

Dipartimento di Scienze della Terra e Geologico-Ambientali

DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE DELLA TERRA

XXIV° CICLO

Coordinatore: Prof. Roberto Barbieri

Tesi di Dottorato

Settore concorsuale: 04/A1 – Geochimica, mineralogia, petrologia, vulcanologia, georisorse ed applicazioni

> Settore scientifico-disciplinare: GEO/08 – Geochimica e vulcanologia

"Dinamica dell'intrusione salina nella costa ravennate: aspetti idrogeochimici ed evoluzione attesa"

Presentata da:

Dott. Umberto Resmi

Relatore:

Prof. Bruno Capaccioni

A.A. 2011/2012

INDICE

1.	INTRODUZIONE		
2.	IL PROBLEMA GENERALE DELLA SALINIZZAZIONE DEGLI ACQUIFER	KI C	
	2.1. Principio fisico della salinizzazione degli acquiferi costieri: legge di Ghijben-Herzberg	7	
3.	AREA DI STUDIO1	0	
	3.1. Inquadramento geologico-stratigrafico	2	
	3.2. Evoluzione della linea costiera in tempi recenti1	5	
	3.3. Fenomeni di subsidenza1	6	
	3.4. Il sistema delle idrovore	9	
	3.5. Studi precedenti nell'area di studio	0	
4.	LA CEC (Cation Exchange Capacity): DEFINIZIONI E METODICHE I	DI	
	VALUTAZIONE	22	
	4.1. Processo di adsorbimento cationico	2	
	4.2. Fattori che influenzano il CEC	2	
	4.3. Range di variazione del CEC	3	
	4.4. Metodiche di valutazione del CEC	:4	
	4.4.1. Estrazione con Acetato di Ammonio (CH ₃ COONH ₄)2	:5	
	4.4.2. Estrazione con Cloruro di Bario (BaCl ₂)2	5	
	4.4.3. Estrazione con Argento-Tiourea (AgTU)2	5	
	4.5. Analisi comparativa delle metodiche e discussione dei risultati	6	
5.	CARATTERIZZAZIONE IDROGEOCHIMICA DELL'ACQUA DI FALDA	E	
	TENDENZA DEL PROCESSO DI SALINIZZAZIONE/ADDOLCIMENTO3	3	
	5.1. Analisi preliminare nell'area di studio dei punti di campionamento	3	
	5.2. Campionamento	64	
	5.3. Analisi chimica delle acque	1	
	5.3.1. Spettrofotometria in assorbimento atomico4	1	

5.3.2.	Cromatografia ionica42					
5.3.3.	Titolazione Acidimetrica					
5.4. Modelli geochimici indicativi della tendenza del processo di salinizzazione/addolcimento						
5.4.1.	Bilancio di massa dei cationi Na ⁺ e Ca ²⁺ nei termini di mixing43					
5.4.2.	BEX index: Indice Cationico di Base46					
5.4.3.	Calcolo della composizione del complesso di scambio in equilibrio con l'acqua di					
	falda					

6.1. Caratterizzazione idrochimica delle acque	53				
6.2. Soggiacenza della falda e conducibilità elettrica					
6.3. Andamento delle precipitazioni	57				
6.3.1. Transetto MR	60				
6.3.2. Transetto PC	70				
6.3.3. Transetto RE	79				
6.3.4. Transetto PD	90				
6.3.5. Transetto LC	103				
6.4. Analisi areale dei dati e mappe di distribuzione	115				
6.4.1. Analisi delle isofreatiche	119				
6.4.2. Analisi vettori di flusso					
6.4.3. Analisi INDICE BEX					
CONCLUSIONI					

8.	BIBLIOGRAFIA1	37	,

7.

1. INTRODUZIONE

Il presente lavoro di dottorato di ricerca si inserisce nell'ambito del progetto "Coastal Salt Water Intrusion" (C.S.I.), progetto nato da una convenzione di ricerca ENI, Comune di Ravenna e Università di Bologna, quest'ultima rappresentata da I.G.R.G.-C.I.R.S.A. (Gruppo Integrato di Ricerca per le Geoscienze-Centro Interdipartimentale di Ricerca per le Scienze Ambientali). Tale progetto si propone di indagare "l'Intrusione salina nella costa ravennate con i conseguenti impatti territoriali-ambientali, connessi al previsto innalzamento del livello marino per cause climatiche e di subsidenza".

Il necessario approccio multidisciplinare del progetto intende perseguire i seguenti obiettivi:

- definizione delle metodologie migliori per la misura ed il monitoraggio del fenomeno dell'intrusione salina nell'acquifero freatico superficiale.
- valutazione della dinamica attuale dei processi di salinizzazione/addolcimento nel freatico costiero della Provincia di Ravenna Database, Cartografia e Geofisica.
- definizione dei livelli di salinità critica (suolo e acqua) per le colture, la zootecnia, la vegetazione e la fauna d'interesse (thresholds levels).
- definizione degli scenari futuri di evoluzione della salinizzazione e valutazione delle possibili contromisure.
- definizione delle linee guida per la gestione delle acque in modo da impedire o contenere il fenomeno di salinizzazione delle acque freatiche e superficiali.

Complessivamente il progetto C.S.I. risulta strutturato in otto fasi principali:

- Reperimento e integrazione dati di studi pregressi, formulazione delle ipotesi concettuali da verificare, definizione delle strategie migliori per la misura, il monitoraggio e l'esecuzione delle campagne geofisiche.
- 2. Monitoraggio e caratterizzazione dell'acquifero.
- 3. Modellistica analitica e numerica 2D dell'intrusione salina e suo sviluppo in un determinato scenario climatico a livello di tutta la costa ravennate.
- 4. Modellistica numerica 3D dell'intrusione salina e del suo sviluppo in un determinato scenario climatico in due zone di dettaglio.
- 5. Effetti della salinizzazione dell'acqua sulla vegetazione e sulla fauna.
- 6. Effetti della salinizzazione dell'acqua sul suolo.
- 7. Sviluppo delle linee guida per la gestione del problema e di eventuali strumenti di supporto.

Nell'ambito di questa scansione, il presente lavoro di dottorato si sviluppa all'interno della fase 2 e più precisamente nella *"caratterizzazione idrogeochimica delle acque di falda e superficiali, con una campagna di misure e successive analisi di laboratorio e la realizzazione di un modello geochimico generale sui processi di salinizzazione o desalinizzazione in atto nella falda".*

Gli obiettivi che ci si propongono includono l'elaborazione di:

- 1. Una valutazione delle metodiche di analisi della CEC (Cation Exchange Capacity);
- 2. La caratterizzazione dei processi di mixing e scambio ionico con la matrice solida dell'acquifero, lungo transetti trasversali alla linea di costa mediante:
 - o campionamento dell'acqua di falda al tetto della tavola d'acqua ;
 - o analisi dei cationi ed anioni fondamentali;
 - o determinazione della CEC sulla matrice solida dell'acquifero;
 - o modellizzazione mixing/scambio ionico;
 - modellizzazione della composizione teorica della frazione scambiabile in funzione della composizione dell'acqua all'equilibrio;
 - interpolazione geostatistica dei dati raccolti e costruzione di mappe geochimiche (curve di iso-concentrazione).

2. IL PROBLEMA GENERALE DELLA SALINIZZAZIONE DEGLI ACQUIFERI COSTIERI

La salinizzazione o intrusione salina – intesa come il processo attraverso il quale le acque marine attuali invadono il sottosuolo nelle fasce costiere (De Breuck, 1991), portando un incremento progressivo nello spazio e nel tempo del contenuto di sali disciolti, soprattutto cloro e sodio delle acque di falda nelle zone costiere - è un fenomeno ormai riconosciuto come un serio problema prima di tutto dal punto di vista ambientale, ma anche per i suoi risvolti economici e sociali. Esso interessa molte aree geografiche in Europa (Scheidleger et al., 2004) ed in particolar modo in Italia dove sono state prodotte numerose note scientifiche (Barrocu et al., 2001; Cau et al., 2002; Pranzino, 2002; Barrocu, 2003; Scheidleger et al., 2004; Capaccioni et al., 2005; De Luca et al., 2008; Ulazzi et al., 2008).

Il problema è grave non solo perché rende inutilizzabile l'acqua di falda per usi potabili, salvo ricorrere a costosi impianti di desalinizzazione, ma anche perché l'acqua salata pone seri problemi all'agricoltura, dovendosi talvolta abbandonare colture remunerative ma scarsamente resistenti alla salinità, per altre meno remunerative ma più resistenti ad essa (Antonellini, 2010).

L'uso di acqua salata per l'irrigazione peggiora infatti gravemente i suoli, arrivando, in condizioni estreme, a creare crostoni salati che impediscono completamente la germinazione dei semi. La salinizzazione determina infine problemi di tipo ecologico ed ambientale a causa del degrado indotto nelle pinete, laddove presenti. Queste ultime svolgevano un duplice ruolo: difesa delle aree agricole dell'entroterra dall'effetto dello spray marino e coltivazione del pinolo da parte delle diverse comunità monastiche presenti nella zona (Gambetti, 1994).

La piantumazione delle pinete costiere sui cordoni di paleodune risale al XV secolo (Scossiroli, 1974) e poiché tali aree sono situate in posizione elevata rispetto al territorio adiacente, risulta loro garantita una zona drenata e areata per lo sviluppo dell'apparato radicale (Veggiani, 1974).

L'acquifero costiero rappresenta, nelle zone prossime ai litorali, l'area equivalente al di sotto della superficie dove vengono a contatto le acque continentali e le acque marine (Post, 2005).

L'area della costa ravennate, in particolare, vede la presenza di un acquifero costiero all'interno dei depositi sabbiosi. In essa coesistono zone a vocazione agricola, insediamenti abitativi, aree boschive, stabilimenti balneari, cave e zone umide, che la valorizzano sotto gli aspetti ambientale, economico e sociale.

6

La causa prima della salinizzazione delle falde costiere è l'intrusione e la diffusione di acqua marina all'interno dei corpi di acqua dolce, fenomeno questo in parte legato alle dinamiche naturali (variazioni del livello marino o a variabili gradi di ricarica degli acquiferi), in parte di origine antropica, per esempio a seguito di eccessivi emungimenti della falda in prossimità del mare. In questo caso il processo dell'intrusione delle acque marine è regolato dal principio di Ghijben-Herzberg (Badon-Ghijben, 1988; Herzberg, 1901), descritto in dettaglio nel paragrafo 2.1.

Va ricordato tuttavia che l'intrusione d'acqua marina non è l'unica causa possibile di salinizzazione delle falde; altri fenomeni concorrono allo stesso risultato, confondendo spesso i loro effetti con l'intrusione stessa. Gli studi più recenti dimostrano che, particolarmente nell'area mediterranea, una buona parte della presunta intrusione marina è in realtà il risultato di processi diversi ed in particolare:

- drenaggio e mescolamento con acque ad elevata salinità, connate o fossili, intrappolate nei sedimenti;
- progressiva mineralizzazione indotta da prolungata interazione acqua/roccia/sedimento delle acque "profonde" presenti nel sottosuolo;
- processi evaporativi con conseguente concentrazione di sali disciolti;
- apporto di acque termali "mature";
- lisciviazione di rocce costituite da minerali ad elevata solubilità (evaporiti);
- abbassamento delle falde freatiche

Solo studi di dettaglio sul chimismo delle acque sotterranee, corredati eventualmente con analisi isotopiche, possono condurre a distinguere le diverse cause e a valutare il peso di ciascuna di esse, nel caso in cui concorrano più fenomeni.

Tra questi il fenomeno dell'ingressione di acqua marina, per sua natura, interessa esclusivamente le acque naturali presenti in prossimità delle coste. Esso può avvenire sia in superficie – attraverso l'infiltrazione dalle foci dei fiumi, da fossi e canali non impermeabilizzati in comunicazione col mare – che in profondità (fenomeno di intrusione salina dal mare).

2.1 Principio fisico della salinizzazione degli acquiferi costieri: legge di Ghijben-Herzberg

L'equilibrio fra acque dolci e marine è prevalentemente regolato dal contrasto di densità fra l'acqua dolce (poco più di 1g/cm³) e quella marina (in media 1,025 g/cm³). Questa differenza fa sì che, in prossimità delle coste ed in condizioni non antropizzate, l'acqua dolce di falda galleggi sull'acqua salata più densa sottostante (fig.2.1).



Fig. 2.1 – La legge di Ghijben-Herzberg prevede la sovrapposizione dell'acqua dolce (meno densa) all'acqua marina (più densa) negli acquiferi costieri. La profondità dell'interfaccia tra i due corpi (Zw) è funzione dell'elevazione rispetto al livello marino della superficie freatica (h)

Per gli acquiferi non confinati vale la relazione matematica:

$$\mathbf{z}_{(\mathbf{x},\mathbf{y})} = \frac{\mathbf{\rho}_{\mathbf{w}}}{\mathbf{\rho}_{\mathbf{s}} - \mathbf{\rho}_{\mathbf{w}}} \mathbf{h}_{(\mathbf{x},\mathbf{y})} \qquad (2.1)$$

dove:

 ρ_w = densità acqua dolce

 ρ_s = densità acqua marina

z = profondità interfaccia acqua dolce/acqua salata

h = elevazione superficie freatica s.l.m.

Applicando la relazione 2.1 ed assumendo $\rho_w = 1,000 \text{ g/cm}^3$, $\rho_s = 1,035 \text{ g/cm}^3$ (densità acqua marina Mare Adriatico), si ricava che per una variazione unitaria della superficie freatica si ha una variazione pari a circa 30 volte della posizione dell'interfaccia acqua dolce/acqua salata.

$$z_{(x,y)} = \frac{1,000 \text{ g/cm}^3}{1,035 \text{ g/cm}^3 - 1,000 \text{ g/cm}^3} * 1 \approx 29$$

Ciò significa che per una variazione minima della superficie freatica rispetto al livello del mare, ad es. di 0,1 m, si avrà una risalita dell'interfaccia acqua dolce/acqua salata di circa 3 m, provocando un'intrusione di acqua marina in tutto l'acquifero costiero.

Combinando la legge di Ghijben-Herzberg con l'equazione di Dupuit (1863) si ottiene una relazione che presenta gli effetti della conduttività idraulica (K) sulla profondità dell'interfaccia acqua dolce/acqua salata (Z_w) in condizioni idrodinamiche. Per alti valori di conduttività idraulica la profondità dell'interfaccia diminuisce, mentre per valori bassi è più profonda:

$$Z_w = ((2q * x * G)/K)^{\frac{1}{2}}$$
 (2.2)

Dove:

q = ricarica dell'acquifero x = distanza tra il punto dato e il mare G = ------

$$ho_{
m s}$$
 - $ho_{
m w}$

Poichè la conduttività idraulica dipende dalla litologia dell'acquifero, le variazioni litostratigrafiche condizionano la distribuzione della salinità nell'acquifero non confinato (Harris, 1967; Fetter, 1972; Simmons, 1986; Collins and Easley, 1999; Anderson et al., 2000; Schneider and Kruse, 2005; Antonellini et al., 2008).

Occorre inoltre tenere presente che nelle aree pianeggianti e scarsamente rilevate rispetto al livello del mare, nelle quali la superficie freatica viene variata artificialmente, si forma una lente di acqua dolce al top dell'acquifero, nella zona compresa tra due canali di drenaggio (fig. 2.2), che può presentare variazioni stagionali significative. Per la presenza dei canali di drenaggio, le acque saline poste al fondo dell'acquifero vengono richiamate in superficie (Schot et al., 2004).



Fig. 2.2 – Schema di risalita di acque saline dal fondo dell'acquifero nelle adiacenze dei canali

3. Area di studio

L'area oggetto di studio si colloca nella parte settentrionale del territorio italiano, al margine orientale della Pianura Padana, nella fascia litoranea ed immediatamente retro costiera della provincia di Ravenna (fig. 3.0). Essa è compresa tra la foce del fiume Lamone a Nord e la foce del fiume Bevano a Sud, distanti circa 23 km l'una dall'altra, e si spinge verso l'entroterra per una distanza di circa 5 km. La fascia costiera che contiene l'acquifero oggetto della ricerca presenta diversità di caratteristiche naturali e antropiche, tra cui:

- 1. una storia geologica olocenica molto articolata;
- 2. aree di elevato valore naturalistico quali i cordoni pinetali, riserve, laghi, zone umide e territori sottoposti a vincoli ambientali (Zone Ramsar, Parco del Delta del Po);
- una topografia del terreno con elevazione sul livello del mare assai modesta e talvolta con estese aree al di sotto di esso;
- 4. una subsidenza generalizzata del territorio (vedi par. 3.3);
- 5. una notevole pressione antropica che si esplica con insediamenti abitativi, industriali, agricoli e balneari che incidono significativamente sullo sviluppo del territorio.

