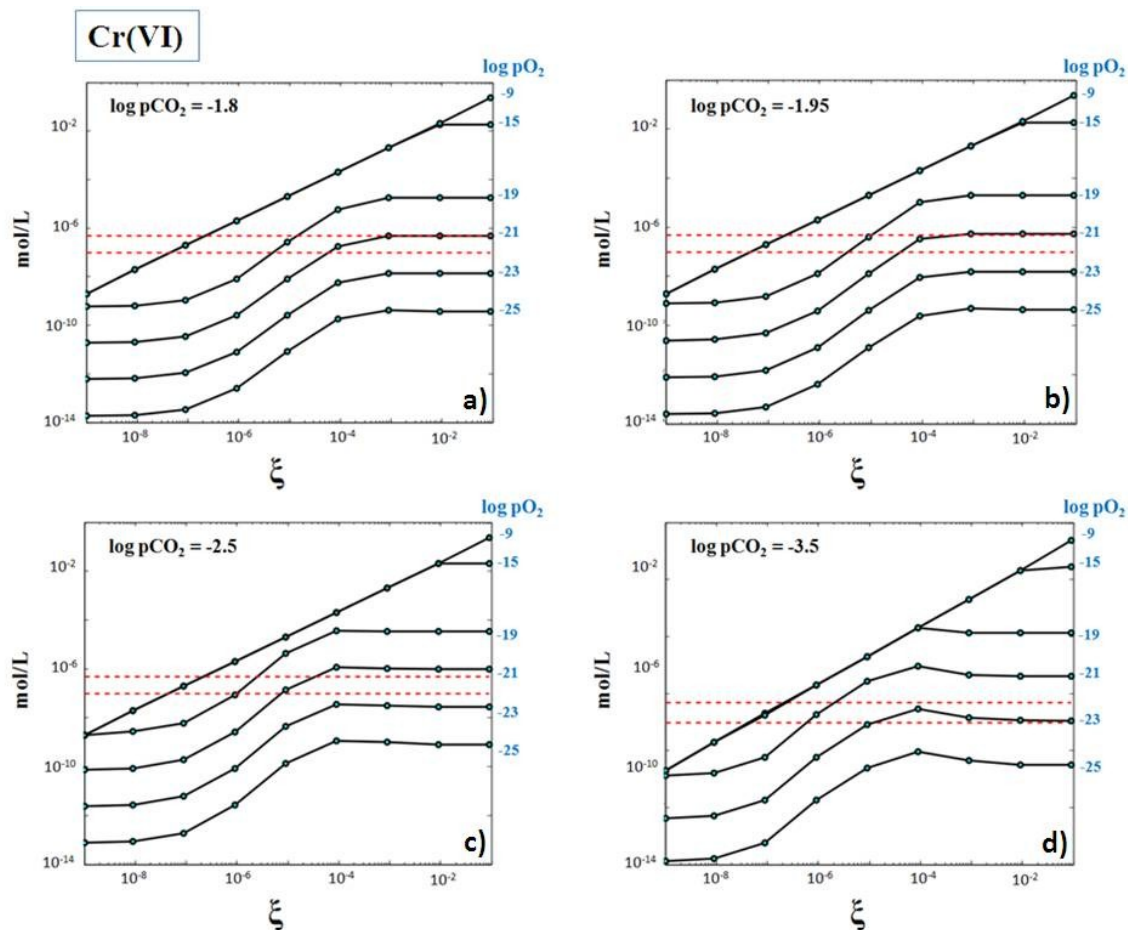


Figura 7.4: Evoluzione della concentrazione di cromo in funzione della *progress variable* ξ e della pO_2 ottenute dalla graduale alterazione di 0.1 mol di roccia ofiolitica a contatto con 1L di acqua meteorica per a) $pCO_2=10^{-1.8}$ bar, b) $pCO_2=10^{-1.95}$ bar, c) $pCO_2=10^{-2.5}$ bar, d) $pCO_2=10^{-3.5}$ bar. Le linee tratteggiate in rosso indicano la concentrazione massima e minima di cromo esavalente misurate nelle sorgenti campionate nelle province di Parma e Piacenza.

Tabella 7.4: Concentrazioni di azoto, zolfo, sodio e cloro contenute nell' acqua meteorica ipotizzata in input al modello e nella soluzione ottenuta a valle del processo di alterazione (per qualunque combinazione di pO₂ e pCO₂). Tali valori sono confrontati con la concentrazione massima e minima delle stesse specie chimiche misurate nei campionamenti delle sorgenti di Parma e Piacenza.

Specie chimica	Concentrazione acqua meteorica in input [mol/l]	Concentrazione in seguito al processo di alterazione [mol/l]	Valore massimo registrato nelle sorgenti [mol/l]	Valore minimo registrato nelle sorgenti [mol/l]
Azoto	3.69×10^{-5}	3.69×10^{-5}	3.71×10^{-5}	1.61×10^{-5}
Zolfo	3.50×10^{-5}	3.50×10^{-5}	1.49×10^{-4}	1.80×10^{-5}
Sodio	3.50×10^{-5}	3.51×10^{-5}	2.10×10^{-4}	4.30×10^{-5}
Cloro	3.90×10^{-5}	3.91×10^{-5}	8.70×10^{-5}	2.80×10^{-5}

Osservando i valori riportati in Tabella 7.4, si nota che sodio e zolfo presentano concentrazioni compatibili con l'intervallo di valori misurati nelle sorgenti. Cloro e azoto sono, invece, fuori dall'intervallo dei valori misurati ma molto prossimi alla concentrazione massima. Seppur limitatamente a questo gruppo di ioni, è possibile supporre che la composizione meteorica iniziale ipotizzata sia ben rappresentativa dell'ignota composizione della pioggia dell'area di interesse.