Specificatamente nell'area si individuano almeno quattro ambienti geomorfologici:

- 1. ambiente di spiaggia attuale, comprensivo di spiaggia sommersa, spiaggia emersa, dune relitte, ampio complessivamente circa 1 km, a cui si appoggiano tutte le strutture artificiali;
- 2. ambiente di accrescimento deltizio medioevale-rinascimentale dei fiumi Po ed appenninici, comprendente anche le facies micro lagunari (pialasse) instauratesi tra tali apparati;
- ambiente dei cordoni di accrescimento costiero tardo e post-antico (piana a chenier, larga circa 3 km);
- 4. ambiente delle paludi dulcicole post-antiche con sovrapposizione di dossi fluviali di piccole dimensioni relativi ai corsi d'acqua appenninici.

L'ultimo evento morfogenetico che ha avuto una consistente ricaduta sedimentologico-ambientale nella zona di studio, è stata la rotta del Lamone alle Ammonite nel 1839, gestita in cassa di colmata, con la definizione del nuovo alveo fluviale solo nella prima metà degli anni sessanta del XX secolo (foce attuale).

Tutti i quattro ambienti sopra elencati sono oggi destinati prevalentemente ad un uso agricolo (salvo la fascia urbanizzata costiera a vocazione turistico-residenziale), reso possibile da una gestione idraulico-agraria basata su una rete secondaria di canali artificiali, collegata ad impianti idrovori gestiti dal Consorzio di Bonifica della Romagna Centrale.



Fig. 3.0 – Localizzazione dell'area di studio (da Google Earth)

3.1 Inquadramento geologico-stratigrafico

Nell'ultimo decennio si è resa disponibile una notevole quantità di contributi geologici per l'area in esame, a cominciare dal primo foglio edito della serie CARG 1:50.000 – 223 Ravenna e l'antistante Carta Geologica dei Mari Italiani – scala 1:200.000 (foglio 33 – Ravenna), grazie ai quali è stata definita la geometria tridimensionale dei corpi stratigrafici ed i loro reciproci rapporti spaziali. La stratigrafia della porzione più superficiale della fascia costiera padana (fig. 3.1) che va dal piano di campagna sino a circa 150 m di profondità racchiude i due più recenti cicli trasgressivo-regressivi pleistocenico ed olocenico.



Fig. 3.1 – Stratigrafia dei primi 150 m del sottosuolo della pianura padana sud-orientale. I due cicli trasgressivi più recenti (ultimi 125.000 anni) sono testimoniati dall'alternanza ripetitiva di facies continentali, transizionali e marine (da Amorosi et al., 2004)

Tali cicli sono peraltro correlabili con la curva gladio-eustatica riportata in fig. 3.2 i cui principali cicli deposizionali (cicli di 4° ordine – fig. 3.2) sono stati riconosciuti ed interpretati da Amorosi et al (1999) e corrispondono a:

- ➢ Fase regressiva (FRST)
- Fase di stazionamento basso (LST)
- Fase trasgressiva (TST)
- Fase di stazionamento alto (HST)



Fig 3.2 - Stratigrafia sequenziale della pianura padana sud orientale (modificato da Amorosi et al.). I principali cicli glacio-eustatici sono messi in relazione con le sequenze di 4° ordine ed evidenziati dalle date in grassetto, mentre le oscillazioni minori della curva eustatica sono correlabili con le sequenze di 5° ordine.

La fase regressiva (FRST) è appunto iniziata circa 125 ka BP ed è terminata circa 30 ka BP con un abbassamento del livello marino di circa 120 m; ciò ha fatto regredire la linea di costa verso S-E di circa 250 km nel periodo indicato.

Nella fase successiva, tra i 30 e i 16 ka BP (LST), tutta l'area nord adriatica divenne una grande area alluvionale con valli ampie e poco profonde, nelle quali la sedimentazione fluviale iniziò solo tra 18 e 16 ka BP.

Durante la fase trasgressiva (TST), tra 16 e 5,5 ka BP (Pleistocene tardiglaciale – Olocene inferiore) il livello marino subì un repentino innalzamento e il sistema costiero barriera-laguna migrò progressivamente verso l'entroterra, raggiungendo il massimo dell'ingressione nel Flandriano, 5,5 ka BP (Corregiari et al.,1996), con una linea di costa ubicata 20-30 km all'interno rispetto alla posizione attuale. La sedimentazione che si è avuta in questo periodo consiste in pelite organica in facies palustre e/o lagunare (rappresentata in verde in fig. 3.3). Tale facies è stata interpretata da

molti autori come corrispondente allo stadio iniziale del moderno delta del Po (Amorosi et al., 1999; Bondesan et al., 1995a; Rizzini, 1974).



Fig. 3.3 – Sequenza trasgressivo-regressiva suddivisa in 8 cicli minori in una sezione della pianura padana sud orientale (da Amorosi et al., 2005)

L'ultima fase, cioè quella di stazionamento alto (HST), corrisponde ad una forte progradazione del delta del Po, alimentata da un maggior apporto di sedimenti fluviali e ad un aumento dell'erosione, combinati con la subsidenza ma soprattutto con la quasi stabilizzazione del livello marino.

La trasgressione indotta dall'eustatismo post-glaciale ha condizionato la distribuzione delle facies marine, costiere, transizionali e continentali in senso stretto, tipica della evoluzione del "system-tract" (Amorosi et al., 1999).

Nonostante la massima ingressione marina si sia verificata 5,5 ka BP, la superficie di erosione trasgressiva si è impostata sui terreni della vecchia pianura di età glaciale würmiana a partire da circa 7,5 ka BP (Amorosi et al., 1999; Amorosi et al., 2008).

E' quindi con la diminuzione della velocità di risalita eustatica che inizia a prevalere nuovamente l'azione deposizionale della rete fluviale olocenica del Po e degli affluenti appenninici dando origine alla porzione superiore del cuneo sedimentario olocenico, con innesco di una forte progradazione della linea di costa di circa 15 km (regressione deposizionale) in accordo con l'ipotesi di un modello evolutivo ben consolidato (Zaitlin et al., 1994). Lo spessore complessivo dei

depositi della successione trasgressiva olocenica si aggira nell'area oggetto del presente studio attorno ai 25-28m.

Stratigraficamente, dal basso verso l'alto, si succedono sabbie di barriera trasgressiva, fanghi di prodelta ed infine sabbie di cordone litorale fino alla superficie topografica attuale. In particolare, presso la superficie si possono dettagliare ulteriormente le facies locali di cordone dunoso, spiaggia, depressioni interdunali, canali e bacini lagunari (attuali pialasse), piane inondabili retrocostiere, alvei fluviali, cordoni di accrezione deltizia.

Tutti questi sottoambienti sedimentari sono ben individuabili dalle foto aeree e nelle grandi linee risultano già cartografati dal punto di vista geomorfologico (Castiglioni, Bondesan, 1997- Foglio 3).

3.2 Evoluzione della linea costiera in tempi recenti

In tempi storici (circa 400 anni) si è avuta un'evoluzione della linea costiera documentata in letteratura (Ciabatti, 1968) che ha portato cambiamenti radicali, trasformando ambienti sedimentari lagunari salmastri in ambienti continentali. Nella fig. 3.4 è riportata la posizione assunta dalla linea di costa a partire dal 1682 sino al 1999. Essa è avanzata anche di 5 km nelle aree in cui il fenomeno si è manifestato con la maggiore intensità, come ad esempio quella in corrispondenza della Pineta di Classe. Una delle cause che ha permesso l'emersione di molte aree costiere ed in particolare in quella del delta del Po, è da imputare sicuramente alle opera di bonifica per permettere l'uso del suolo per le coltivazioni (Stefani & Vincenti, 2005). Un altro fattore rilevante è stato la canalizzazione delle aste fluviali, al fine di proteggere il territorio dalle inondazioni e recuperare terreno agricolo. Attualmente, la quasi totalità delle spiagge lungo la costa adriatica è in fase erosiva (Bondesan et al., 1995b).



Fig. 3.4 – Evoluzione della linea di costa nell'area della costa ravennate, definita dalla cartografia storica (Master Plan, 2005)

3.3 Fenomeni di subsidenza

Sul delicato e complesso sistema ambientale dell'area ravennate si sono manifestati importanti fenomeni di subsidenza sia di origine naturale che antropica (Baù et al.,2000; Teatini et al., 2006). Nell'area interessata da questo studio essa è legata a cause tettoniche profonde e ad una differenziale compattazione dei sedimenti plio-quaternari (Selli & Ciabatti, 1977; Venturini, 1966; Amorosi et al., 2002).

Il Quaternario ha fatto registrare valori di subsidenza compresi tra 0,6 e 1,0 mm/anno (Lambeck et al., 2004; Bitelli et al., 2000), tendenza che è aumentata nell'Olocene sino a 1,0 - 2,0 mm/anno, a causa della progressiva compattazione dei sedimenti alluvionali. In epoca storica, poi, alla

subsidenza tettonica si è aggiunta quella di carattere antropico provocata dalle opere di bonifica del territorio e dalla contestuale estrazione del metano dal sottosuolo. Tuttavia la subsidenza del territorio ravennate è stata causata prevalentemente dall'estrazione di acque sotterranee anche metanifere ed in seconda battuta dall'estrazione di gas dai giacimenti superficiali (Giambolati et al., 1991; Giambolati & Teatini, 1998; Carminati et al., 2002).

Un altro fattore che ha influito sulla subsidenza è stato la canalizzazione mediante arginature dei corsi d'acqua, i quali non sono più stati in grado di apportare nuovo materiale sedimentario, non potendo divagare liberamente per la piana esondabile.

Il maggior tasso di subsidenza si è verificato dal 1972 al 1977 con valori medi di 40 mm/anno (fig. 3.5) in corrispondenza di tutta l'area comunale di Ravenna e di 50 – 60 mm/anno nell'area della pineta di San Vitale. In corrispondenza dell'area industriale sono stati osservati valori massimi di 110 mm/anno tra il 1972 ed il 1973 (Teatini et al., 2005).

A partire dagli anni '80 la subsidenza è diminuita, arrivando ad oggi con tassi inferiori a 3,0 mm/anno (Preti, 2000).



Fig. 3.5 – Tassi di subsidenza nel periodo 1972-1977 nel comune di Ravenna (Fonte: Servizio Geologico –Comune di Ravenna, 2006)

3.4 Il sistema delle idrovore

Il Consorzio di Bonifica della Romagna Centrale gestisce il sistema di bonifica dell'area ravennate attraverso una serie di pompe idrovore. Esse immettono le acque drenate nei canali che le portano a mare, abbattendo in tal modo la piezometrica e ottenendo così il franco di coltivazione necessario per lo sviluppo della pratica agricola. Nella fig. 3.6 è riportato il posizionamento delle idrovore (triangoli rossi) ognuna delle quali opera nei bacini (aree in colore) nei quali è suddiviso il territorio.



Fig. 3.6 - Carta dei bacini di drenaggio e delle idrovore della costa ravennate

L'acquifero sul quale è stata focalizzata l'attenzione di questo studio è quello freatico superficiale e le sabbie che lo compongono hanno uno spessore di circa 25-30 m ed un'estensione areale dell'ordine della decina di chilometri (RER, 2003). In particolare è stato riscontrato uno spessore di circa 7 m nella fascia costiera (pineta Ramazzotti) e di circa 13-17 m nella parte più occidentale (pineta di Classe). Litologicamente esso è costitutito da sabbie fini, localmente intervallate da orizzonti sottili di silt argilloso organico o torboso. La sostanza organica costituisce in genere l'1-2% del sedimento, se si escludono gli orizzonti organici dove si possono raggiungere valori intorno al 12%.

Eseguendo analisi granulometriche nelle sabbie delle dune più esterne rispetto all'area studiata, è stata determinata la conduttività idraulica dell'acquifero freatico, la quale decresce in modo graduale, passando da 8,3 m/giorno a 5,7 m/giorno, procedendo dal piano di campagna al fondo dell'acquifero (Balugani, 2008).

Complessivamente i sedimenti hanno composizione calcarea ed è comune riscontrare concrezioni carbonatiche e in parte dolomitiche. Nell'acquifero freatico costiero della provincia di Ravenna è nota in letteratura la presenza di gesso e dolomite (Curzi et al., 2006; Marchesini et al., 2000) sia di origine alpina che appenninica.

3.5 Studi precedenti nell'area di studio

Nell'area oggetto di questa ricerca sono stati fatti numerosi studi, soprattutto da parte del personale facente parte del Laboratorio I.G.R.G. (*Integrated Geosciences Research Group*) presso il Dipartimento di Scienze Ambientali di Ravenna.

Giambastiani (2007) ha evidenziato l'effetto negativo della Pineta di San Vitale sulla salinità delle acque di falda, poichè gli apparati radicali provocano un continuo pompaggio che facilita la risalita di acqua salata dal fondo dell'acquifero.

Gli effetti di subsidenza discussi nel par. 3.3 hanno portato molte aree del territorio sotto il livello del medio mare, azzerando talvolta quasi del tutto i già esigui gradienti idraulici, in grado di far defluire la falda verso il mare. Al riguardo è stato pubblicato un lavoro (Antonellini et al., 2008) nel quale viene studiata l'intrusione salina in riferimento alla subsidenza e quindi alla superficie topografica, alla soggiacenza della falda e alla sua salinità.

Inoltre, con il progressivo abbassamento o eliminazione dei cordoni di dune costiere e la relativa perdita di carico idraulico grazie alla falda freatica in essi contenuta, è venuta a mancare l'azione di contrasto all'ingresso di acqua salata dal fondo dell'acquifero o lateralmente dalla Pialassa (laguna), in accordo con il principio di Ghijben-Herzberg.

Per quasi tutta l'estensione, l'acquifero costiero situato a Sud del delta del Po presenta aree che si trovano poco al disopra o al disotto del livello del mare. Fa eccezione l'area della Pineta di Classe, dove si ha presenza di acqua dolce, essendovi una topografia relativamente elevata, tale comunque da permettere un'altezza media della superficie freatica di circa 2,00 m s.l.m.

La ricarica dell'acquifero è condizionata in modo significativo dalla presenza delle pinete, dal momento che le temperature medio-alte registrate incidono sull'evapotraspirazione (Antonellini et al., 2008).

Altre ricerche hanno trattato l'effetto della vegetazione e del drenaggio sulla salinizzazione dell'acquifero costiero nell'area compresa tra le foci Fiumi Uniti e Fiume Bevano (Marconi et al., 2008; Marconi, 2011). E' stato messo in evidenza che il bilancio idrologico è diverso per le varie aree a diversa vocazione: naturale, agricola, corpi d'acqua superficiali. Per questi ultimi, in particolare, esso è molto negativo nel periodo estivo e pressoché nullo nei mesi invernali.

La tavola d'acqua è generalmente sotto il l.m.m. e si presenta più bassa in estate rispetto ai mesi invernali; nel complesso il monitoraggio indica (Marconi, 2011) un flusso dalle aree di duna e naturali verso le aree interne (Ovest).

E' stata studiata anche l'interazione tra i fiumi della piana e l'acquifero costiero. Per quanto riguarda ad esempio il fiume Lamone, si è notato che in condizioni stabili (portate fluviali tra 5-8 m³/sec e condizioni marine nella media, circa il 70% della massa d'acqua presente nell'estuario è composto di acqua marina. In questo fiume, tra l'altro, le già esigue pendenze naturali che caratterizzano spesso i fiumi padani si presentano addirittura invertite, con gradienti quindi rivolti verso l'interno. Ciò fa sì che esso rilasci acqua salmastra all'acquifero fino a circa sei chilometri nell'entroterra (Laghi et al., 2009, Laghi, 2010; Laghi et al., 2010).

4. LA CEC (Cation Exchange Capacity): DEFINIZIONI E METODI DI VALUTAZIONE

La capacità di scambio cationico è la quantità di cationi scambiabili, espressa in milliequivalenti per 100 grammi (meq/100g), che un materiale detto scambiatore, dotato di proprietà di adsorbimento, può trattenere per scambio ionico. Lo scambio ionico rappresenta uno dei principali meccanismi con cui il terreno mette a disposizione delle piante e dei microrganismi elementi quali calcio, potassio, magnesio, azoto ammoniacale, rappresentando perciò un indice della potenziale fertilità del terreno.

4.1 Processo di adsorbimento cationico

L'adsorbimento o scambio cationico è un processo reversibile di superficie che si sviluppa nell'interfaccia di separazione fra un materiale solido, dotato di proprietà di scambio, e una soluzione di sali. Nel terreno, lo scambiatore è rappresentato dall'insieme delle particelle solide che hanno dimensioni inferiori a 0,1 µm, in grado di comportarsi come colloidi idrofili elettronegativi; queste particelle rientrano nella classe granulometrica dell'argilla e sono rappresentate per lo più dall'humus e dai minerali argillosi propriamente detti (montmorilloniti, vermiculiti, illiti, ecc.). A valori alti di pH si comportano come colloidi elettronegativi anche gli idrossidi di ferro (goethite, lepidocrocite) e di alluminio (gibbsite) e i minerali argillosi del gruppo della caolinite, ma in condizioni ordinarie questi minerali hanno una bassissima capacità di scambio cationico e si comportano come colloidi elettropositivi. La superficie totale sviluppata dai colloidi elettronegativi è denominata genericamente "complesso di scambio".

La soluzione di sali nel terreno è invece rappresentata dall'acqua che occupa gli interstizi del terreno e dai sali minerali in essa disciolti; viene perciò detta soluzione circolante.

4.2 Fattori che influenzano la CEC

La CEC dipende in prima approssimazione dalla granulometria e quindi dalla superficie specifica dell'insieme delle particelle, nonché dalla loro composizione chimico-mineralogica. Le argille e l'humus sono particelle colloidali aventi un'estesa area superficiale con cariche prevalentemente elettronegative nel caso delle particelle argillose, mentre i colloidi organici possono presentare alla loro superficie sia cariche negative che positive.

Le cariche negative sono solitamente neutralizzate da ioni positivi (cationi) trattenuti

elettrostaticamente sulla superficie dei colloidi del terreno. Pertanto, quanto più estesa è la superficie colloidale, tanto maggiore sarà la capacità di adsorbimento degli ioni da parte del suolo. Gli ioni adsorbiti sono in equilibrio dinamico con quelli presenti in soluzione e possono essere scambiati con questi ultimi diventando disponibili per le piante.

La facilità con cui può avvenire lo scambio di un catione dipende, oltre che dalle caratteristiche dello scambiatore, anche dalle caratteristiche dello ione adsorbito (numero delle cariche, raggio ionico, idratazione, ecc.), dalla presenza di altre specie cationiche nella soluzione a contatto e dalla loro concentrazione.

Gli ioni che normalmente vanno a neutralizzare i siti negativi costituenti la CEC sono **calcio** (Ca²⁺), **magnesio** (Mg²⁺), **potassio** (K⁺), **sodio** (Na⁺), **idrogeno** (H₃O⁺) e **alluminio** (Al³⁺). Gli ultimi due sono ioni acidificanti.

I cationi Calcio, Magnesio, Potassio e Sodio insieme costituiscono le basi di scambio.

Il rapporto tra le basi di scambio e la CEC indica il grado di saturazione in basi (GSB).

Nel terreno la presenza di particelle provviste di proprietà di scambio si concentra quasi esclusivamente nella frazione granulometrica dell'argilla. In queste condizioni la CEC è determinata, oltre che dalla natura dello scambiatore e dal pH, anche dal tenore nella frazione argillosa.

4.3 Range di variazione della CEC

La CEC è in generale piuttosto bassa nei terreni sciolti grossolani, poveri di colloidi, e in quelli delle regioni tropicali, in genere ricchi di minerali argillosi ma dotati di modesta proprietà di scambio (caoliniti) e praticamente privi di sostanza organica.

La CEC raggiunge valori relativamente alti nei terreni argillosi delle zone temperate, specie se ben dotati in minerali dei gruppi della vermiculite e della montmorillonite. I valori più alti della capacità di scambio cationico si riscontrano in ogni modo nei terreni ricchi di sostanza organica, con livelli estremamente alti nei terreni torbosi. In genere valori relativamente alti, compresi fra 15 e 50 meq/100g si riscontrano nei terreni argillosi ricchi di colloidi ad alta capacità di scambio, mentre nei terreni ad alto tenore in sostanza organica si possono superare anche i 100 meq/100g.

Una formula empirica che lega la CEC alla percentuale di argilla e al contenuto di carbonio organico in condizioni di pH prossime alla neutralità (Breeuwsma et al., 1986) è la seguente:

$$CEC (meq/kg) = 7 * (\% argilla) + 35 * (\% C)$$

La tab. 4.1 (Appelo et al., 2005) riporta la CEC dei costituenti comuni del suolo. Si nota come i minerali argillosi mostrino un ampio range della CEC, dipendendo dalla struttura cristallina, dalle sostituzioni strutturali e dalla superficie specifica accessibile all'acqua.

Componenti minerali dei suoli comuni	CEC
Kaolinite	30 – 150
Halloysite	50 - 100
Montmorillonite	800 – 1200
Vermilculite	1000 – 2000
Glauconite	50 - 400
Illite	200 - 500
Clorite	100 - 400
Allophane	Fino a 1000

Tab. 4.1 Alcuni valori di CEC di componenti minerali dei suoli comuni (da Appelo et al., 2005)

4.4 Metodiche di valutazione della CEC

La determinazione della Capacità di Scambio Cationico si basa sulla capacità del residuo basico di un elettrolita di rimuovere le basi di scambio adsorbite. Il campione del terreno è sottoposto all'azione di una soluzione contenente uno specifico elettrolita; in questa fase si adottano procedure standard che prevedono ad esempio il tamponamento del pH ad un valore di riferimento, il trattamento meccanico (agitazione, centrifugazione). Durante il trattamento il residuo basico, rappresentato da un catione, sostituisce i cationi adsorbiti che passano in soluzione. Sull'estratto, eventualmente trattato, si effettuano le determinazioni analitiche specifiche che permettono di risalire al valore della capacità di scambio.

Le metodiche più comunemente usate per l'estrazione delle basi di scambio adsorbite (Ca, Mg, Na, K) utilizzano soluzioni di Acetato di Ammonio, Cloruro di Bario e Argento-Tiourea.

4.4.1 Estrazione con Acetato di Ammonio (CH₃COONH₄)

Questo metodo è stato elaborato da Chapman nel 1965. È il metodo ufficialmente adottato in Italia ed è adottato come metodo ufficiale anche in molti altri paesi del mondo.

I vantaggi di questo metodo risiedono fondamentalmente nella disponibilità di una nutrita banca dati di riferimento e nella relativa facilità di applicazione: per quanto sia piuttosto laborioso, si presta bene per essere eseguito nei laboratori di analisi e offre una discreta ripetibilità dei risultati, con un margine d'errore del 10%. Inoltre, l'estratto può successivamente essere impiegato per la determinazione quantitativa delle basi di scambio (Ca, K, Mg e Na scambiabili).

Gli svantaggi sono essenzialmente due: il primo è associato ad una sovrastima della CEC dei terreni fortemente acidi, il secondo al fatto che l'acetato ammonico porta in soluzione rilevanti quantità di calcio estratto dalla frazione calcarea. L'impiego di questo metodo è sconsigliato sui terreni alcalini con un contenuto di calcare superiore al 50% a causa del notevole margine d'errore.

4.4.2 Estrazione con Cloruro di Bario (BaCl₂)

Questo metodo contempla diverse varianti. La metodologia classica prevede l'estrazione con una soluzione tamponata a pH 8,1 di idrossido di bario in trietanolammina. Le varianti attualmente impiegate contemplano l'estrazione con Cloruro di Bario in soluzione acquosa o in soluzione di trietanolammina con tampone a pH 8,1. Si presta per essere impiegato per la maggior parte dei suoli ed è dotato di una elevata ripetibilità. In sostanza si tratta di un metodo più preciso del precedente, adatto per determinazioni che richiedono una maggiore accuratezza. Nei terreni alcalini, pur estraendo anch'esso calcio dalla frazione calcarea, offre un margine d'errore più contenuto rispetto al metodo dell'acetato ammonico.

4.4.3 Estrazione con Argento-Tiourea (AgTU)

Il metodo di estrazione con Argento-Tiourea proposto da Chhabra (1975) produce risultati inattendibili della CEC causati da instabilità chimica conseguente a precipitazione di Ag₂S che porta ad una sovrastima della CEC. Ciò è causato probabilmente da un eccesso di adsorbimento di una parte dei cationi AgTU, dovuto ad un meccanismo di interazione idrofobica. Dohrmann (2006) ha proposto un nuovo metodo superando questi problemi, aggiungendo due fasi di lavaggio con acqua deionizzata, dopo una iniziale saturazione con cationi AgTU. Ciò ha portato a ragionevoli

valori della CEC che si correlano bene con la somma dei cationi scambiabili e con i dati ottenuti dal metodo generalmente accettato dell'acetato di ammonio.

4.5 Analisi comparativa delle metodiche e discussione dei risultati

Per procedere al raffronto fra le differenti tecniche di estrazione dei cationi sono stati utilizzati due campioni provenienti dalla Pineta di San Vitale (siti PIN 3 e PIN 7 non facenti parte dei siti di campionamento di questo lavoro), la cui caratterizzazione pedologica era conosciuta per studi precedenti svolti presso il laboratorio della Facoltà di Agraria dell'Università di Bologna.

I suoli di questi siti appartengono alla delineazione pedologica dei suoli "Cerba" e sono stati classificati come "SODIC PSAMMAQUENTS Mixed, calcareous, mesic"; essi infatti sono caratterizzati da una falda molto superficiale con caratteristiche sodiche.

PIN 3 e PIN 7 presentano tessitura sabbiosa ed un accumulo di C organico negli orizzonti superficiali (epipedon) di 71 e 118 g kg^{-1} che rende il mezzo più acido; infatti il pH cresce lungo il profilo e si nota un accumulo di carbonati totali negli endopedon. La conducibilità elettrica è molto alta: 5,45 e 4,47 dS m⁻¹ rispettivamente per PIN 3 e PIN 7 lungo tutto il profilo.

La capacità di scambio cationica per questi suoli risulta sovrastimata dai metodi ufficiali delle analisi chimiche del suolo, per la presenza di una elevata concentrazione di basi scambiabili.

I profili PIN 3 e PIN 7 raggiungono la profondità di circa un metro ed in ognuno di essi sono stati prelevati 5 campioni equidistanti, attribuendo la numerazione 1 PIN 3, 2 PIN 3...ecc; 1 PIN 7, 2 PIN 7...ecc. Soltanto per il primo profilo, tuttavia, e limitatamente ai campioni superiore (1 PIN 3), intermedio (3 PIN 3) e inferiore (5 PIN 3) sono state eseguite le analisi comparative con le tre metodiche riferite al par. 4.4.

Sul materiale utilizzato sono stati eseguiti ripetuti lavaggi con acqua deionizzata e successive centrifugazioni sino alla stabilizzazione della conducibilità. Nelle figure 4.1 - 4.2 - 4.3 - 4.4 sono riportati comparativamente i grafici dei cationi estratti espressi in meq/100g per le tre metodiche discusse. Dal confronto di questi ultimi sembrerebbe di poter notare che:

- esiste una sensibile differenza nel processo di estrazione da un metodo all'altro;
- minore capacità estrattiva per K⁺ da parte della soluzione di cloruro di bario rispetto a quelle di acetato di ammonio e tiourea;
- deviazione standard nelle prove di riproducibilità quasi mai superiore al 6%;

 il metodo che utilizza la soluzione di cloruro di Bario sembra non comportare un significativo contributo di Ca²⁺ per effetto di dissoluzione della componente carbonatica presente.



Fig. 4.1 – Estrazioni comparative per Na











Fig. 4.4 – Estrazioni comparative per Ca

Va sottolineato che la metodica della Ag-Tiourea ha evidenziato problemi di instabilità della soluzione, con precipitazione di Ag_2S sulle pareti dei contenitori in vetro, già dopo poche ore dalla filtrazione degli attacchi, nonostante i lavaggi proposti da Dohrman (Dohrman, 2006) (vedi par. 4.4.3).

Per questo motivo si è deciso di approfondire l'esame delle metodologie dell'acetato d'ammonio e del cloruro di bario. Per far ciò i profili PIN 3 e PIN 7 sono stati trattati in maniera diversa, per ottenere una stima della capacità di scambio cationico che tenesse conto dell'alta salinità del suolo.

1) I campioni di suolo sono stati lavati con acqua deionizzata, centrifugati ed estratti con acetato di ammonio 1M. La conducibilità elettrica, già dopo un lavaggio era scesa a circa 0,1 dS m⁻¹, le concentrazioni di Na⁺ maggiori sono presenti negli epipedon, data la presenza di numerosi siti di scambio dovuti alla sostanza organica. La capacità di scambio decresce lungo il profilo. L'acetato di ammonio 1M a pH 7 interferisce notevolmente con i carbonati totali, per cui in profondità viene sovrastimato lo ione calcio. Nella fig. 4.5 sono riportate le variazioni delle basi di scambio, espresse in mg/l, lungo il profilo PIN 3, dopo aver eseguito un lavaggio.



Fig. 4.5 – Concentrazioni dei cationi K⁺, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ nel campione PIN 3 estratti con acetato di ammonio dopo aver sottoposto il campione ad una sola centrifugazione

2) Il suolo è stato lavato tre volte e si è notato che gli ulteriori lavaggi non hanno abbassato la conducibilità elettrica, che è presente nei campioni sempre a 0,1 dS m⁻¹. In fig. 4.6 si nota un sensibile aumento dei cationi estratti nel campione più superficiale e meno evidente nei due che seguono e pressoché invariante nei restanti più profondi.



Fig. 4.6 – Concentrazioni dei cationi K⁺, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ nel campione PIN 3 estratti con acetato di ammonio dopo aver sottoposto il campione a tre centrifugazioni

3) I campioni superficiale, intermedio e profondo sono stati lavati "n" volte sino alla stabilizzazione della conducibilità elettrica intorno ad un valore di 0,02 dS m⁻¹. Questi campioni, come gli analoghi di PIN 7 anch'essi lavati sino a conducibilità stabile, sono stati estratti in acetato di ammonio e cloruro di bario.

Nelle figure 4.7 e 4.8 viene riportato il confronto fra le estrazioni in acetato e in bario per i due profili PIN 3 e PIN 7 e specificatamente per i campioni superficiale, intermedio e profondo.

L'estrazione con cloruro di bario a pH 8,2 ha un maggior rispetto per i carbonati presenti e quindi si ottiene una concentrazione di Ca^{2+} in profondità molto inferiore a quella ottenuta con acetato di ammonio. Nel complesso è osservabile che nei campioni con maggior quantità di sostanza organica risulta più efficace l'estrazione con l'ammonio acetato, mentre il bario cloruro sembra essere più incisivo nella matrice più limoso sabbiosa e questo potrebbe essere correlato alla presenza di solfato in grado di far precipitare Ba²⁺.

Alla luce soprattutto di quest'ultima risultanza si è pertanto ritenuto opportuno utilizzare la tecnica estrattiva che utilizza la soluzione di cloruro di bario per la determinazione del complesso di scambio cationico della matrice solida dell'acquifero.



Fig. 4.7 – Confronto fra le concentrazioni dei cationi K⁺, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ nel campione PIN 3 dopo aver eseguito le estrazioni con acetato di ammonio e cloruro di bario per i campioni superficiale, intermedio e profondo.



Fig. 4.8 – Confronto fra le concentrazioni dei cationi K⁺, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ nel campione PIN 7 dopo aver eseguito le estrazioni con acetato di ammonio e cloruro di bario per i campioni superficiale, intermedio e profondo.

Capitolo 5

5. CARATTERIZZAZIONE IDROGEOCHIMICA DELL'ACQUA DI FALDA E TENDENZA DEI PROCESSI DI SALINIZZAZIONE/ADDOLCIMENTO

Il lavoro sperimentale riguardante la caratterizzazione idrogeochimica dell'acqua di falda, e la tendenza dei processi di salinizzazione/addolcimento, si è articolato secondo le fasi di seguito riportate:

- a) Analisi del territorio su base cartografica (C.T.R. 1:10.000) e digitale (Google Earth) per l'individuazione più opportuna dei punti di campionamento e ricognizione diretta in campagna delle condizioni di fattibilità;
- b) Campionamento mediante trivellazione e prelievo di campioni d'acqua dalla superficie del primo acquifero non confinato;
- c) Analisi di laboratorio;
- d) Applicazione dei modelli geochimici indicativi della tendenza dei processi di salinizzazione/addolcimento in atto;
- e) Discussione dei risultati

5.1 Analisi preliminare nell'area di studio dei punti di campionamento

L'analisi del territorio su base cartografica e soprattutto digitale permette di individuare in una visione d'insieme il posizionamento più opportuno dei siti di campionamento, al fine di distribuirli arealmente, tipologicamente e per caratteristiche di dettaglio. La distribuzione areale persegue l'obiettivo di raccogliere dati secondo uno schema quanto più omogeneo possibile, nel rispetto comunque dello scopo della ricerca. Dal punto di vista tipologico i pozzi trivellati sono stati eseguiti sia nelle aree pinetali sia sui suoli agricoli coltivati. Per caratteristiche di dettaglio si possono intendere la presenza di canali di scolo, il limite di spiaggia, dune relitte, zone con falda affiorante, pialasse. Potendo essere abbastanza prevedibili gli eventuali effetti di queste condizioni al contorno, può essere facilitata l'interpretazione di un dato anomalo in loro prossimità.