Le specie chimiche C, Ca e Mg, a differenza di Na, N, S e Cl, subiscono l'influenza sia della pressione parziale di CO₂ che di O₂ e la loro concentrazione in acqua subisce un'evoluzione in funzione del grado di alterazione della roccia primaria. Nelle Figura 7.5a, Figura 7.6a e Figura 7.7a vengono riportate rispettivamente l'evoluzione della concentrazione di Mg, C e Ca in funzione di tre valori di pO₂ e della *progress variable* ξ , fissato il valore di pCO₂ pari a $10^{-2.5}$ bar. Le linee rosse tratteggiate quantificano le concentrazioni massime e minime dei diversi elementi misurate nelle sorgenti campionate. Le concentrazioni di ioni aumentano all'aumentare della variabile ξ fino al raggiungimento di una stazionarietà. Come per il cromo, tale stazionarietà può essere interpretata come il raggiungimento dell'equilibrio stabile tra l'alterazione delle specie primarie a la precipitazione delle specie secondarie che contengono tali elementi chimici. Si può osservare come la variazione di pO₂ produce un effetto (più o meno significativo a seconda dell'elemento chimico considerato) solamente sul valore della concentrazione all'equilibrio stabile. Prima del raggiungimento della condizione di stabilità, le curve sono indistinguibili nonostante le diverse condizioni ossidanti imposte.

Nelle Figura 7.6b, Figura 7.7b e Figura 7.8b vengono mostrate rispettivamente l'evoluzione delle concentrazioni di Mg, C e Ca in funzione di diversi valori di pCO₂ e di ξ , fissata la pO₂ pari a 10^{-22} bar. Come nelle Figura 7.5a, Figura 7.6a e Figura 7.7a sono riportati i valori massimi e minimi di Ca, C e Mg misurati nei campioni delle sorgenti. Si può osservare come il variare delle condizioni di acidità hanno un effetto molto più marcato sull'evoluzione della concentrazione di magnesio e carbonio rispetto al parametro pO₂. Meno significativo è tale effetto sulla concentrazione di calcio. In particolare il carbonio presenta quattro evoluzioni ben distinte a seconda della pCO₂ imposta al contorno.

La concentrazione di calcio (Figura 7.7), pur variando in funzione di pO₂, pCO₂ e ξ , è sempre compatibile con i valori campionati nelle sorgenti. Quindi, essa non fornisce informazioni significative per stabile quali siano i parametri ambientali più idonei e

quale stato di avanzamento del processo di alterazione sia rappresentativo del sistema in analisi. La concentrazione di carbonio (Figura 7.6) e di magnesio (Figura 7.5) sono, invece, più informative. Le concentrazioni di magnesio e carbonio simulate sono compatibili con i valori osservati nelle sorgenti per due stati del sistema:

- l'equilibrio stabile raggiunto dal sistema se il valore di $p\text{CO}_2$ è pari a $10^{-3.5}$ bar;
- l'equilibrio parziale in cui si trova il sistema in corrispondenza di ξ compreso tra 10^{-6} e 10^{-5} , per qualunque combinazione di $p\text{O}_2$ e $p\text{CO}_2$.

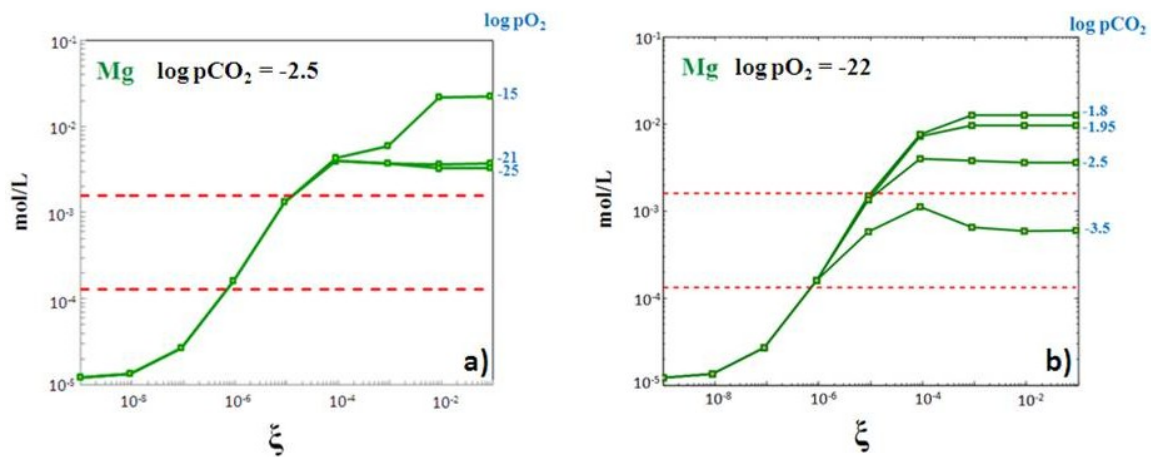


Figura 7.5: Evoluzione della concentrazione di magnesio (Mg) ottenuta dall'alterazione progressiva di 0.1 mol di roccia ofiolitica a contatto con 1 litro di acqua meteorica in funzione della *progress variable* ξ e a) in funzione della $p\text{O}_2$ con $p\text{CO}_2$ fissata a $10^{-2.5}$ bar e b) in funzione della $p\text{CO}_2$ con fissata la $p\text{O}_2$ a 10^{-22} bar. Le linee rosse tratteggiate indicano la concentrazione massima e minima di magnesio osservata nelle sorgenti campionate nelle province di Parma e Piacenza.