5.2 Campionamento

Sulla fascia di territorio interessata dallo studio sono stati posizionati 5 transetti disposti perpendicolarmente alla linea di costa, provvedendo a disporre sul loro allineamento un certo numero di punti di campionamento.

Essi sono stati indicati con semplici sigle riferentesi al toponimo geografico prossimo ad essi:

- **MR** = Marina Romea (10 punti di campionamento)
- **PC** = Porto Corsini (8 punti di campionamento)
- **RE** = Ravenna Est (8 punti di campionamento)
- **PD** = Pineta di Dante (9 punti di campionamento)
- **LC** = Lido di Classe (9 punti di campionamento)

In fig. 5.1 è riportato il posizionamento dei 5 transetti di cui sopra.

Capitolo 5



Fig. 5.1 - Posizionamento dei transetti di campionamento nell'area di studio

Nella fig. 5.2 gli stessi transetti sono stati inseriti nella carta geologica di superficie contenuta nella "Carta Geologica d'Italia" – scala 1:50.000, Fogli 223 – Ravenna e 240-241 – Forlì-Cervia. Le figure 5.3 e 5.4 rappresentano invece rispettivamente gli ingrandimenti della zona Nord (ove si trovano i transetti MR e PC) e della zona Sud (ove si trovano i transetti RE, PD, LC).

I depositi cartografati appartengono alla porzione sommitale olocenica del Sistema Emiliano-Romagnolo Superiore ed in particolare le unità affioranti corrispondono al "Subsistema di Ravenna" e al suo elemento sommitale denominato "Unità di Modena".

All'interno di ciascuna unità vengono distinti due sistemi deposizionali: uno alluvionale e uno costiero.

I depositi alluvionali sono costituiti da sedimenti di *piana alluvionale*:

- sabbie medie, fini e finissime, localmente limose, in strati da sottili a molto spessi, alternate a limi, limi sabbiosi e subordinatamente limi argillosi in strati molto sottili e sottili;
- sabbie grossolane;
- depositi di canale, argine e rotta fluviale;
- argille limose, argille e limi argillosi con sottili intercalazioni di limi sabbiosi e sabbie limose.

I depositi litorali sono costituiti da sedimenti di:

- piana deltizia:
 - sabbie fini e finissime alternate a limi, limi sabbiosi e subordinatamente limi argillosi;
 - o depositi di canale distributore, argine e rotta
 - argille limose, argille e limi argillosi ricchi in sostanza organica intercalati ad argille torbose e torba
 - o depositi di laguna salmastra e di laguna.
- *fronte deltizia e piana di sabbia*:
 - o sabbie prevalentemente fini e medie localmente alternate a limi sabbiosi;
 - depositi di cordone litorale;
 - o argille limose, argille, torbe e limi argillosi alternati a sabbie finissime;
 - depositi di palude salmastra e di laguna.
- prodelta :
 - argille limose, argille e limi argillosi ricchi in materiale conchigliare, con intercalazioni di sabbie finissime e limose in strati molto sottili.


Fig. 5.2 – Carta geologica di superficie (da Carta geologica d'Italia – Foglio 223 Ravenna e Fogli 240-241 Forlì-Cervia)



Fig. 5.3 – Carta geologica di superficie (da Carta geologica d'Italia – Foglio 223 Ravenna)



Fig. 5.4 – Carta geologica di superficie (da Carta geologica d'Italia – Fogli 240-241 Forlì-Cervia)

Per ogni transetto sono state condotte due campagne di campionamento ed in particolare si è cercato che, temporalmente, l'esecuzione dei prelievi dei campioni delle acque di falda avvenisse al termine della stagione estiva e al termine della stagione primaverile, per poter cogliere le variazioni composizionali e di conducibilità elettrica ed avere in tal modo riscontro diretto sulle possibili variazioni del processo di intrusione salina, anche a seguito della variazione del livello di falda. Purtroppo, un insieme di circostanze ambientali e logistiche non ha sempre permesso che quanto preventivato si svolgesse secondo i termini previsti. In ogni caso, anche qualora si fosse riusciti a rispettare i periodi previsti, il confronto dei dati sperimentali ottenuti rappresenterebbe comunque un'immagine della situazione chimico-fisica della falda nei due momenti di campionamento, la seconda di queste sicuramente evoluzione della prima.

In ogni punto di campionamento, individuato dalle coordinate U.T.M. mediante G.P.S. modello Garmin 60 Cx, è stata eseguita ogni volta una trivellazione manuale del diametro di circa 15 cm sino al raggiungimento del tetto dell'acquifero. Per i transetti RE, PD, LC, durante il primo campionamento, si è provveduto a comporre sul terreno immediatamente adiacente al foro di perforazione il detrito sciolto di risulta dal medesimo e sono stati prelevati tre campioni di quest'ultimo, scelti opportunamente laddove appariva macroscopicamente evidente una variazione litologica. Il detrito passa generalmente da un primo strato superficiale di circa 20-30 cm a volte abbondantemente umificato in superficie, nelle aree agricole, a sabbioso dell'acquifero vero e proprio con intercalazioni argillose, oppure si presenta esclusivamente sabbioso nelle aree pinetali delle fasce dunali costiere più recenti prossime alla costa, e dell'entroterra, più antiche. Questa matrice è servita per la determinazione della CEC (Cation Exchange Capacity), mediante estrazione dei cationi Na⁺, K⁺, Ca^{2^+} , Mg^{2^+} .

A foro ultimato è stato posizionato un tubo in PVC del diamento di 8 cm e, dopo aver atteso la stabilizzazione al suo interno del livello freatico, si è proceduto alle misure in situ e al campionamento dell'acqua. Le prime misure eseguite, in quanto subito suscettibili di variazioni sono state la temperatura e il livello di saturazione di O₂. E' stata quindi determinata la soggiacenza della falda e la conducibilità elettrica introducendo nel piezometro il cavo collegato al sensore del conducimetro. Il prelievo dell'acqua è stato fatto introducendo nel piezometro un tubo di plastica flessibile del diametro di pochi millimetri, collegato ad una pompa peristaltica a velocità variabile. In ogni pozzo sono stati eseguiti due prelievi:

- prelievo di circa 100 cc di acqua di falda mediante filtrazione in contenitore preventivamente acidificato con HNO₃ al 37% per il dosaggio di $Ca^{2+} e Mg^{2+}$;
- prelievo di circa 250 cc di acqua di falda "tal quale" per il dosaggio di Na⁺, K⁺, HCO3⁻ e anioni.

5.3 Analisi chimica delle acque

I campioni prelevati dai pozzi, secondo le modalità sopra descritte, sono stati analizzati utilizzando la metodologia della spettrofotometria in assorbimento atomico per il dosaggio dei cationi Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, della cromatografia ionica per Cl⁻, F⁻, NO₂⁻, Br⁻ NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻ e della titolazione acidimetrica per HCO₃⁻.

5.3.1 Spettrofotometria in assorbimento atomico

La spettrofotometria di assorbimento atomico è una tecnica che permette di eseguire analisi di metalli sia quantitative, sia qualitative, su un campione solido o in soluzione. Quando un atomo viene posto nelle condizioni di acquistare energia elettromagnetica di intensità adeguata, uno o più elettroni possono abbandonare gli orbitali nei quali si trovano per venire promossi ad orbitali più ricchi di energia. Di conseguenza l'atomo passa dallo stato energetico fondamentale a un livello energetico più ricco di energia e quindi meno stabile (stato eccitato). Da questo stato eccitato l'atomo ricade rapidamente allo stato fondamentale, restituendo all'ambiente l'energia appena acquisita. La variazione dell'energia è data dalla costante di Plank (h) per la frequenza (v), la quale a sua volta è data dal rapporto fra velocità della luce (c) e la lunghezza d'onda (λ):

$\mathbf{E} = \mathbf{h}\mathbf{v} = \mathbf{h}\cdot\mathbf{c}/\lambda$

L'assorbimento energetico dell'atomo non è continuo ma quantizzato ed è per questo che si ottengono spettri di righe. Dato che ogni atomo dispone di un proprio numero di elettroni, situati su determinati orbitali, è possibile registrare spettri di assorbimento atomico caratteristici costituiti da una serie di righe. Ogni riga corrisponde ad un salto energetico ovvero all'energia assorbita per passare da un livello all'altro. Ogni riga è a lunghezze d'onda caratteristiche per ogni metallo ed è per questo possibile l'identificazione qualitativa. L'intensità di energia assorbita è proporzionale al numero di atomi che passa dallo stato fondamentale a quello eccitato. É per questo possibile la determinazione qualitativa. I dosaggi dei cationi Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ sono stati eseguiti con uno spettrofotometro "THERMO S Series" (fig. 5.5).

Capitolo 5

Caratterizzazione idrogeochimica dell'acqua di falda e tendenza dei processi di salinizzazione/addolcimento



Fig.5.5 - Spettrofotometro THERMO S Series - Laboratorio Istituto Scienze Mineralogiche

5.3.2 Cromatografia ionica

La cromatografia è una tecnica di migrazione differenziata che permette la separazione dei costituenti di una miscela di sostanze affini. Un cromatografo ionico è costituito essenzialmente da una pompa di erogazione, una colonna di separazione a scambio ionico e un rivelatore, di solito conduttimetrico. I dosaggi degli anioni Cl⁻, F⁻, NO₂⁻, Br⁻ NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻ sono stati eseguiti con un cromatografo "METROHM 881 Compact IC pro" (fig. 5.6).



Fig.5.6 - Cromatografo METROHM 881 Compact IC pro - Laboratorio Istituto Scienze Mineralogiche

5.3.3 Titolazione acidimetrica

Le reazioni che vengono utilizzate comunemente in laboratorio per determinare le quantità di un acido o di una base presenti in una determinata soluzione, vengono denominate titolazioni acidimetriche. Titolare una soluzione significa calcolarne la concentrazione. Quando si fanno reagire quantità equivalenti di un acido forte con una base forte si hanno reazioni di neutralizzazione complete. Il punto di equivalenza è riconoscibile nel momento in cui avviene il viraggio dell'indicatore scelto (arancio di metile, fenolftaleina, ecc), con conseguente variazione della colorazione della soluzione.

Per la titolazione dell'alcalinità dei campioni di acqua esaminati, è stata usata una soluzione 0,1M di HCl e arancio di metile come indicatore. Il titolante è stato aggiunto ad un volume di 10 cc di campione fino alla completa neutralizzazione della componente basica.

5.4 Modelli geochimici indicativi della tendenza del processo di salinizzazione/addolcimento

Al fine di definire la tendenza del processo di salinizzazione/addolcimento attualmente in atto nell'area oggetto del presente lavoro di tesi, sono stati presi in considerazione tre modelli geochimici di riferimento basati sulla valutazione quantitativa dei termini di mixing e delle reazioni che avvengono nel complesso di scambio acqua/sedimento. A tal riguardo è stato valutato:

- 1. Un bilancio di massa dei cationi Na⁺ e Ca²⁺ nei termini di mixing utilizzando il carattere conservativo dello ione Cl⁻;
- 2. BEX index: indice cationico di base
- 3. La composizione teorica della frazione scambiabile in funzione della composizione dell'acqua all'equilibrio

5.4.1 Bilancio di massa dei cationi Na⁺ e Ca²⁺ nei termini di mixing

La composizione dell'acqua freatica nelle zone costiere presenta spesso come ioni prevalenti il Ca^{2+} e l'HCO₃⁻, che derivano dalla dissoluzione della calcite.

Nell'acqua marina gli ioni dominanti sono Na^+ e Cl⁻ e il sedimento in equilibrio con l'acqua di mare ha prevalentemente Na^+ come scambiatore. Infatti quando l'acqua marina si intrude in un acquifero costiero di acqua dolce, avviene uno scambio di cationi del tipo:

$$Na^{+} + \frac{1}{2}Ca - X_{2} \rightarrow Na - X + \frac{1}{2}Ca^{2+}$$
(5.1)

In questa relazione, X indica lo scambiatore del suolo; Na^+ viene trattenuto nel sito di scambio, mentre Ca^{2+} viene rilasciato. Poiché lo ione Cl- risulta essere prevalente e conservativo, la composizione dell'acqua passa da clorurato-sodica a clorurato-calcica.

Nel processo di addolcimento avviene esattamente l'opposto, quando l'acqua dolce, ricca di Ca^{2+} e HCO_3^- invade un acquifero originariamente saturato con acqua di mare:

$$\frac{1}{2}Ca^{2+} + Na-X \rightarrow \frac{1}{2}Ca-X_2 + Na^+$$
 (5.2)

Il sedimento, in questo caso, adsorbe Ca^{2+} mentre rilascia Na^+ , risultandone un tipo di acqua carbonato-sodica.

L'analisi dei processi di mixing e scambio ionico si basa sulla valutazione quantitativa dei termini di mixing e delle reazioni che avvengono nel complesso di scambio acqua/sedimento.

Al fine di definire la dinamica in atto dei processi di ingressione marina nell'area costiera è stato svolto un primo bilancio di massa tra acque marine e acque dolci, utilizzando il carattere "conservativo" dello ione Cl⁻. L'equazione di bilancio di massa utilizzata è:

$$\mathbf{C}_{\mathbf{m}} = \mathbf{C}_{\mathbf{s}}\mathbf{x}_{\mathbf{s}} + \mathbf{C}_{\mathbf{f}}\mathbf{x}_{\mathbf{f}} \tag{5.3}$$

Dove C_m , C_s e C_f rappresentano rispettivamente le concentrazioni del termine mescolato, dell'acqua marina e dell'acqua dolce e i termini x_s e x_f le frazioni rispettivamente dell'acqua marina e dell'acqua dolce nel termine mescolato. Assumendo che tutto lo ione Cl⁻ presente nei termini mescolati sia di origine marina, il semplice rapporto tra la concentrazione nelle acque salmastre e quella marina fornisce una stima della frazione " x_s " di acqua marina presente nella miscela con l'acqua dolce secondo l'equazione (5.3) semplificata:

$$\mathbf{C}_{\mathbf{m}} = \mathbf{C}_{\mathbf{s}} \mathbf{x}_{\mathbf{s}} \tag{5.4}$$

da cui:

$$\mathbf{C}_{\mathbf{m}}/\mathbf{C}_{\mathbf{s}} = \mathbf{x}_{\mathbf{s}} \tag{5.5}$$

e

$$\mathbf{x}_{\mathbf{f}} = \mathbf{1} - \mathbf{x}_{\mathbf{s}} \tag{5.6}$$

Sulla base della stima di x_s e x_f e note le concentrazioni degli ioni nei termini puri possiamo calcolare le concentrazioni attese nel termine di miscelazione C_m ed infine confrontarle con quelle osservate.

Moltiplicando il parametro " x_s " per la concentrazione di Na⁺ dell'acqua marina originale e assumendo che anche Na⁺ sia solo di origine marina, si ottiene la concentrazione di ione Na⁺ attesa. Il valore della differenza tra concentrazione osservata e concentrazione attesa (Na⁺ residuo), può costituire un indicatore dei processi di:

- **4** addolcimento quando il valore di Na⁺ residuo e > 0;
- **4** salinizzazione quando il valore di Na⁺ residuo $\dot{\mathbf{e}} < \mathbf{0}$

Un ulteriore supporto all'analisi dei processi di mixing e scambio ionico è dato dalla valutazione del valore atteso dello ione Ca^{2+} computata tramite la formula :

$$Ca_{att}^{2+} = s^{*} * 465(acqua marina) + 250(acqua dolce) * (1- s^{*})$$
 (5.7)

La sola determinazione di questi due valori evidenzia il carattere sostanzialmente speculare delle due curve "residuo Na⁺" e "residuo Ca²⁺" (riportate nella discussione dei singoli transetti), e quindi il carattere mutualmente scambievole dei due ioni per interazione acqua-sedimento. Un eccesso di Na⁺ e un difetto di Ca²⁺ indica una cessione del primo da parte del complesso di scambio, indicativa di una tendenza all'addolcimento delle soluzioni a contatto. La specularità aumenta sensibilmente ricalcolando il valore del residuo Ca²⁺ sottraendo la quota di questo catione attribuibile ai solfati.