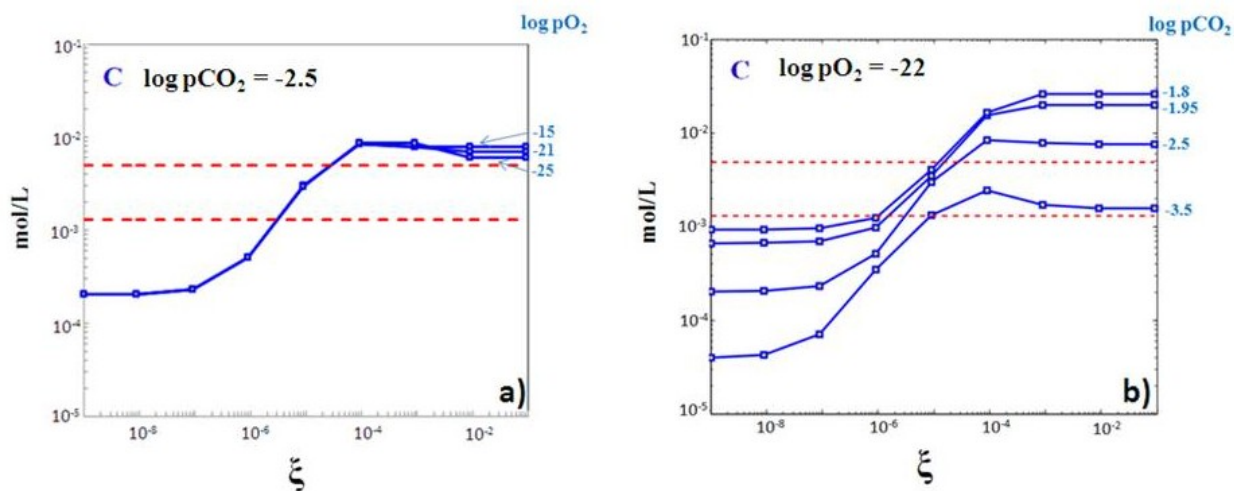


Figura 7.6: Evoluzione della concentrazione di carbonio (C) ottenuta dalla progressiva alterazione di 0.1 mol di roccia ofiolitica a contatto con 1 litro di acqua meteorica in funzione della *progress variable* ξ e a) in funzione della pO_2 fissata pCO_2 a $10^{-2.5}$ bar e b) in funzione della pCO_2 fissata pO_2 a 10^{-22} bar. Le linee rosse tratteggiate indicano la concentrazione massima e minima di C osservata nelle sorgenti campionate della province di Parma e Piacenza.

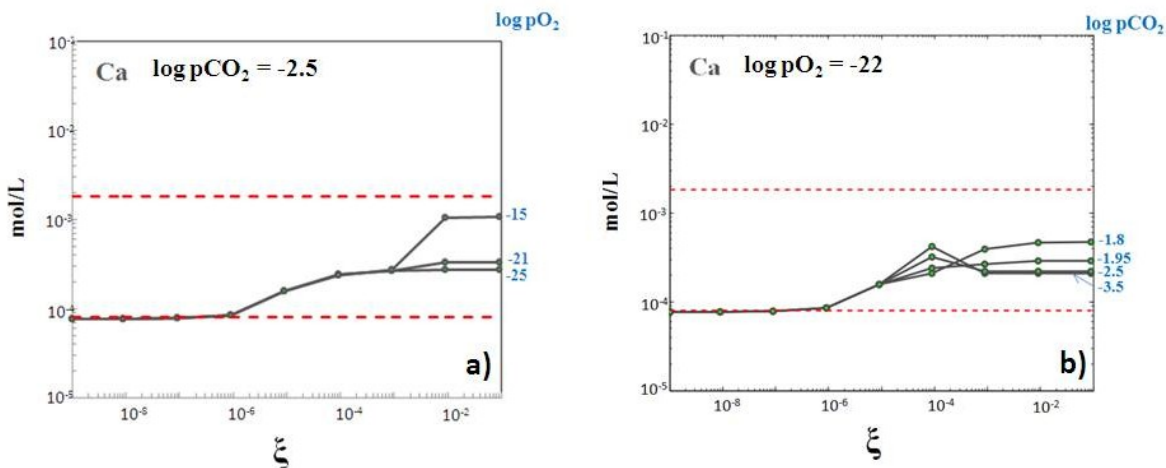


Figura 7.7: Evoluzione della concentrazione di calcio (Ca) ottenuta dalla progressiva alterazione di 0.1 mol di roccia ofiolitica a contatto con 1 litro di acqua meteorica in funzione della *progress variable* ξ e a) in funzione della pO_2 fissata la pCO_2 a $10^{-2.5}$ bar e b) in funzione della pCO_2 fissata la pO_2 a 10^{-22} bar. Le linee rosse tratteggiate indicano le concentrazioni massime e minime osservate nelle sorgenti campionate nelle province di Parma e Piacenza.

In Figura 7.8 viene illustrata l'influenza di pO_2 (Figura 7.8a) e pCO_2 (Figura 7.8b) sull'evoluzione della concentrazione di silicio in soluzione in funzione di ξ . Le linee rosse tratteggiate indicano la concentrazione massima e minima osservate nelle sorgenti

di Parma e Piacenza. Analogamente agli altri ioni visti in precedenza, la concentrazione di silicio aumenta all'aumentare di ξ in una prima fase e, successivamente raggiunge una concentrazione costante e indipendente da ξ , in corrispondenza del raggiungimento di un equilibrio stabile tra le fasi primarie e secondarie contenenti silicio. In Figura 7.8a si può notare come la pressione parziale di O_2 abbia un effetto limitato solamente sul valore dell'equilibrio stabile. Prima del raggiungimento dell'equilibrio stabile le curve di evoluzione sono praticamente indistinguibili. La variazione di pCO_2 , illustrata in Figura 7.8b, ha un effetto visibile ma trascurabile sulla concentrazione di silicio per valori di ξ compresi tra 10^{-6} e 10^{-3} mentre non ha alcun effetto sull'equilibrio stabile raggiunto dalle fasi che contengono silicio. Il silicio ha un comportamento molto diverso da tutte le altre specie chimiche analizzate finora. Infatti la sua concentrazione in acqua risulta essere significativamente influenzata solo dall'avanzamento del processo di alterazione e quasi del tutto indipendente dagli altri fattori (pO_2 e pCO_2). Inoltre per nessuna combinazione di pO_2 e pCO_2 tra quelle indagate, l'equilibrio stabile raggiunto dalla concentrazione di silicio è compatibile con l'intervallo di valori osservato nelle sorgenti analizzate in questo studio. L'unico stato del sistema compatibile con le misure delle acque sorgive è l'equilibrio parziale raggiunto per ξ compresa tra 10^{-6} e $10^{-4.5}$, indipendentemente dalla coppia di parametri globali scelti.