Per far ciò, è stato calcolato il valore atteso anche per l' $SO_4^{2^-}$, e sottraendo l'eventuale eccesso da quello misurato. Quest'ultimo, trasformato in milliequivalenti di Ca^{2^+} , ha permesso di ricalcolare il dato di questo catione scorporandone in tal modo la quota attribuibile al solfato.

5.4.2 BEX index: Indice Cationico di Base

Le caratteristiche litologiche della matrice solida dell'acquifero influenzano in modo significativo i processi chimici cui vanno soggette le acque di falda. Tale matrice, infatti, svolge un ruolo di scambiatore chimico attraverso adsorbimento e cessione di cationi. Nell'acquifero avvengono scambi cationici tutte le volte che acque a composizione diversa si sostituiscono reciprocamente. Nelle aree costiere il caso più frequente è quello dell'intrusione di acqua marina in acquiferi saturati con acqua dolce o viceversa. Tali processi possono essere rappresentati dalla seguente equazione:

[bNa, cK, dMg] Scambiatore +
$$aCa^{2+} \leftrightarrow bNa^+ + cK^+ + dMg^{2+} + [aCa]$$
 Scambiatore (5.8)

il cui bilancio di massa espresso in milliequivalenti (meq) risulta uguale a :

$$2\mathbf{a} = \mathbf{b} + \mathbf{c} + 2\mathbf{d} \tag{5.9}$$

L'equazione 5.8 regola pertanto lo scambio tra i cationi adsorbiti sulla matrice solida dell'acquifero e quelli prevalenti in soluzione, procedendo da sinistra verso destra nel caso di infiltrazione di acque dolci dove il calcio sostituisce i cationi marini tipici (Na⁺, K⁺, Mg²⁺) presenti sullo scambiatore e in senso contrario nel caso dell'intrusione salina, dove invece Ca²⁺ viene rilasciato dal complesso di scambio.

Sulla base di questo principio, è stato definito uno specifico Indice di Scambio Cationico di Base (BEX index) (Stuyzand, 1985), che può essere utilizzato come indicatore della tendenza alla salinizzazione/addolcimento degli acquiferi costieri:

$$BEX = [Na^{+} + K^{+} + Mg^{2+}] misurati - 1,0716 * Cl^{-} [misurato]$$
(5.10)

L'indice BEX viene espresso in meq/l ed il fattore 1,0716 è uguale alla proporzione media tra cationi ed anioni tipicamente marini negli oceani (Riley & Skirrow, 1975).

L'utilizzo dell'indice BEX prevede tuttavia le seguenti assunzioni:

➢ i cationi Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Cl⁻ sono principalmente di derivazione marina;

- non è significativa la formazione di spray marino durante il frazionamento dei costituenti principali, nel senso che esso è l'unica fonte di Na, K, Mg, Cl nell'acqua meteorica;
- > il cloro mantiene sempre un comportamento conservativo;
- i tre cationi tipici dell'acqua di mare (Na⁺, K⁺, Mg²⁺) contribuiscono tutti allo scambio con il Ca²⁺

La prima delle quattro assunzioni precedenti è particolarmente importante e dal momento che i principali minerali portatori di Na e Mg sono rispettivamente alite e dolomite, che di fatto possono essere costituenti della matrice solida dell'acquifero, nel 2008 lo stesso autore (Stuyzand, 2008) ha proposto un nuovo indice di scambio cationico in cui non compare il magnesio, da utilizzare qualora sia accertata la presenza di dolomite nell'acquifero:

$$BEX = [Na^{+} + K^{+}] misurati - 0,8768 * Cl^{-} [misurato]$$
(5.11)

Rispettando le condizioni sopra elencate, a seconda dei valori assunti dall'indice BEX si può interpretare la tendenza dei processi in atto nell'acquifero:

- $BEX > 0 \rightarrow tendenza all'addolcimento$ $BEX = 0 \rightarrow sostanziale equilibrio$
- $BEX < 0 \rightarrow$ tendenza alla salinizzazione

5.4.3 Calcolo della composizione del complesso di scambio in equilibrio con l'acqua di falda

Un approccio diverso per indagare la tendenza dei processi di salinizzazione/addolcimento all'interno dell'acquifero è quello di calcolare la composizione del complesso di scambio in equilibrio con l'acqua di falda. Di seguito viene sviluppata la base teorica per ottenere le relazioni necessarie a tale calcolo.

Per una semplice reazione di sostituzione fra due ioni monovalenti adsorbiti nella matrice solida dell'acquifero, ad esempio $Na^+ e K^+$, che funge da scambiatore (X), si ha:

$$Na^+ + K-X \leftrightarrow Na-X + K^+$$
 (5.12)

La cui distribuzione delle singole specie chimiche è data dalla legge di azione di massa:

nella quale $K^*_{Na/K}$ rappresenta la costante di equilibrio e gli ioni in indice sono scritti nello stesso ordine col quale si presentano come ioni del soluto nella reazione. Le parentesi quadre che racchiudono i termini della frazione indicano le "attività".

Tuttavia, per i cationi adsorbiti, vengono usate più convenzioni per definire le attività, che influiscono in modo differente sui risultati dei calcoli del complesso di scambio.

Lo stato standard, quello per esempio nel quale l'attività dello ione scambiabile è uguale ad 1, risulta essere in tutti i casi uno scambiatore occupato da un solo tipo di catione.

L'attività di ogni ione scambiabile viene espressa come una frazione rispetto al totale e può essere denotata sia come frazione equivalente sia come frazione molare. Oltre a ciò, il numero totale può essere riferito sia al numero dei siti di scambio sia al numero di cationi scambiabili. Da ciò ne deriva che, per lo ione i-esimo I^{i+} , la frazione equivalente β_I può essere calcolata come:

$$meq-X_i / kg \text{ sedimento} \qquad meq_{I-Xi}$$

$$\beta_I = ------ = ------- \qquad (5.14)$$

$$CEC \qquad \Sigma_{I,J,K,...}meq_{I-Xi}$$

dove I,J,K,... indicano i cationi scambiabili con cariche i,j,k.

Analogamente la frazione molare β^{M}_{I} si ottiene da:

Dove TEC indica il totale dei cationi scambiabili espresso in mmol / kg di sedimento.

L'uso delle frazioni implica sempre che $\Sigma\beta = 1$ e ciò si verifica quando l'attività viene calcolata rispetto al numero di cationi scambiabili. In questo caso essa viene indicata con [I-X_i], mentre rispetto al numero di siti scambiabili si denota con [I_{1/i}-X].

Mentre tra ioni scambiabili aventi la stessa carica non vi è alcuna differenza riguardo la convenzione usata, per gli ioni con carica differente l'effetto è abbastanza significativo.

Riprendendo quindi, ad esempio, le reazioni (5.1) e (5.2) nella forma di reversibilità:

$$Na^{+} + \frac{1}{2}Ca - X_{2} \leftrightarrow Na - X + \frac{1}{2}Ca^{2+}$$
(5.16)

e calcolando la costante di equilibrio, si ha:

$$\mathbf{K}^{*}_{\mathrm{Na/Ca}} = \frac{[\mathrm{Na-X}] * [\mathrm{Ca}^{2+}]^{0,5}}{[\mathrm{Ca-X}_{2}]^{0,5} * [\mathrm{Na}^{+}]} = \frac{\beta_{\mathrm{Ca}}^{0,5} * [\mathrm{Ca}^{2+}]^{0,5}}{\beta_{\mathrm{Ca}}^{0,5} * [\mathrm{Na}^{+}]}$$
(5.17)

Il secondo ed il terzo termine di questa relazione indicano rispettivamente la frazione equivalente e la frazione molare dei cationi scambiabili. Quando nella (5.17) ci si riferisce alla frazione equivalente si usa la convenzione di Gaines-Thomas (1953), quando ci si riferisce alla frazione molare si usa la convenzione di Vanselow (1932).

Infine, se le attività degli ioni adsorbiti sono espresse come frazione del numero dei siti di scambio (X^-) , la reazione (5.16) diventa:

$$Na^+ + Ca_{0,5}-X_2 \leftrightarrow Na-X + \frac{1}{2}Ca^{2+}$$

e la relativa costante di equilibrio è data da:

$$K^{*}{}_{Na/Ca} = \frac{[Na-X] * [Ca^{2+}]^{0,5}}{[Ca_{0,5}-X] * [Na^{+}]} = \frac{\beta_{Ca} * [Na^{+}]}{\beta_{Ca} * [Na^{+}]}$$
(5.18)

L'equazione (5.18) segue in questo caso la convenzione di Gapon (1933) e le frazioni molari ed equivalenti si equivalgono, dal momento che entrambe sono basate su un singolo sito di scambio con carica "-1".

Capitolo 5 Caratterizzazione idrogeochimica dell'acqua di falda e tendenza dei processi di salinizzazione/addolcimento

La fig. 61 mostra le differenze nel comportamento scambievole Na/Ca risultante dall'adozione delle tre differenti convenzioni per una costante di equilibrio $K*_{Na/Ca} = 0,5$ e per due diverse normalità.



Fig. 5.6 – Composizione dello scambiatore Na/Ca calcolato dalle concentrazioni del soluto usando tre differenti convenzioni (da Appelo et al., 2005)

Sia Na⁺ scambiabile sia Na⁺ presente come soluto sono espressi come frazioni e l'assunzione di $K_{Na/Ca}^{*} = 0,5$ per tutte e tre le equazioni implica come conseguenza che [Ca-X₂] o [Ca_{0,5}-X] risultano il doppio di [Na-X], quando entrambi gli ioni hanno in soluzione attività uguale a 1. Quindi Ca²⁺ è lo ione preferito rispetto Na⁺ e come si evince dalla figura, la concentrazione totale del soluto influisce sulla selettività dello scambiatore nei confronti di Ca²⁺, nel quale la maggior carica ionica è preferita quando diminuisce la concentrazione totale del soluto.

A titolo esemplificativo si può osservare che , quando una sospensione di argilla contenente Na^+ e Ca^{2+} viene diluita, la concentrazione del Ca^{2+} adsorbito aumenta, mentre diminuisce la concentrazione di Ca^{2+} come soluto. Questo effetto è una conseguenza diretta dell'esponente che viene usato nell'equazione di azione di massa.

Nel grafico si notano soltanto piccole differenze fra le tre convenzioni alle basse concentrazioni del soluto totale.

Il CEC di un sedimento è perlopiù costante, mentre il TEC di un sistema comprendente ioni di diversa carica varia in funzione delle quantità dei cationi stessi che neutralizzano il CEC costante.

In molti casi, quindi, le attività degli ioni scambiabili vengono calcolate in modo più conveniente come frazioni equivalenti rispetto ad un CEC prefissato, seguendo in tal modo la convenzione di Gaines-Thomas. La convenzione di Gapon facilita il calcolo dei cationi scambiabili nei sistemi con cariche differenti ed è fondamentale per la determinazione di Na⁺ scambiabile dal valore SAR (Sodium Adsorption Ratio), che è un importante paramentro per stimare la qualità dell'acqua irrigua.

Nonostante ciò, l'equazione non è del tutto soddisfacente quando sono presenti ioni a carica differente, per cui vengono preferite le convenzioni di Gaines-Thomas o di Vanselow.

In questo lavoro sperimentale, i cationi del complesso scambiabile sono stati ricavati per estrazione con soluzione 0,1M di BaCl₂, secondo la metodica illustrata nel paragrafo 4.4.2 e i dati di composizione del medesimo, espressi come frazione equivalente misurata dello ione sodio ($\beta_{Na,mis}$), sono stati ottenuti utilizzando l'equazione 5.14.

Invece, per il calcolo della frazione teorica dello ione sodio ($\beta_{Na,calc}$) in equilibrio con l'acqua di falda, si è seguito il procedimento sotto riportato, utilizzando i valori delle concentrazioni dei cationi Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ dei campioni d'acqua prelevati in situ.

Sono state espresse dapprima le frazioni dei cationi scambiabili come frazione di β_{Na} :

dove $K_{Na \setminus Mg}$, $K_{Na \setminus Ca}$, $K_{Na \setminus K}$ indicano rispettivamente i coefficienti di scambio di Mg, Ca, K con Na.

Poiché
$$\beta_{Mg} + \beta_{Ca} + \beta_K + \beta_{Na} = 1$$
 (5.20)

per sostituzione si ottiene un'equazione di secondo grado nell'incognita β_{Na} :

$$\begin{bmatrix} Mg^{2^{+}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Ca^{2^{+}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} K^{+} \end{bmatrix}$$

$$\beta^{2}{}_{Na} * \left(-----+ + -----+ + ------ + ------ \right) + \beta_{Na} - 1 = 0$$

$$K^{2}{}_{Na \setminus Mg} * [Na^{+}]^{2} K^{2}{}_{Na \setminus Ca} * [Na^{+}]^{2} K^{2}{}_{Na \setminus K} * [Na^{+}]^{2}$$

$$(5.21)$$

La 5.21 è un'equazione di secondo grado nell'incognita β_{Na} di facile risoluzione.

All'equilibrio, il rapporto $\mathbf{R} = \boldsymbol{\beta}_{\text{Na,calc}} / \boldsymbol{\beta}_{\text{Na,mis}}$ vale 1.

Valori di R > 1 indicano che la frazione $\beta_{Na,mis}$ è inferiore a quella calcolata $\beta_{Na,calc}$ e quindi il complesso di scambio deve adsorbire Na⁺ dall'acqua a contatto per raggiungere l'equilibrio. Ciò implica una tendenza alla salinizzazione.

Valori di R < 1 indicano che la frazione $\beta_{Na,mis}$ è maggiore della frazione $\beta_{Na,calc}$ e pertanto il complesso di scambio tende a cedere Na⁺ all'acqua al contatto per raggiungere l'equilibrio portando in tal modo all'addolcimento.

6. PRESENTAZIONE E DISCUSSIONE DEI RISULTATI

I risultati del lavoro sperimentale vengono presentati facendo precedere all'analisi dettagliata dei singoli transetti di campionamento alcune osservazioni generali relative alla caratterizzazione idrochimica delle acque analizzate, all'andamento della soggiacenza della falda e della conducibilità elettrica e all'andamento delle precipitazioni nel periodo temporale interessato dallo studio.

6.1 Caratterizzazione idrochimica delle acque e indici di saturazione

La caratterizzazione idrochimica dell'acqua è stata rappresentata utilizzando il diagramma quadrato di Langelier - Ludwig o diagramma L-L (Langelier e Ludwig, 1942) Questo diagramma, sfruttando il principio del bilanciamento delle concentrazioni in equivalenti di anioni e cationi principali, permette di rappresentare con un punto, in uno spazio bidimensionale, la composizione di un'acqua. Il diagramma si compone di quattro quadranti, nei quali si collocano altrettante tipologie chimiche della stessa:

- acque a prevalente componente Clorurato-Sodica in alto a sinistra

- acque a prevalente componente Solfato-Calcica in basso a sinistra

- acque a prevalente componente Bicarbonato-Calcica in basso a destra

- acque a prevalente componente Bicarbonato-Sodica in alto a destra

Gli indici di saturazione delle principali fasi carbonatiche (calcite e dolomite), normalmente presenti nelle acque costiere, sono stati calcolati con il software PHREEQC (Appelo, 2005), con lo scopo di ottenere indicazioni sulle interazioni tra acque e minerali presenti nel sedimento.

Un tipo di approccio è quello di confrontare il prodotto di solubilità "K", con l'analogo prodotto delle attività degli ioni in soluzione derivate dall'analisi delle acque. Quest'ultimo è spesso denominato "IAP" (Ion Activity Product). Ad esempio per la calcite si ha:

 $K_{\text{calcite}} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$ (attività all'equilibrio)

 $IAP_{calcite} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$ (attività nel campione d'acqua)

Le condizioni di saturazione possono essere espresse come rapporto tra IAP e K detto stato di saturazione " Ω ":

$$\Omega = IAP/K$$

per $\Omega = 1$ si ha equilibrio per $\Omega > 1$ si ha sovrasaturazione per $\Omega < 1$ si ha sottosaturazione

Per scostamenti significativi dall'equilibrio può essere utile usare una scala logaritmica definendo il "Saturation Index SI":

$$SI = \log (IAP/K)$$

per SI = 0 si ha equilibrio per SI > 0 si ha sovrasaturazione per SI < 0 si ha sottosaturazione

In condizioni di sovrasaturazione un minerale tende a precipitare, in condizioni di sottosaturazione un minerale si discioglie in soluzione. Le acque marine sono blandamente sovrasature in calcite (S.I.=0.4) (Appelo, 1995) e fortemente sovrasature in dolomite (S.I.>>0.4). Le acque meteoriche sono solitamente sottosature in questi minerali e, durante l'infiltrazione disciolgono i carbonati presenti nel sedimento portandoli in soluzione. Questo processo avviene nella porzione più superficiale dell'acquifero. Nella presentazione dei dati dei singoli transetti di campionamento sono stati riportati i grafici utilizzando l'indice "S.I."

Nella fig. 6.1 viene riportato il diagramma L-L sul quale sono posizionati tutti i campioni esaminati nelle le due campagne di rilevamento. Le linee di tendenza delle due serie sono pressoché sovrapponibili, denotando una variazione composizionale da clorurato-sodiche a carbonato-calciche, secondo un trend di normale miscelazione, con significative dispersioni laterali rispetto a questo, testimoni dell'esistenza di processi del complesso di scambio dell'acquifero.

54



Fig. 6.1 – Diagramma L-L per l'insieme di tutti i campioni nelle due campagne di prelievo

Vista la dislocazione dei transetti ed in particolare la vicinanza della coppia MR - PC e di RE - PD - LC e l'areale piuttosto vasto interposto tra questi due gruppi per il quale non si hanno dati a disposizione, si è ritenuto di plottare i valori su due distinti diagrammi L-L per l'insieme dei due gruppi di transetti (figure 6.2 e 6.3), anch'essi per ognuna delle due campagne di rilevamento, al fine di verificare l'esistenza di caratterizzazioni dominanti su vasta area.

Com'è logico aspettarsi, la maggior parte dei campioni si situa nel campo Na-Cl in prossimità della composizione dell'acqua marina, con una significativa dispersione sia all'interno di quest'area del diagramma sia in quella solfato-calcica e pressoché nulla nelle composizioni carbonato-sodiche.

E' invece sempre presente un trend lungo una ipotetica linea di mixing acqua marina/acqua dolce (carbonato-calcica).

Tuttavia sembrerebbe poter evidenziare altresì composizioni complessivamente più vicine all'acqua di mare per i transetti MR e PC, rispetto al gruppo RE-PD-LC che si situano sia nel campo solfato-calcico che carbonato-calcico, fino a caratterizzazioni di acqua dolce.

Nella discussione dei dati di ogni singolo profilo, è stato riportato il relativo diagramma L-L.



Fig. 6.2 – Diagramma L-L per l'insieme dei campioni dei transetti MR e PC nelle due campagne di prelievo



Fig. 6.3 – Diagramma L-L per l'insieme dei campioni dei transetti RE, PD e LC nelle due campagne di prelievo

6.2 Soggiacenza della falda e conducibilità elettrica

L'andamento della soggiacenza della falda e il paramentro conducibilità elettrica, che verranno discussi in ogni singolo transetto; essi risultano essere quasi sempre correlati inversamente e testimoniano l'effetto di diluizione o concentrazione delle acque di falda a causa delle precipitazioni e degli effetti drenanti di corpi acquiferi superficiali direttamente in contatto con il mare. Oltre a questi intervengono le acque salmastre affioranti (pialassa), i corpi sabbiosi sepolti: residui di sistemi deltizi, barre di meandro e troncamenti erosivi della costa.

In generale si può notare una variazione della quota del tetto di falda compresa tra 1 e 1,5 metri circa. La topografia della superficie del tetto della falda ricalca quasi sempre puntualmente quella della superficie topografica.

La variazione di quota della falda non pare evidenziare un trend comune a tutti e 5 i transetti. Le variazioni osservate tra i due campionamenti mostrano sia tendenza all'abbassamento sia tendenza all'innalzamento o addirittura comportamenti costanti nel tempo. La complessità di tali andamenti suggerisce che essi possano riferirsi, oltre a parametri di tipo climatico e vegetazionali, anche in buona misura all'influenza delle idrovore. L'andamento della morfologia del tetto della falda vede quindi una prima fascia ampia qualche centinaio di metri corrispondente alle attuali dune costiere, sufficientemente rilevata rispetto al livello del mare, a cui segue una zona intermedia ampia circa 2 km molto più bassa del livello del mare (ca - 2 m s.l.m.) corrispondente alle zone di basso morfologico delle vecchie aree interdeltizie. Infine, verso l'entroterra, si nota un tendenziale nuovo aumento di quota in corrispondenza dei cordoni di accrezione costiera degli apparati paleodeltizi.

Le anomalie morfologiche del tetto della falda sono riscontrabili chiaramente in almeno un profilo (RE), nel quale si evidenzia un accentuato approfondimento verso mare, che sarà discusso successivamente nel paragrafo dedicato a tale transetto.

6.3 Andamento delle precipitazioni

Al fine di valutare l'influenza delle precipitazioni atmosferiche sulla variazione composizionale dell'acqua di falda, si è proceduto ad una analisi dei dati delle stesse, basandosi sui rilievi dei punti di monitoraggio dell'Agenzia ARPA Emilia Romagna, reperibili attraverso il suo data-base ed utilizzabile mediante la piattaforma "DEXTER".

Il punto di monitoraggio più prossimo all'area investigata si trova ubicato a "Marina di Ravenna". Purtroppo, però, tale stazione ha cessato l'attività di registrazione nel dicembre 2010, quando erano stati eseguiti i prelievi in pozzo soltanto dei primi due transetti MR e PC. Per gli altri tre transetti RE-PD-LC, campionati tra il 2011 e il 2012, è stata utilizzata pertanto la stazione "Ravenna Urbana", situata a Ravenna centro.

In ogni caso, per valutare gli scostamenti di rilevamento delle precipitazioni fra le due stazioni, in riferimento allo stesso periodo temporale, si sono confrontate la precipitazioni rilevate dalle stesse. A meno di variazioni insignificanti, la quantità di pioggia caduta per uno stesso giorno è stata registrata in entrambe le stazioni. Pertanto, per la costruzione dei grafici riportati nella presentazione dei dati dei singoli transetti, è stata utilizzata per tutti la stazione "Ravenna Urbana". Per uniformare l'analisi dei dati sono state costruite le curve cumulative di precipitazione per ogni transetto, rispettivamente nei 6 mesi e nei 20 giorni antecedenti le date di campionamento, al fine di avere un riscontro sia sul medio-lungo termine sia nel breve periodo.

I millimetri di pioggia caduti nei 6 mesi precedenti i prelievi variano dai 103 mm del transetto LC per il campionamento del marzo 2012 ai 520 mm del transetto PC per il campionamento del maggio 2010; quelli relativi invece ai 20 giorni antecedenti variano da 1 mm per i prelievi dei transetti RE-PD-LC del marzo 2012 ai 106 mm per il campionamento del transetto PC del maggio 2010.

Nel complesso emerge il dato che le piovosità risultano maggiori, nel valore assoluto, nel periodo interessato dai campionamenti dei transetti MR e PC; decisamente più scarse nell'intervallo temporale interessato dai prelievi dei transetti RE-PD-LC.

Poiché riguardo alle precipitazioni il punto d'interesse principale è quello di valutare se al momento del campionamento vi sia stata una diluizione causata dalla pioggia, tale da ritenere falsata la composizione della falda rispetto ad una normale dinamica di variazione dei sali disciolti, nel paragrafo descrittivo di ogni transetto sono stati presentati i grafici di dettaglio dell'andamento delle precipitazioni avutesi fino al almeno 20 giorni antecedenti il prelievo stesso.

Inoltre, dal momento che la litologia influenza il raggiungimento della falda da parte delle acque meteoriche, si può osservare che (vedi fig. 5.2, par. 5.2) i transetti MR e PC risultano omogenei per la litologia superficiale che è sabbiosa nelle pinete e con sottili orizzonti limosi nelle aree coltivate (per il transetto PC solo il punto PC07 si trova su area coltivata).

Il transetto RE mostra una litologia superficiale con dominante limo-argillosa (sedimenti derivanti dalla bonifiche recenti dell'area).

I transetti PD e LC dal punto di vista litologico mostrano andamenti simili, in quanto i punti di campionamento prossimi alla costa si trovano su sedimenti sabbiosi, nella porzione centrale dei transetti sono presenti orizzonti superficiali a granulometria più fine, mentre gli ultimi punti ritornano su granulometrie sabbiose dominanti.

In fig. 6.4 è riportato un istogramma delle precipitazioni avvenute dal 1/01/2009 al 31/03/2012 ed i periodi di effettuazione dei campionamenti.



Fig. 6.4 – Precipitazioni avvenute dal 1/01/2009-31/03/2012 e periodi di effettuazione dei campionamenti

6.3.1 Transetto MR

Il profilo del transetto MR (Marina Romea) si sviluppa tra due cordoni litorali su cui si trovano le pinete: uno di età tardo-antica (IV-V sec d.C.) ad W ed uno di età rinascimentale e posteriore ad E. Tra i due sono presenti cordoni di accrescimento dei paleo alvei del Po di Primaro e del Reno.

I 10 punti di campionamento d'acqua nella falda, per uno sviluppo complessivo di 2.200 m, sono riportati in fig. 6.5.



Fig. 6.5 Transetto MR - Posizionamento punti di campionamento

Il campione MR01 è posizionato al limite della spiaggia, al piede della duna costiera. I campioni da MR02 a MR06 si trovano all'interno del primo cordone di dune completamente occupato dalla pineta. I campioni da MR07 a MR10 sono situati su suolo agricolo, nell'area compresa fra le dune interne ed esterne (area di pialassa non allagata). L'intero profilo è compreso fra le coordinate UTM E - 0283852-0281230 e N - 4934807-4935133.

I campionamenti sono stati fatti nei mesi di settembre 2009 ed aprile 2010, a distanza quindi di 6 mesi uno dall'altro.

Nelle figure 6.6 e 6.7 è riportato l'andamento delle precipitazioni nel periodo antecedente i due campionamenti. Secondo quanto già espresso nel par. 6.3, per uniformare la presentazione dei dati, in tutti i transetti è stata determinata la quantità di pioggia caduta nei 20 giorni precedenti il

prelievo. In questo transetto, in particolare, si sono misurati per tali periodi rispettivamente circa 10 e circa 86 mm di pioggia



Fig. 6.6 - Transetto MR - Andamento precipitazioni nel periodo antecedente il I campionamento



Fig. 6.7 - Transetto MR - Andamento precipitazioni nel periodo antecedente il II campionamento

Nelle tabelle 6.1 e 6.2 sono riportati rispettivamente i dati rilevati direttamente al momento del campionamento (eccettuate le quote dei punti s.l.m che sono state definite dal data-base AGIP-

Campioni	Data camp	Longit	Latitud	Distanza costa	Quote	Soggiac falda	EC	рН	т	Sat O ₂
				m	s.l.m.	m	mS/cm		°C	%
MR01	21/09/2009	283852	4934399	0	1,70	-1,15	35,5	8,12	25,5	50
MR02	21/09/2009	283791	4934457	70	1,55	-1,65	20,2	7,79	22	41
MR03	21/09/2009	283700	4934479	140	0,26	-0,25	20,5	7,54	21,1	20
MR04	21/09/2009	283662	4934537	220	0,37	-0,7	25,6	7,57	21,9	29
MR05	21/09/2009	283635	4934563	260	0,55	-0,9	26,1	7,52	21,1	50
MR06	27/09/2009	283389	4934440	460	0,63	-1,46	17,84	6,58	23,0	54
MR07	30/09/2009	282822	4934130	970	-1,04	-0,78	39,10	6,27	22,1	59
MR08	30/09/2009	282440	4934513	1420	-0,65	-0,65	8,18	6,23	21,4	80
MR09	30/09/2009	282002	4934684	1900	-0,94	-0,70	6,27	6,23	21,9	43
MR10	30/09/2009	281703	4934807	2200	-0,75	-1,20	19,95	6,21	21,0	73
MR01	01/04/2010	283852	4934399	0	1,70	-1,00	39,6	7,86	13,4	63
MR02	01/04/2010	283791	4934457	70	1,55	-1,30	2,63	8,46	14,3	54
MR03	01/04/2010	283700	4934479	140	0,26	-0,60	10,44	7,43	12,9	39
MR04	01/04/2010	283662	4934537	220	0,37	-0,60	1,48	8,18	14,3	34
MR05	01/04/2010	283635	4934563	260	0,55	-0,56	3,30	8,02	12,8	48
MR06	01/04/2010	283389	4934440	460	0,63	-0,65	0,81	7,81	14,1	30
MR07	22/04/2010	282822	4934130	970	-1,04	-1,22	39,7	6,40	15,8	27
MR08	22/04/2010	282440	4934513	1420	-0,65	-1,15	3,98	6,42	16,3	63
MR09	22/04/2010	282002	4934684	1900	-0,94	-1,23	7,41	6,49	15,4	49
MR10	29/04/2010	281703	4934807	2200	-0,75	-1,10	13,67	6,55	16,2	63

LIDAR 2005) e i dati chimici ricavati dalle analisi di laboratorio.

 Tab. 6.1 – Transetto MR – Dati rilevati al momento del campionamento (parte superiore I campionamento – parte Inferiore II campionamento

Campioni	Na⁺	K⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO3-	CI	SO4 ²⁻
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
MR01	8336	325	389	507	171	14107	2054
MR02	4964	140	432	274	348	8327	1436
MR03	4562	144	437	248	494	7592	1201
MR04	4997	161	619	368	549	9210	1366
MR05	4930	236	479	366	500	8818	1562
MR06	3356	33	862	247	360	6594	1129
MR07	7704	297	645	516	641	13519	2307
MR08	1706	59	302	91	415	2938	625
MR09	1106	62	364	71	415	2178	223
MR10	4124	204	510	292	586	7106	3500
MR01	9575	349	382	965	171	17195	2341
MR02	395	25	44	21	629	331	45
MR03	1676	70	364	207	360	3317	673
MR04	133	33	41	27	341	184	31
MR05	451	70	150	42	610	639	68
MR06	48	6	125	12	439	55	4
MR07	8471	271	400	1109	458	16270	1947
MR08	723	32	63	42	964	639	239
MR09	1289	74	229	162	439	1655	1718
MR10	2127	130	382	363	415	3890	1698

Tab. 6.2 - Transetto MR - Dati chimici . (parte superiore I campionamento - parte inferiore II campionamento)



In fig. 6.8 è riportato il diagramma L-L per i due campionamenti con le rispettive linee di tendenza.

Fig. 6.8 – Transetto MR – Diagramma L-L

Come si può notare le composizioni dei campioni, rispetto al settembre 2009, si sono orientate secondo un trend di mixing verso l'area Ca-HCO₃, mostrando una certa coerenza con il successivo diagramma dei residui di Na e Ca riportato in fig. 6.15.

Nelle figure 6.9 e 6.10 sono riportati rispettivamente (per i due momenti di campionamento) in funzione della distanza dalla costa, i diagrammi di soggiacenza della falda e della conducibilità elettrica.



Fig. 6.9 - Transetto MR - Variazione soggiacenza della falda



Fig. 6.10 - Transetto MR - Variazione conducibilità

Nel complesso i valori della conducibilità elettrica (EC=mS/cm) variano da 6,27 a 35,5 nel primo campionamento e da 0,81 a 39,6 nel secondo campionamento. La maggior parte dei valori del primo campionamento risultano più alti rispetto a quelli del secondo campionamento.

In dettaglio si possono fare le seguenti osservazioni:

- La caratteristica principale del transetto è che il primo campionamento è stato eseguito al termine della stagione estiva e quindi in una fase di bassa disponibilità idrica; nel secondo campionamento eseguito al termine della fase invernale, l'abbassamento dei valori di

conducibilità si può attribuire alle "abbondanti precipitazioni avvenute nei mesi antecedenti il campionamento (vedi grafico precipitazioni in fig. 6.6, 6.7);

- I punti di campionamento ricadono su diversi substrati;
- MR01 presenta alta conducibilità (acqua marina della battigia) che si mantiene costante nei due prelievi;
- da MR02 a MR06 si ha alta conducibilità ma con una significativa diminuzione dei valori misurati nel campionamento di aprile 2010;
- MR07 ha alta conducibilità, invariante tra il primo e il secondo prelievo, probabilmente a causa di un canale di drenaggio prossimo ad esso che propone le condizioni della fig. 2.2;
- Da MR08 a MR10 si ha conducibilità medio-bassa e variazione di salinità molto limitata tra i due prelievi.