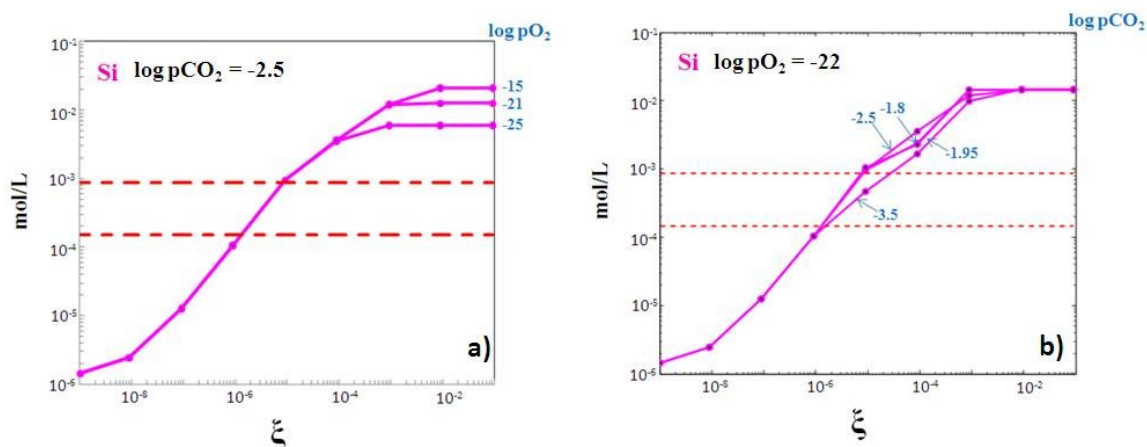


Figura 7.8: Evoluzione della concentrazione di silicio (Si) ottenute dalla progressiva alterazione di 0.1 mol di roccia ofiolitica a contatto con 1litro di acqua meteorica in funzione della *progress variable* ξ e a) in funzione della pO_2 fissata la pCO_2 a $10^{-2.5}$ bar e b) in funzione di pCO_2 fissata pO_2 a 10^{-22} bar. Le linee rosse tratteggiate indicano la concentrazione massima e minima di silicio osservate nelle sorgenti campionate delle province di Parma e Piacenza.

Leggendo in modo incrociato i risultati presentati e commentati nel dettaglio per i diversi elementi chimici (Cr, Mg, Ca, C, Si) è possibile individuare se esistono e quali sono le condizioni ambientali compatibili con la composizione chimica delle sorgenti contenenti cromo esavalente delle province di Parma e Piacenza.

Sulla base del modello fisico proposto nel paragrafo 7.1, sono possibili due interpretazioni diverse dei risultati ottenuti da modellazione geochimica:

1. Il sistema ha raggiunto l'equilibrio globale e le condizioni ambientali rappresentative del processo sono $pO_2 \approx 10^{-22}$ bar e $pCO_2 \approx 10^{-3.5}$ bar. L'analisi dei risultati presentati in Figura 7.4 suggerisce che il cromo esavalente presenta una concentrazione all'equilibrio compatibile con i dati registrati in sorgente per valori di $pO_2 \approx 10^{-22}$ bar. Fissato il valore di pO_2 a cui il cromo è molto sensibile, l'unico valore di pCO_2 che consente di approssimare le concentrazioni di Mg e C osservate in sorgente è $10^{-3.5}$ bar, come osservato in Figura 7.5b e Figura 7.6b. I valori di Ca, N, Na, S e Cl simulati sono sempre inclusi negli intervalli di variabilità osservati nelle acque sorgive campionate. L'unica eccezione è rappresentata dal silicio, che risulta essere sovrastimato. Tuttavia è possibile che la definizione delle possibili fasi secondarie che si formano in seguito al processo di alterazione sia deficitaria di alcune sostanze argillose e silicati sito-specifiche dell'area in analisi.
2. Il sistema si trova in uno stato di equilibrio parziale corrispondente ad una *progress variable* compresa tra 10^{-6} e 10^{-5} e le condizioni ambientali rappresentative del processo sono descritte da un valore di pO_2 compreso tra 10^{-19} e 10^{-21} bar. Lo stato di equilibrio parziale è poco sensibile al parametro pCO_2 . Tale interpretazione dei risultati è compatibile con l'intervallo di variabilità delle concentrazioni misurate in sorgente per tutti gli elementi chimici presi in considerazione in questa analisi, compreso il silicio.

7.4 IMPLICAZIONI DELLA MODELLAZIONE GEOCHIMICA

L'utilizzo di un modello geochimico come quello proposto e l'analisi dei risultati ottenuti tramite simulazione consentono di evidenziare che:

- a) Il processo di alterazione delle rocce ofiolitiche può essere modellato e replicato numericamente nonostante le cinetiche e le superfici di contatto non siano note. Le complesse condizioni ambientali che caratterizzano il flusso sotterraneo possono essere sintetizzate all'interno di due parametri globali (pO_2 e pCO_2) rappresentativi di un insieme di fenomeni concomitanti;
- b) La concentrazione di cromo risultata nelle acque sorgive è estremamente variabile (da 10^{-1} a 10^{-14} mol/L) a seconda delle condizioni ossidanti che caratterizzano l'ambiente in cui avviene la percolazione delle acque meteoriche;
- c) Nelle condizioni di acidità e ossidazione rappresentative delle porzioni superficiali dei circuiti idrologici sotterranei (10^{-30} bar $< pO_2 < 10^{-9}$ e $10^{-3.5}$ bar $< pCO_2 < 10^{-1.5}$ bar), la speciazione del cromo è fortemente spostata verso la forma esavalente;
- d) Esistono condizioni naturali per cui, a causa della sola interazione tra acqua meteorica e rocce ofiolitiche, è possibile osservare una speciazione chimica e una concentrazione di cromo delle acque sorgive analoghe a quelle registrate nelle province di Parma e Piacenza. Nello specifico sono stati individuati due stati del sistema naturale compatibili con le osservazioni di campo: i) il sistema ha raggiunto il suo equilibrio globale e la concentrazione dei diversi elementi non dipende più dall'avanzare del processo cinetico di alterazione; ii) il sistema sta ancora evolvendo secondo un processo cinetico molto lento; tuttavia lo stato attuale del sistema può essere descritto con un equilibrio parziale tra la

dissoluzione delle fasi primarie e la precipitazione delle fasi secondarie coinvolte nel processo geochimico.