In fig. 6.11 sono riportati i valori di pH e TDS (Totale dei Sali Disciolti) rispetto alla distanza dalla linea di costa. Sovrapposto ad un generale abbassamento del TDS con la distanza si notano almeno due picchi di salinità a circa 1000 e 2250 m dalla linea di costa, rispettivamente di 26 e 16 g/L (relativi a frazioni di acqua marina di 0.8 e 0.5). I valori del pH variano da 6,21 a 8,12 nel primo campionamento e da 6,40 a 8,46 nel secondo campionamento; i valori della seconda serie sono in andamento ed inferiori rispetto a quelli della prima serie.

Essi mostrano una netta diminuzione nei primi 1000 m dalla linea di costa (da valori 8.2 a 6.4), con un "salto" di circa una unità di pH tra 250 e 500 m. Gli andamenti dei due parametri si mantengono pressoché simili per entrambi i campionamenti.



Fig. 6.11 – Transetto MR – Variazioni TDS e pH

Nelle figure 6.12 e 6.13 sono riportati i valori di SI (Saturation Index: $log(IAP/K_{ps})$ per calcite e dolomite. Si nota come all'interno della fascia dunale costiera le acque salmastre presentino condizioni di sovrasaturazione, in particolare per la dolomite (S.I. > 2), assolutamente simili a quelli di un'acqua marina normale e come tali valori passino bruscamente a condizione di saturazione per entrambe le fasi solide (S.I.~0). Tale passaggio potrebbe risultare dalla realizzazione di equilibrio acqua/roccia legato a precipitazione di carbonati o a variazione indipendente del pH. Nel primo caso l'abbassamento del pH risulterebbe da precipitazione di acque marine con relativa cessione di Ca²⁺ a sua volta determinato da intrusione di acque marine con relativa cessione di Ca²⁺ da parte del complesso di cationi scambiabili. La situazione rimane sostanzialmente costante anche nel secondo campionamento, eccettuato un rialzo per il campione più distale.

Dal confronto dei due, si nota che il cambiamento principale tra gli indici di saturazione avviene in esclusivamente nei campioni interni alla pineta costiera.



Fig. 6.12 - Transetto MR - Variazione indice saturazione di calcite e dolomite - I campionamento



Fig. 6.13 - Transetto MR - Variazione indice saturazione di calcite e dolomite - II campionamento

Nella tab. 6.3 sono riportati, oltre ai valori di Na⁺, Ca²⁺ e SO₄²⁻ espressi in meq/L, i dati ottenuti dall'elaborazione su di essi per il calcolo di sodio residuo (Na_{res}), calcio residuo (Ca_{res}) e calcio residuo ricalcolato (Ca_{res,ricalc}), scorporando la quota attribuibile al solfato, secondo quanto esposto nel paragrafo 5.4.1.

Campioni	Na⁺	Ca ²⁺	SO4 ²⁻	fraz. "s"	Na ⁺ att	Na ⁺ res	Ca ²⁺ att	Ca ²⁺ res	SO42- att	SO4 ²⁻ res	Ca ²⁺ ecc SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺ res ricalc	BEX
	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L
MR01	363	10	21	0,6654	343	20	10	0	18	-3	3	-3	-34
MR02	216	11	15	0,3928	202	13	8	2	11	-4	4	-2	-21
MR03	198	11	13	0,3581	185	14	8	3	10	-3	3	0	-17
MR04	217	15	14	0,4344	224	-7	9	7	12	-2	2	5	-42
MR05	214	12	16	0,4159	214	0	8	3	11	-5	5	-1	-31
MR06	146	22	12	0,3110	160	-14	8	14	8	-3	3	10	-42
MR07	335	16	24	0,6377	329	6	10	6	17	-7	7	0	-45
MR08	74	8	7	0,1386	71	3	7	1	4	-3	3	-2	-9
MR09	48	9	2	0,1027	53	-5	7	2	3	0	0	3	-13
MR10	179	13	36	0,3352	173	7	8	5	9	-27	27	-23	-18
MR01	416	10	24	0,6654	418	-2	11	-1	22	-2	2	-3	-55
MR02	17	1	0	0,3928	8	9	6	-5	0	0	0	-5	9
MR03	73	9	7	0,3581	81	-8	7	2	4	-3	3	-1	-17
MR04	6	1	0	0,4344	4	1	6	-5	0	0	0	-5	2
MR05	20	4	1	0,4159	16	4	6	-3	1	0	0	-3	4
MR06	2	3	0	0,3110	1	1	6	-3	0	0	0	-3	1
MR07	368	10	20	0,6377	396	-27	10	0	21	1	-1	0	-71
MR08	31	2	2	0,1386	16	16	6	-5	1	-2	2	-6	15
MR09	56	6	18	0,1027	40	16	7	-1	2	-16	16	-17	15
MR10	93	10	18	0,3352	95	-2	7	2	5	-13	13	-10	-7

Tab. 6.3 – Transetto MR – Tabella dati per il calcolo di Nares, Cares e Cares, ricalc (parte superiore I campionamento)parte inferiore II campionamento)

Nelle figure 6.14 e 6.15 sono mostrati gli andamenti delle variazioni di questi tre parametri per i due momenti di campionamento.



Fig. 6.14 – Transetto MR – Variazione Na e Ca residui e Ca residuo ricalcolato – I campionamento



Fig. 6.15 - Transetto MR - Variazione Na e Ca residui e Ca residuo ricalcolato - II campionamento

Confrontando l'andamento dei valori di Na_{res} e Ca_{res,ricalc} per i due periodi di campionamento si possono fare le osservazioni che seguono.

Nel settembre 2009 i valori di Na_{res} mostrano un passaggio graduale da valori positivi immediatamente a ridosso della spiaggia a valori negativi nel fianco interno del complesso di dune costiere. In perfetta discordanza di fase sono i valori del Ca_{res,ricalc}: a ridosso del fianco esterno del

complesso dunale costiero le acque presentano valori negativi che passano progressivamente a valori positivi nel fianco interno (rispetto la linea di costa) delle dune costiere. Dall'andamento delle due curve Na_{res} e Ca_{res,ricalc} si nota un'importante dinamica di salinizzazione a circa 500m dalla linea di costa (campione MR06) e una seconda meno significativa fra i 1600m ed i 2000m.

Osservando invece l'andamento degli stessi parametri dell'aprile 2010 si nota uno spostamento verso l'interno (tra 500m e 1200m) del processo di salinizzazione rilevato nel primo complesso dunale e la scomparsa con passaggio ad addolcimento nella fascia prima citata fra i 1600 m ed i 2000 m e una ristrettissima zona di salinizzazione a ridosso del fianco esterno della prima duna costiera.

Si può osservare infine un maggiore scostamento tra le curve Ca_{res} e Ca_{res,ricalc} nella seconda metà del profilo, verso l'entroterra, indice probabilmente di maggior presenza di solfati.

Nella fig. 6.16 è riportato il grafico della variazione dell'indice BEX relativo ai due campionamenti, applicando il modello indicativo di salinizzazione/addolcimento discusso al par. 5.4.2.



Fig. 6.16 – Transetto MR – Andamento della variazione dell'indice BEX

Si può notare che nel primo campionamento l'indice si mantiene negativo per tutto lo sviluppo del transetto indicando generalizzate condizioni di salinizzazione, mentre nell'aprile 2010 il diagramma ricalca quasi perfettamente quello del Na_{res} (fig. 6.15). Rimane una forte salinizzazione in corrispondenza del campione MR07 attribuibile probabilmente al canale di drenaggio di cui sopra e a MR01 che si trova in prossimità della spiaggia, mentre i rimanenti campioni sono passati a valori positivi o prossimi alla neutralità.

6.3.2 Transetto PC

Il transetto PC (Porto Corsini) è stato eseguito sulla "freccia litorale" settentrionale della sacca lagunare del Piombone (Pialassa Piombone). Si estende tra la costa e l'inizio della pialassa. (fig. 6.17).



Fig. 6.17 Transetto PC – Posizionamento punti di campionamento

I campionamenti sono stati eseguiti nei mesi di gennaio 2010 ed aprile 2010, a distanza quindi di 4 mesi uno dall'altro, eseguendo 8 perforazioni per uno sviluppo di circa 1.500 m. I punti da PC01 a PC06 si trovano all'interno del complesso di dune costiere, PC07 su terreno incolto a circa 150 m dalla pialassa, PC08 rappresenta l'acqua della pialassa stessa. Il punto PC02 è stato posizionato a circa 170 m dalla linea di costa all'interno di una duna costiera relitta.

I punti di campionamento sono compresi fra le coordinate UTM E-0283996-0279038 e N-4931287-4930988.

Nelle figure 6.18 e 6.19 è riportato l'andamento delle precipitazioni nel periodo antecedente i due campionamenti. Nei 20 giorni precedenti il prelievo sono stati misurati rispettivamente circa 87 e 39 mm di pioggia.



Fig. 6.18 – Transetto PC – Andamento precipitazioni nel periodo antecedente il I campionamento



Fig. 6.19 - Transetto PC - Andamento precipitazioni nel periodo antecedente il II campionamento

Nelle tabelle 6.4 e 6.5 sono riportati rispettivamente i dati rilevati direttamente al momento del campionamento (eccettuato le quote dei punti s.l.m. che sono stati definiti dal data-base AGIP-LIDAR 2005) e i dati chimici ricavati dalle analisi di laboratorio.

Campioni	Data camp	Longit	Latitud	Distanza costa	Quote	Soggiac falda	EC	рН	т	Sat O ₂
				m	s.l.m.	m	mS/cm		°C	%
PC 01	18/01/2010	283996	4931287	40	1,39	-1,45	3,85	6,57	9,9	
PC 02	18/01/2010	283880	4931265	170	1,89	-1,56	0,371	6,62	9,7	
PC 03	18/01/2010	283759	4931142	310	1,80	-1,68	3,75	6,72	8,5	
PC 04	18/01/2010	283454	4931150	590	1,13	-1,72	11,68	6,64	10,5	
PC 05	18/01/2010	283214	4930988	860	1,55	-1,23	21,7	6,83	10,1	64
PC 06	18/01/2010	283096	4931017	980	0,50	-1,12	16,18	6,73	9,1	48
PC 07	18/01/2010	282819	4930966	1250	1,30	-1,23	11,9	6,57	8,3	52
PC 08(Piall)	18/01/2010	282580	4931013	1510	0,20	0	40,5	6,39	7,4	81
PC 01	26/05/2010	283996	4931287	40	1,39	-1,20	1,78	6,86	19,0	32
PC 02	26/05/2010	283880	4931265	170	1,89	-1,10	0,352	6,72	18,7	35
PC 03	26/05/2010	283759	4931142	310	1,80	-1,20	1,96	6,82	17,2	39
PC 04	26/05/2010	283454	4931150	590	1,13	-1,25	6,75	6,78	16,1	30
PC 05	26/05/2010	283214	4930988	860	1,55	-1,35	3,95	6,20	17,5	51
PC 06	26/05/2010	283096	4931017	980	0,50	-1,15	12,6	6,79	18,1	29
PC 07	26/05/2010	282819	4930966	1250	1,30	-1,30	1,625	6,67	21,2	55
PC 08(Piall)	26/05/2010	282580	4931013	1510	0,20	0,00	42,6	6,78	23,0	62

 Tab. 6.4 – Transetto PC – Dati rilevati al momento del campionamento (parte superiore I campionamento – parte Inferiore II campionamento

Campioni	Na⁺	K⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	CI	SO4 ²⁻
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
PC 01	641	38	18	143	580	1043	162
PC 02	22	4	103	25	177	191	0
PC 03	530	72	85	97	659	652	429
PC 04	2581	55	489	307	970	4113	1260
PC 05	3931	44	416	337	506	5545	2354
PC 06	3792	80	310	226	915	5253	2052
PC 07	2147	120	498	380	763	3366	2017
PC 08(Piall)	9107	343	374	1596	183	17580	2295
PC 01	373	14	7	9	482	236	167
PC 02	15	5	60	12	238	16	6
PC 03	324	51	78	40	708	323	84
PC 04	1694	30	36	110	1098	1890	470
PC 05	883	13	30	24	879	711	274
PC 06	2870	60	88	125	1043	3107	1496
PC 07	224	54	102	53	580	199	199
PC 08(Piall)	10055	283	413	1258	195	16636	2851

Tab. 6.5 – Transetto PC – Dati chimici (parte superiore I campionamento – parte inferiore II campionamento)

Nel diagramma L-L (fig. 6.20) si può notare che, ad eccezione del campione PC 02 situato all'interno di una duna relitta poco distante dalla linea di costa con salinità praticamente nulla, tutti gli altri si situano nell'area Na-Cl, addensandosi presso la composizione dell'acqua marina nei


prelievi del gennaio 2010, per spostarsi verso composizioni Na-HCO₃ nel campionamento del maggio successivo.

Fig. 6.20 – Transetto PC – Diagramma L-L

Nelle figure 6.21 e 6.22 sono riportati rispettivamente (per i due momenti di campionamento) in funzione della distanza dalla costa, i diagrammi di soggiacenza della falda e della conducibilità elettrica.



Fig. 6.21 - Transetto PC - Variazione soggiacenza della falda



Fig. 6.22 - Transetto PC - Variazione conducibilità

Dalle figure 6.21 e 6.22 si può osservare quanto segue:

- PC01, PC02, PC03 interessano la duna relitta e la duna retro costiera boscata con conducibilità variabile di alcuni mS/cm, legata all'andamento pluviometrico registrato (vedi figure 6.18 e 6.19)
- I primi 4 punti vedono un moderato aumento della quota di falda tra un campionamento e l'altro;
- Da PC04 a PC07 si ha un trend della conducibilità media in diminuzione sui 4 mesi di intervallo tra il prelievo di gennaio 2010 e quello di maggio 2010, ad eccezione del campione PC06;
- PC05 manifesta un addolcimento dovuto probabilmente alla sua posizione nei pressi di un canale di scolo trasversale al transetto che conferisce acqua tramite idrovora al canale portuale di Porto Corsini. La diluizione è di entità doppia rispetto alla media delle diluizioni circostanti e per questo motivo non parrebbe essere imputabile esclusivamente alle precipitazioni.
- PC08 ha conducibilità costante e dipendente dall'ambiente lagunare.

I valori della conducibilità elettrica (EC=mS/cm) variano da 0,371 a 40,5 nel primo campionamento e da 0,35 a 42,6 nel secondo campionamento. Tutti i valori del primo campionamento risultano più alti rispetto a quelli del secondo campionamento e sono in andamento quasi parallelo.

In fig. 6.23 sono riportati i valori di TDS (Totale Sali Disciolti) e pH rispetto alla distanza dalla linea di costa. I valori del pH variano da 6,39 a 6,83 nel primo campionamento e da 6,20 a 6,86 nel secondo campionamento; tutti i valori del primo campionamento sono inferiori a quelli del secondo,

eccettuato per il punto PC05 che passa da 6,83 nel primo campionamento a 6,20 nel secondo campionamento.

Eccettuato il punto PC02 situato nel retrocosta all'interno di una duna relitta e quindi con molta probabilità su una "bolla" di acqua dolce, l'andamento generale del TDS è di regolare e modesto incremento fino al punto PC07. L'ultimo punto rappresenta la pialassa e quindi acqua fortemente salmastra. In corrispondenza del punto PC05 si ha una diminuzione del contenuto salino, la cui presunta origine è già stata esposta in precedenza. Non si notano differenze significative tre i due campionamenti.



Fig. 6.23 – Transetto PC – Variazioni TDS e pH

Nelle figure 6.24 e 6.25 è riportato l'andamento dell'indice di saturazione per calcite e dolomite per i due campionamenti. Diversamente da quanto rilevato per il transetto MR, all'interno della fascia dunale costiera e procedendo verso l'interno, si parte con condizioni di sotto saturazione per risalire a circa 200 m dalla costa a valori di sovrasaturazione per tutto il profilo, più evidente nel gennaio 2010 rispetto al maggio successivo. In analogia a quanto già notato in precedenza, il campione PC05 si scosta sensibilmente dal trend di tutti gli altri campioni, mostrando forti condizioni di sottosaturazione nel secondo campionamento. Anche per questo transetto è evidente l'influenza della stagionalità legata alle precipitazioni.



Fig. 6.24 - Transetto PC - Variazione indice saturazione di calcite e dolomite - II campionamento



Fig. 6.25 - Transetto PC - Variazione indice saturazione di calcite e dolomite - II campionamento

Nella tab. 6.6 sono riportati, oltre ai valori di Na⁺, Ca²⁺ e SO₄²⁻ espressi in meq/L, i dati ottenuti dall'elaborazione su di essi per il calcolo di sodio residuo (Na_{res}), calcio residuo (Ca_{res}) e calcio residuo ricalcolato (Ca_{res,ricalc}), scorporando la quota attribuibile al solfato, secondo quanto esposto nel paragrafo 5.4.1.