- e) Gli elementi chimici presenti nelle acque di sorgente presentano comportamenti molto diversi al variare delle condizioni ambientali e dello stato di avanzamento del processo cinetico. Alcuni elementi, quali sodio, zolfo, azoto e cloro sono esclusivamente dovuti all'apporto dell'acqua meteorica e non subiscono variazioni di concentrazione nel percorso sotterraneo dell'acqua. Gli elementi come Mg e C sono poco sensibili alle condizioni ossidanti ma fortemente influenzati dal parametro globale $p\text{CO}_2$. La concentrazione di questi elementi è utile per definire il valore di $p\text{CO}_2$ che caratterizza il flusso sotterraneo nel caso in cui il sistema abbia raggiunto l'equilibrio stabile. Il comportamento del silicio, fra tutti gli elementi considerati, è quello più singolare essendo fortemente influenzato dallo stato di avanzamento del processo di alterazione della roccia ma praticamente insensibile alla combinazione di $p\text{CO}_2$ e $p\text{O}_2$ imposta. Se le fasi primarie e secondarie coinvolte negli scambi di silicio sono definite in modo accurato, la concentrazione di silicio può essere usata come indicatore dello stato di equilibrio (parziale o globale) a cui si trova il sistema in analisi.

8. Considerazioni conclusive

La presenza di cromo esavalente oltre i limiti normativi per la definizione del buono stato chimico dei corpi idrici sotterranei montani di Piacenza e Parma ha richiesto di verificare l'origine della presenza dell'elemento in tale contesto territoriale, al fine di definire se di origine naturale o se vi sono potenziali inquinamenti di origine antropica. E' stata effettuata una preliminare analisi cartografica per definire l'uso del suolo circostante le stazioni di monitoraggio con presenza di cromo esavalente e in generale all'interno dei corpi idrici sotterranei montani che cautelativamente sono stati classificati nel triennio 2010-2012 in stato chimico scarso per presenza del metallo. Tutti i corpi idrici interessati dal fenomeno hanno evidenziato che l'uso del suolo all'interno della porzione di territorio in esame e nell'area ad esso circostante è tale da ritenere che si possa escludere l'esistenza di fonti di contaminazione di tipo antropico, essendo l'uso prevalente quello boschivo, oppure aree con vegetazione arbustiva, rocce nude, falesie e affioramenti, e solo in percentuali residuali l'uso è a seminativo oppure a prati stabili. Le aree urbanizzate risultano estremamente limitate trattandosi di corpi idrici montani anche difficilmente accessibili per la ridotta presenza di infrastrutture viarie.

Considerando che l'origine del cromo nelle acque e nel suolo è legata all'alterazione di rocce contenenti cromo, come rocce ultramafiche e mafiche, è stata effettuata una ampia ricerca bibliografica per analizzare i potenziali effetti della presenza di affioramenti ofiolitici al fine di caratterizzare geochimicamente i processi di potenziale scambio tra acque e suolo/roccia.

Le ofioliti sono associazioni di rocce basiche e ultrabasiche la cui origine è legata alla formazione di crosta oceanica avvenuta in passate epoche geologiche e attualmente affioranti lungo fasce orogeniche di età paleozoica e meso-cenozoica. Il termine è stato utilizzato inizialmente da Brongniart nel 1813 in riferimento ad un gruppo di serpentiniti e diabasi delle Alpi. L'interesse per queste rocce aumentò a partire dai primi anni sessanta del novecento, con la scoperta che questa sequenza di rocce era simile a quella che si ritrova nei fondali oceanici in espansione. La presenza di queste associazioni rocciose è stata riscontrata in quasi tutte le catene montuose formatesi dalla collisione fra due placche, in particolare lungo le regioni circumpacifiche e mediterranee.

Le ofioliti risultano contenere cromo principalmente in spinelli (cromite, Mg-Al-cromite, Al-cromite) e, in misura minore, in cloriti, pirosseni e ossidi e idrossidi di Fe.

L'interazione di queste rocce con soluzioni acquose porta il cromo in soluzione che può presentarsi sia nella forma trivalente che in quella esavalente. La speciazione tra queste due forme è estremamente complessa in quanto, in sistemi reali, dipende da diversi fattori la cui influenza non è ancora pienamente nota. I fattori che sembrano essere riconosciuti come influenti sulla speciazione sono: potenziale redox, pH, particolato, sostanza organica, ossigeno disciolto e cinetiche di ossiduriduzione del cromo.

La cartografia geologica disponibile ha permesso di valutare quali complessi ofiolitici sono più presenti nel territorio piacentino e parmense. Le serpentiniti risultano le formazioni ofiolitiche più estese in affioramento appartenenti al Complesso di Monte

Ragola, presenti principalmente all'interno della provincia di Piacenza. Nell'ambito della provincia di Parma è significativa la presenza di affioramenti di serpentiniti attribuite al Complesso di Casanova. Alle serpentiniti seguono, in relazione alla presenza percentuale, le arenarie ofiolitiche, principalmente associate al Complesso di Casanova. Sono presenti in subordine basalti e gabbri. Assai limitata è la presenza in affioramento di oficalciti. Nell'ambito delle breccie, particolarmente significativa è la presenza delle argille a blocchi del Complesso di Casanova che affiora principalmente all'interno della provincia di Parma.

La sovrapposizione della cartografia geologica sui corpi idrici sotterranei montani ha permesso di effettuare una prima stima della presenza di rocce ofiolitiche per ciascun corpo idrico. Una significativa percentuale di territorio di corpo idrico occupata da litotipi ofiolitici riguarda i corpi idrici 6360ER (per il 57.53%), 6380ER (per il 47.11%), 6320ER (per il 44.55%), 6430ER (per il 33%). Percentuali di copertura sensibilmente inferiori riguardano i corpi idrici 6450ER (per il 7.28%), 6370ER (per il 5.35%), 6230ER (per il 2.38%), 6300ER (per l'1.4%). Gli altri corpi idrici presentano percentuali di copertura inferiori all'1%.

Le evidenze sperimentali trovano riscontro nella letteratura scientifica di settore riguardante la presenza di cromo esavalente in acque i cui percorsi di filtrazione si sviluppano all'interno di complessi ofiolitici. La possibilità che le concentrazioni di cromo esavalente riscontrate siano da attribuirsi a cause di tipo naturale appare supportata dall'assenza di sostanze riconducibili ad attività antropica (nitrati, fitofarmaci, organoalogenati).

Oltre alle evidenze riscontrate nel 2011 con il monitoraggio delle acque sotterranee, nel 2014 è stato possibile verificare la persistenza delle concentrazioni con valori molto simili tra le due stagioni e a distanza di anni, a confermare che si tratta di un processo persistente e presente su ampia scala. Oltre al monitoraggio regionale effettuato con le stesse modalità di quello effettuato nel 2011, questo studio ha permesso di analizzare le acque di sorgente alle singole adduzioni ai serbatoi, ovvero i singoli contributi al serbatoio derivante dalle singole sorgenti distribuite sul corpo idrico. Ciò ha permesso di evidenziare situazioni in cui è chiara la relazione tra presenza di cromo esavalente in falda e ofioliti affioranti. Ulteriori elaborazioni circa le facies idrochimiche delle acque hanno permesso di distinguere, sia all'interno del territorio della provincia di Piacenza che all'interno della provincia di Parma, la presenza di due gruppi di acque rispettivamente di tipo bicarbonato-magnesiache e bicarbonato-calciche. Nell'ambito della provincia di Piacenza sono riconducibili al gruppo delle acque bicarbonato-magnesiache le acque prelevate in corrispondenza delle stazioni PC-M01-00, PC-M03-00, PC-M05-00, PC-M06-00, PC-M13-00. Le acque prelevate in corrispondenza delle stazioni PC-M02-00, PC-M04-00, PC-M07-00, PC-M08-00, PC-M10-00, PC-M11-00, PC-M12-00, PC-M14-00, PC-M18-00, sono classificabili, in relazione alla metodologia applicata, come acque bicarbonato-calciche. Nell'ambito della provincia di Parma sono riconducibili al gruppo delle acque bicarbonato-magnesiache le acque prelevate in corrispondenza delle stazioni PR-M12-00 e PR-M13-00. Le acque prelevate in corrispondenza delle altre stazioni risultano di tipo bicarbonato-calciche.

In generale le acque bicarbonato-magnesiache risultano in questi contesti avere una possibile correlazione con processi di alterazione di rocce ultramafiche e/o serpentinitiche.

Per supportare la modellazione geochimica dell'interazione ofioliti e acque sono stati caratterizzati da un punto di vista mineralogico e petrografico diverse tipologie di serpentiniti, brecce serpentinitiche e arenarie ofiolitiche. Le serpentiniti risultano avere un contenuto di serpentino compreso tra il 93% e il 97% associato a percentuali del 2-3% di clorite e spinello (Al-Cr).

E' stato inoltre verificato il contenuto di cromo esavalente in alcuni corsi d'acqua superficiale dove sono risultate concentrazioni apprezzabili di cromo esavalente nel Lago Moo, e più elevate nel torrente Lardana, nel Rio degli Armanni e nel fosso degli Arelli in provincia di Piacenza. Ciò testimonia che l'interazione acque/roccia con trasporto di cromo esavalente è già attivo in alcuni corsi d'acqua superficiale che interagiscono in superficie con le rocce ofiolitiche e ricaricano o alimentano corpi idrici sotterranei. Ciò non risulta evidente durante il campionamento autunnale sul Taro e torrente Cogna in provincia di Parma.

La modellazione geochimica dei processi di rilascio di cromo (trivalente ed esavalente) dalla roccia alle acque ha permesso infine di ricostruire diverse cinetiche di alterazione delle rocce ofiolitiche. Le complesse condizioni ambientali che caratterizzano il flusso sotterraneo possono essere sintetizzate all'interno di due parametri globali (pO_2 e pCO_2) rappresentativi di un insieme di fenomeni concomitanti e la concentrazione di cromo risulta estremamente variabile nelle acque sorgive a seconda delle condizioni ossidanti che caratterizzano l'ambiente in cui avviene la percolazione delle acque meteoriche. In condizioni di acidità e ossidazione rappresentative delle porzioni superficiali dei circuiti idrologici sotterranei, la speciazione del cromo è fortemente spostata verso la forma esavalente. Esistono condizioni naturali per cui, a causa della sola interazione tra acqua meteorica e rocce ofiolitiche, è possibile osservare una speciazione chimica e una concentrazione di cromo delle acque sorgive analoghe a quelle registrate nelle province di Parma e Piacenza.

Riferimenti bibliografici

- Abbate E, Bortolotti V, Passerini P, Sagri M. Introduction to the geology of the Northern Apennines. *Sediment Geol.* 1970;4(3):207-49.
- Accornero M, Marini L, Lelli M. Prediction of the thermodynamic properties of metal–chromate aqueous complexes to high temperatures and pressures and implications for the speciation of hexavalent chromium in some natural waters. *Appl Geochem.* 2010;25(2):242-60.
- Adriano DC. Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioaccessibility and the risk of metal. Springs, New York; 2001.
- Anderson RA. Essentiality of chromium in humans. *Sci Total Environ.* 1989 10/1;86(1–2):75-81.
- Appelo CAJ, Postma D. *Geochemistry, groundwater and pollution.* CRC press; 2005.
- Arpa Emilia-Romagna & Regione Emilia-Romagna (2011): Schedatura e recupero informazioni pregresse delle stazioni di monitoraggio individuate nei corpi idrici sotterranei montani ai sensi della Direttiva 2000/60/CE. Report tecnico, Bologna.
- Arpa Emilia-Romagna & Regione Emilia-Romagna (2013): Report sullo stato delle acque sotterranee – Triennio 2010-2012. Report tecnico, Bologna. http://www.arpa.emr.it/dettaglio_documento.asp?id=5055&idlivello=112
- Ball JW, Izbicki J. Occurrence of hexavalent chromium in ground water in the western Mojave Desert, California. *Appl Geochem.* 2004;19(7):1123-35.
- Barnes I, Lamarche VC, Jr, Himmelberg G. Geochemical evidence of present-day serpentinization. *Science.* 1967 May 12;156(3776):830-2.
- Barnes I, O'neil J, Trescases J. Present day serpentinization in New Caledonia, Oman and Yugoslavia. *Geochim Cosmochim Acta.* 1978;42(1):144-5.
- Barnes I, O'neil JR. The relationship between fluids in some fresh alpine-type ultramafics and possible modern serpentinization, western United States. *Geological Society of America Bulletin.* 1969;80(10):1947-60.
- Becquer T, Quantin C, Sicot M, Boudot J. Chromium availability in ultramafic soils from New Caledonia. *Sci Total Environ.* 2003;301(1):251-61.
- Bertolo R, Bourotte C, Hirata R, Marcolan L, Sracek O. Geochemistry of natural chromium occurrence in a sandstone aquifer in Bauru Basin, São Paulo State, Brazil. *Appl Geochem.* 2011;26(8):1353-63.
- Bezzi A, Piccardo G. Studi petrografici sulle formazioni ofiolitiche della Liguria. Riflessioni sulla genesi dei complessi ofiolitici in ambiente appenninico e alpino. *Rendiconti della Soc. It. Mineral. Petrol.* 1970;26:1-42.
- Bini C, Coradossi N, Vaselli O, Pancani M, Angelone M. Weathering and soil mineral evolution from mafic rocks in temperate climate, central Italy. *Transactions 14th International Congress of Soil Science, Kyoto, Japan, August 1990, Volume VII.;* 1990.
- Bland W, Rolls D. *Weathering: an introduction to the scientific principles.* Arnold, Hodder Headline, PLC; 1998.
- Boschetti T, Toscani L. Springs and streams of the Taro–Ceno Valleys (Northern Apennine, Italy): reaction path modeling of waters interacting with serpentinized ultramafic rocks. *Chem Geol.* 2008;257(1):76-91.

- Bruni J, Canepa M, Chiodini G, Cioni R, Cipolli F, Longinelli A, et al. Irreversible water–rock mass transfer accompanying the generation of the neutral, Mg–HCO₃ and high-pH, Ca–OH spring waters of the Genova province, Italy. *Appl Geochem*. 2002;17(4):455-74.
- Caillaud J, Proust D, Philippe S, Fontaine C, Fialin M. Trace metals distribution from a serpentinite weathering at the scales of the weathering profile and its related weathering microsystems and clay minerals. *Geoderma*. 2009;149(3):199-208.
- Campanella L. Problems of speciation of elements in natural waters: the case of chromium and selenium. *Chemical Analysis-New York-Interscience Then John Wiley-*. 1996:419-44.
- Censi P, Tamburo E, Speziale S, Zuddas P, Randazzo L, Punturo R, et al. Yttrium and lanthanides in human lung fluids, probing the exposure to atmospheric fallout. *J Hazard Mater*. 2011;186(2):1103-10.
- Cerrina Feroni A, Ottria G, Vescovi P. Note illustrative della carta geologica d'Italia alla scala 1:50.000. Foglio 216 Borgo Val di Taro. Servizio Geologico d'Italia – Regione Emilia Romagna; 2002.
- Decandia FA, Elter P. La zona ofiolitifera del Bracco nel settore compreso fra Levanto e la Val Graveglia (Appennino Ligure). *Mem. Soc. Geol. It.* 1972; 11: 503-530.
- Decandia FA, Elter P. Riflessioni sul problema delle ofioliti nell'Appennino settentrionale (Nota preliminare). *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., Mem., ser. A.* 1969;76: 1-9.
- Delany J, Lundeen S. The LLNL thermochemical database. Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-21658; 1990.
- Di Dio G, Lasagna S, Martini A, Zanzucchi G. Note illustrative della carta geologica d'Italia alla scala 1:50.000. Foglio 199 Parma Sud. Servizio Geologico d'Italia – Regione Emilia Romagna; 2002.
- Dinelli E, Lombini A, Simoni A, Ferrari C. Heavy metals in serpentinite soils of selected outcrops of Piacenza and Parma provinces (Northern Apennines, Italy). *Mineralogica et Petrographica Acta*. 1997;40:241-55.
- Directive 2000/60/EC - Water Framework Directive (WFD). Directive of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy, OJ L327, 22 Dec 2000, pp 1-73.
- Directive 2006/118/EC, GroundWater Daughter Directive (GWDD). Directive of the European Parliament and of the Council of 12 December 2006 on the protection of groundwater against pollution and deterioration, OJ L372, 27 Dec 2006, pp 19-31.
- Economou-Eliopoulos M, Megremi I, Vasilatos C. Factors controlling the heterogeneous distribution of Cr (VI) in soil, plants and groundwater: evidence from the Assopos basin, Greece. *Chemie der Erde-Geochemistry*. 2011;71(1):39-52.
- Elter P, Lasagna S, Marroni M, Pandolfi L, Vescovi P, Zanzucchi G. Note illustrative della carta geologica d'Italia alla scala 1:50.000. Foglio 215 Bedonia. Servizio Geologico d'Italia – Regione Emilia Romagna; 2005.
- Elter P. Introduzione alla geologia dell'Appennino ligure-emiliano. In: *Guide Geologiche Regionali: Appennino Ligure-Emiliano*. BE-MA Ed., Segrate; 1994:17-24
- Elter P. La zona ofiolitifera del Bracco nel quadro dell'Appennino settentrionale. *Congr. Soc. Geol. Ital., 66th, Pisa-Sestri Levante; 1972*

- Fantoni D, Brozzo G, Canepa M, Cipolli F, Marini L, Ottonello G, et al. Natural hexavalent chromium in groundwaters interacting with ophiolitic rocks. *Environ Geol.* 2002;42(8):871-82.
- Fauer G. *Principles and Applications of Inorganic Geochemistry.* MavMillan, New York; 1991.
- Garnier J, Quantin C, Martins E, Becquer T. Solid speciation and availability of chromium in ultramafic soils from Niquelândia, Brazil. *J Geochem Explor.* 2006;88(1):206-9.
- Garrels RM, Mackenzie FT. Origin of the chemical compositions of some springs and lakes. In: *Equilibrium concepts in natural water systems. Advances in Chemistry Series;* 1967: 222-42.
- Gasser UG, Juchler SJ, Sticher H, Hobson WA. The fate of chromium and nickel in subalpine soils derived from serpentinite. *Can J Soil Sci.* 1995;75(2):187-95.
- Gonzalez AR, Ndung'u K, Flegal A. Natural occurrence of hexavalent chromium in the Aromas Red Sands Aquifer, California. *Environ Sci Technol.* 2005;39(15):5505-11.
- Gough LP. Biogeochemistry of a highly serpentinitized, chromite-rich ultramafic area, Tehama County, California. *California US GeolSurv Bull.* 1989; 1901:1–24.
- Helgeson HC, Brown TH, Nigrini A, Jones TA. Calculation of mass transfer in geochemical processes involving aqueous solutions. *Geochim Cosmochim Acta.* 1970;34(5):569-92.
- Helgeson HC, Garrels RM, MacKenzie FT. Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions—II. Applications. *Geochim Cosmochim Acta.* 1969;33(4):455-81.
- Helgeson HC. Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions—I. Thermodynamic relations. *Geochim Cosmochim Acta.* 1968;32(8):853-77.
- Kotaś J, Stasicka Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental pollution.* 2000;107(3):263-83.
- Krauskopf KB, Bird DK. *Introduction to geochemistry.* McGraw-Hill New York; 1967.
- Langone A, Baneschi I, Boschi C, Dini A, Guidi M, Cavallo A. Serpentinite-water interaction and chromium (VI) release in spring waters: examples from tuscan ophiolites. *Ofioliti.* 2013;38(1):41-57.
- Lelli M, Grassi S, Amadori M, Franceschini F. Natural Cr (VI) contamination of groundwater in the Cecina coastal area and its inner sectors (Tuscany, Italy). *Environmental Earth Sciences.* 2014;71(9):3907-19.
- Margiotta S, Mongelli G, Summa V, Paternoster M, Fiore S. Trace element distribution and Cr (VI) speciation in Ca-HCO₃ and Mg-HCO₃ spring waters from the northern sector of the Pollino massif, southern Italy. *J Geochem Explor.* 2012;115:1-12.
- Marini L. Reaction Path Modeling: Theoretical Aspects and Applications. In: *Medical Geochemistry.* Springer; 2013: 47-66.
- Motzer WE, Engineers T. Chemistry, geochemistry, and geology of chromium and chromium compounds. *Chromium (VI) Handbook.* 2004:23-88.
- Oze C, Bird DK, Fendorf S. Genesis of hexavalent chromium from natural sources in soil and groundwater. *Proc Natl Acad Sci U S A.* 2007 Apr 17;104(16):6544-9.

- Oze C, Fendorf S, Bird DK, Coleman RG. Chromium geochemistry in serpentinized ultramafic rocks and serpentine soils from the Franciscan complex of California. *Am J Sci*. 2004;304(1):67-101.
- Panettiere P, Cortecchi G, Dinelli E, Bencini A, Guidi M. Chemistry and sulfur isotopic composition of precipitation at Bologna, Italy. *Appl Geochem*. 2000;15(10):1455-67.
- Parkhurst DL, Appelo C. User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations; 1999.
- Piper AM. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water- analyses. *Eos, Transactions American Geophysical Union*. 1944;25(6):914-28.
- Rajapaksha AU, Vithanage M, Ok YS, Oze C. Cr (VI) Formation related to Cr (III)-muscovite and birnessite interactions in ultramafic environments. *Environ Sci Technol*. 2013;47(17):9722-9.
- Regione Emilia-Romagna. Delibera di Giunta n. 350 del 8/02/2010, Approvazione delle attività della Regione Emilia-Romagna riguardanti l'implementazione della Direttiva 2000/60/CE ai fini della redazione ed adozione dei Piani di Gestione dei Distretti idrografici Padano, Appennino settentrionale e Appennino centrale; 2010 <http://ambiente.regione.emilia-romagna.it/acque/temi/piani%20di%20gestione>.
- Repubblica Italiana (2001): Decreto Legislativo 2 febbraio 2001, n. 31 "Attuazione della direttiva 98/83/CE relativa alla qualità delle acque destinate al consumo umano". *Gazzetta Ufficiale* n.52 del 3-3-2001 - Suppl. Ordinario n. 41.
- Repubblica Italiana (2006): Decreto Legislativo 13 aprile 2006, n. 152. Disposizioni in materia ambientale. *Gazzetta Ufficiale* n. 88 del 14 aprile 2006. Supplemento Ordinario n. 96.
- Repubblica Italiana (2009): Decreto Legislativo 16 marzo 2009, n. 30. Attuazione della direttiva 2006/118/CE, relativa alla protezione delle acque sotterranee dall'inquinamento e dal deterioramento. Suppl. Ord. alla G.U. n. 79 del 4 aprile 2009, Roma. Nel seguito si riporta un elenco selezionato di lavori scientifici e tecnici rilevanti per il tema trattato.
- Robles-Camacho J, Armienta M. Natural chromium contamination of groundwater at Leon Valley, Mexico. *J Geochem Explor*. 2000;68(3):167-81.
- Salem FY, Parkerton TF, Lewis RV, Huang JH, Dickson KL. Kinetics of chromium transformations in the environment. *Sci Total Environ*. 1989;86(1):25-41.
- Seigneur C, Constantinou E. Chemical kinetic mechanism for atmospheric chromium. *Environ Sci Technol*. 1995;29(1):222-31.
- Taunton AE, Gunter ME, Druschel GK, Wood SA. Geochemistry in the lung: Reaction-path modeling and experimental examination of rock-forming minerals under physiologic conditions. *Am Mineral*. 2010;95(11):1624.
- Venturelli G, Contini S, Bonazzi A. Weathering of ultramafic rocks and element mobility at Mt. Prinzera, Northern Apennines, Italy. *Mineralogical Magazine*. 1997;61(6):765-78.
- Vescovi P. Note illustrative della carta geologica d'Italia alla scala 1:50.000. Foglio 216 Borgo Val di Taro. Servizio Geologico d'Italia – Regione Emilia Romagna; 2002.
- Wood SA, Taunton AE, Normand C, Gunter ME. Mineral-fluid interaction in the lungs: insights from reaction-path modeling. *Inhal Toxicol*. 2006;18(12):975-84.

Allegato Cartografico