Campioni	Na⁺	Ca ²⁺	SO42-	fraz. "s"	Na⁺ att	Na ⁺ res	Ca ²⁺ att	Ca ²⁺ res	SO42- att	SO42- res	Ca ²⁺ ecc SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺ res ricalc	BEX
	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L
PC 01	28	0	2	0,0492	25	3	7	-6	1	0	0	-6	3
PC 02	1	3	0	0,0090	5	-4	6	-4	0	0	0	-3	-4
PC 03	23	2	4	0,0308	16	7	6	-4	1	-4	2	-8	9
PC 04	112	12	13	0,1940	100	12	7	5	5	-8	3	-3	2
PC 05	171	10	25	0,2616	135	36	8	3	7	-17	7	-15	18
PC 06	165	8	21	0,2478	128	37	8	0	7	-15	6	-14	17
PC 07	93	12	21	0,1588	82	12	7	5	4	-17	7	-11	10
PC 08	396	9	24	0,8292	427	-31	11	-1	23	-1	1	-3	-61
PC 01	16	0	2	0,0111	6	10	6	-6	0	-1	1	-8	10
PC 02	1	1	0	0,0008	0	0	6	-5	0	0	0	-5	1
PC 03	14	2	1	0,0152	8	6	6	-4	0	0	0	-5	7
PC 04	74	1	5	0,0892	46	28	7	-6	2	-2	1	-8	22
PC 05	38	1	3	0,0336	17	21	6	-6	1	-2	1	-8	18
PC 06	125	2	16	0,1466	76	49	7	-5	4	-12	5	-16	38
PC 07	10	3	2	0,0094	5	5	6	-4	0	-2	1	-6	7
PC 08	437	10	30	0,7847	404	33	10	0	21	-8	3	-8	-7

 Tab. 6.6 – Transetto PC – Tabella dati per il calcolo di Nares, Cares e Cares, ricalc (parte superiore I campionamento – parte inferiore II campionamento)

Nelle figure 6.26 e 6.27 sono mostrati gli andamenti delle variazioni di questi tre parametri per i due momenti di campionamento. L'andamento dei residui Na_{res} e $Ca_{res,ricalc}$ mostra per il sodio valori sempre superiori al secondo in entrambi i momenti di campionamento, pur con andamenti diversi, facendo apparire una dinamica di addolcimento lungo l'intero profilo. Nel maggio 2010 lo scostamento fra i valori di Ca_{res} e Ca_{res,ricalc} è inferiore rispetto al gennaio dello stesso anno.



Fig. 6.26 - Transetto PC - Variazione Na e Ca residui e Ca residuo ricalcolato - I campionamento

Capitolo 6



Fig. 6.27 – Transetto PC – Variazione Na e Ca residui e Ca residuo ricalcolato – II campionamento

Nella fig. 6.28 è riportato il grafico della variazione dell'indice BEX relativo ai due campionamenti. Il diagramma presenta coerenza con quelli di variazione di sodio e calcio residui (figure 6.26 e 6.27), con valori sempre positivi ed indicativi di processi tendenziali di addolcimento, salvo per il punto RE08 che rappresenta acqua della pialassa. Inoltre si possono notare nel secondo campionamento valori del BEX quasi sempre superiori a quelli del primo.



Fig. 6.28 - Transetto PC - Andamento della variazione dell'indice BEX

6.3.3 Transetto RE

Il transetto RE è stato tracciato in sinistra orografica dell'alveo Fiumi Uniti ed a cavallo di un grande meandro storico del fiume presso la foce (fig. 6.29).



Fig. 6.29 Transetto RE - Posizionamento punti di campionamento

Il profilo è stato campionato una prima volta tra aprile/maggio 2011 e una seconda volta nel marzo 2012, con un intervallo quindi di circa 11 mesi, eseguendo 8 punti di campionamento per uno sviluppo complessivo di circa 3.360 m. Tutti i punti si trovano su terreni agricoli.

I punti di prelievo sono compresi fra le coordinate UTM E-0286297-0282992 e N-4919776-4919978.

Nelle figure 6.30 e 6.31 è riportato l'andamento delle precipitazioni nel periodo antecedente i due campionamenti. Nei 20 giorni precedenti il prelievo sono stati misurati circa 25 mm di pioggia in aprile 2011 e assenza di precipitazioni nel marzo 2012.



Fig. 6.30 - Transetto RE - Andamento precipitazioni nel periodo antecedente il I campionamento



Fig. 6.31 - Transetto PC - Andamento precipitazioni nel periodo antecedente il II campionamento

Nelle tabelle 6.7 e 6.8 sono riportati rispettivamente i dati rilevati direttamente al momento del campionamento (eccettuato le quote dei punti s.l.m che sono stati definiti dal data-base AGIP-LIDAR 2005) e i dati chimici ricavati dalle analisi di laboratorio.

Campioni	Data	Longit	Latitud	Distanza	Quote	Soggiac	FC	nН	т	Sat O.
	camp	_0.1g.t		costa	Q	falda		P		041 02
				m	s.l.m.	m	mS/cm		°C	%
RE 01	11/05/2011	286297	4919776	90	0,23	-2,10	30,1	7,8	17,1	14,0
RE 02	11/05/2011	286124	4919780	200	0,20	-1,70	25,6	7,6	18,1	2,0
RE 03	11/05/2011	285897	4919794	430	0,38	-1,40	5,10	7,9	19,2	3,0
RE 04	11/05/2011	285351	4919823	1020	0,73	-2,00	3,01	7,8	17,3	6,0
RE 05	20/04/2011	285031	4919881	1300	0,49	-1,60	2,89	7,2	16,0	32,0
RE 06	20/04/2011	284627	4919893	1800	0,55	-2,00	3,29	7,4	16,2	48,0
RE 07	20/04/2011	283772	4919941	2580	0,43	-1,70	3,10	7,4	11,6	18,0
RE 08	20/04/2011	282992	4919978	3360	0,73	-1,10	0,68	7,9	12,4	6,0
RE 01	13/03/2012	286297	4919776	90	0,23	-2,30	30,1	7,8	15,2	
RE 02	13/03/2012	286124	4919780	200	0,20	-1,90	25,6	7,6	15,5	
RE 03	13/03/2012	285897	4919794	430	0,38	-1,80	8,72	7,8	15,3	
RE 04	13/03/2012	285351	4919823	1020	0,73	-2,50	2,51	7,8	13,6	
RE 05	13/03/2012	285031	4919881	1300	0,49	-1,90	3,49	7,8	15,7	
RE 06	13/03/2012	284627	4919893	1800	0,55	-2,60	2,84	7,8	16,2	
RE 07	13/03/2012	283772	4919941	2580	0,43	-2,00	1,66	7,6	14,3	
RE 08	13/03/2012	282992	4919978	3360	0,73	-1,60	1,20	6,8	11,5	

 Tab. 6.7 – Transetto RE – Dati rilevati al momento del campionamento (parte superiore I campionamento – parte inferiore II campionamento)

Campioni	Na⁺	K⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	CI	SO4 ²⁻
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
RE 01	6327	147	738	978	354	13606	1815
RE 02	6306	136	789	935	671	13371	1736
RE 03	436	12	118	97	519	599	311
RE 04	278	11	167	72	537	436	350
RE 05	219	7	230	128	574	307	661
RE 06	312	8	234	103	494	573	550
RE 07	292	16	188	147	470	652	448
RE 08	26	6	159	25	586	10	23
RE 01	3616	113	350	427	330	7190	1005
RE 02	2252	93	144	216	336	3837	668
RE 03	1645	50	164	181	580	2785	448
RE 04	260	6	194	67	653	348	349
RE 05	471	10	247	120	598	760	489
RE 06	445	12	148	75	580	664	374
RE 07	259	15	114	46	397	430	164
RE 08	152	21	136	29	586	144	128

Tab. 6.8 – Transetto RE – Dati chimici (parte superiore I campionamento – parte inferiore II campionamento)

Il diagramma L-L (fig. 6.32) mostra, per tutti i campioni, una traslazione della linea di tendenza da composizioni tendenzialmente solfato-calciche a clorurato-sodiche.



Fig. 6.32 – Transetto RE – Diagramma L-L

I grafici delle figure 6.33 e 6.34 mostrano gli andamenti della variazione della soggiacenza della falda e della conducibilità elettrica.



Fig. 6.33 - Transetto RE - Variazione soggiacenza della falda



Fig. 6.34 – Transetto RE – Variazione conducibilità elettrica

Dall'esame dei grafici delle figure 6.33 e 6.34 si nota:

- RE01 e RE02 hanno conducibilità alte e invarianti e sembrerebbero essere alimentati direttamente da mare a circa 2 m di profondità (sabbia sotto alle argille), attraverso sabbie di spiaggia sommersa prossimale per troncamento erosivo della costa. La stessa, infatti, in corrispondenza del transetto è praticamente inesistente e sostituita da massi di notevoli dimensioni.
- RE03 presenta conducibilità di circa 10 mS/cm
- Da RE04 a RE08 si hanno condizioni di acqua dolce/salmastra con valori inferiori rispetto a RE03, ed invarianti nei due prelievi nonostante un abbassamento della falda.

I valori della conducibilità elettrica (EC=mS/cm) variano da 0,68 a 30,1 nel primo campionamento e da 1,20 a 30,1 nel secondo campionamento.

I campioni di questo transetto non possono essere utilizzati per un confronto sulle variazioni composizionali su base stagionale, in quanto i due momenti di campionamento sono sfasati di circa 11 mesi.

Osservando il diagramma 6.33 si nota che il livello della tavola d'acqua, negli 11 mesi, si è abbassato in modo pressoché uniforme lungo tutto il profilo e ciò sembrerebbe spiegabile tenendo conto che in questo periodo sono stati misurati solamente 230 mm di pioggia, a fronte di una media climatica per l'area di circa 700 mm.

In fig. 6.35 è riportata la variazione dei parametri TDS è pH ed il grafico sembra essere coerente con gli andamenti dei parametri riportati nei grafici precedenti. I valori del pH variano da 7,2 a 7,9

nel primo campionamento e da 6,8 a 7,8 nel secondo campionamento; i valori del pH si scostano in quelli del secondo campionamento per i punti da P5 a P7 per i quali risultano più alti, mentre risulta più basso P8 del secondo campionamento rispetto a quello del primo.

La forte concentrazione di sali disciolti presente nei campioni RE01 e RE02 cade bruscamente a valori minimali, mantenendosi poi tale per tutto il profilo.



Fig. 6.35 - Transetto RE - Andamento variazioni TDS e pH

Nelle figure 6.36 e 6.37 sono riportati gli andamenti dell'indice S.I. del maggio 2011 e del marzo 2012. Fra i due campionamenti si nota un sensibile aumento dei valori medi degli indici di saturazione, passando da 1 a 2,5 circa, legato probabilmente alle scarse precipitazioni registrate.



Fig. 6.36 - Transetto RE - Variazione indice saturazione di calcite e dolomite - I campionamento



Fig. 6.37 - Transetto RE - Variazione indice saturazione di calcite e dolomite - II campionamento

Nella tab. 6.9 sono riportati, oltre ai valori di Na⁺, Ca²⁺ e SO₄²⁻ espressi in meq/L, i dati ottenuti dall'elaborazione su di essi per il calcolo di sodio residuo (Na_{res}), calcio residuo (Ca_{res}) e calcio residuo ricalcolato (Ca_{res,ricalc}), scorporando la quota attribuibile al solfato.

Campioni	Na⁺	Ca ²⁺	SO42-	fraz. "s"	Na [⁺] att	Na⁺ res	Ca2+ att	Ca ²⁺ res	SO42- att	SO4 ²⁻ res	Ca ²⁺ ecc SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺ res ricalc	BEX
	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L
RE 01	275	18	19	0,6418	331	-56	-1	9	18	-1	1	7	-92
RE 02	274	20	18	0,6307	325	-51	-1	10	17	-1	1	9	-88
RE 03	19	3	3	0,0283	15	4	0	-3	1	-2	2	-6	5
RE 04	12	4	4	0,0206	11	1	0	-2	1	-3	3	-5	2
RE 05	10	6	7	0,0145	7	2	0	-1	0	-6	6	-7	6
RE 06	14	6	6	0,0270	14	0	0	-1	1	-5	5	-6	1
RE 07	13	5	5	0,0308	16	-3	0	-2	1	-4	4	-6	-1
RE 08	1	4	0	0,0005	0	1	0	-2	0	0	0	-2	2
RE 01	157	9	10	0,3392	175	-18	0	1	9	-1	1	-1	-40
RE 02	98	4	7	0,1810	93	5	0	-4	5	-2	2	-6	-7
RE 03	72	4	5	0,1314	68	4	0	-3	4	-1	1	-4	-4
RE 04	11	5	4	0,0164	8	3	0	-1	0	-3	3	-5	4
RE 05	20	6	5	0,0358	18	2	0	0	1	-4	4	-4	3
RE 06	19	4	4	0,0313	16	3	0	-3	1	-3	3	-6	3
RE 07	11	3	2	0,0203	10	1	0	-3	1	-1	1	-5	0
RE 08	7	3	1	0,0068	4	3	0	-3	0	-1	1	-4	4

Tab. 6.9 – Transetto RE – Tabella dati per il calcolo di Nares, Cares e Cares, ricalc (parte superiore I campionamento – parte inferiore II campionamento)

Nelle figure 6.38 e 6.39 sono mostrati gli andamenti delle variazioni di questi tre parametri per i due momenti di campionamento.

L'andamento dei residui di Na⁺ e Ca²⁺ mostra una zona nei primi 500 m rispetto alla linea di costa, sulla quale si trovano i campioni RE01, RE02 in cui sembrano essere in atto processi di salinizzazione, cui segue una tendenza all'addolcimento o al quasi equilibrio sino alla fine del profilo. Poco significativo lo scostamento tra Ca_{res} e $Ca_{res,ricalc}$, nel primo campionamento, poco più marcato nel secondo.



Fig. 6.38 - Transetto RE - Variazione Na e Ca residui e Ca residuo ricalcolato - I campionamento



Fig. 6.39 – Transetto RE – Variazione Na e Ca residui e Ca residuo ricalcolato – II campionamento

Nella fig. 6.40 è riportato il grafico della variazione dell'indice BEX relativo ai due campionamenti. Nel diagramma, il tendenziale processo di addolcimento o prossimo ad un sostanziale equilibrio rscontrato nei grafici precedenti, sembra riproporsi.



Fig. 6.40 – Transetto RE – Andamento della variazione dell'indice BEX

Per questo transetto e per i due che seguono, avendo prelevato anche campioni di sedimento secondo quanto specificato nel par. 5.2, sono state eseguite su di esso le estrazioni dei cationi Na⁺, K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ con la metodica presentata nel par. 4.2.2, al fine di calcolare della composizione del complesso di scambio in equilibrio con l'acqua di falda (vedi par. 5.4.3).

Nella tab. 6.10 sono riportati i dati di composizione del complesso di scambio (determinati in posizione superficiale ("S"), intermedia ("I") e profonda ("P"), espressi come frazione $\beta_{Na,mis}$, ottenuti applicando l'equazione 5.14 (vedi par. 5.4.3).

	No	090	(Na(mia)
CAMPIONI	Na //	LSL	pna(mis)
	meq/kg	meq/kg	
RE 01-S	8,691	74,991	0,116
RE 01-I	7,098	61,217	0,116
RE 01-P	13,167	98,166	0,134
RE 02-S	7,397	95,160	0,078
RE 02-I	6,334	66,484	0,095
RE 02-P	6,874	65,632	0,105
RE 03-S	6,462	116,628	0,055
RE 03-I	9,043	116,362	0,078
RE 03-P	7,800	83,518	0,093
RE 04-S	5,760	94,153	0,061
RE 04-I	5,550	97,422	0,057
RE-04-P	6,657	90,979	0,073
RE 05-S	6,510	180,657	0,036
RE 05-I	6,294	92,267	0,068
RE 05-P	5,929	50,890	0,117
RE 06-S	6,927	124,246	0,056
RE 06-I	10,543	148,914	0,071
RE 06-P	6,689	104,177	0,064
RE 07-S	7,066	80,959	0,087
RE 07-I	8,055	124,526	0,065
RE 07-P	6,314	103,117	0,061
RE 08-S	5,617	52,953	0,106
RE 08-I	6,643	40,012	0,166
RE 08-P	6,716	36,506	0,184

S = superficiale LEGENDA I = intermedio P = profondo

Tab. 6.10 – Transetto RE – Tabella dati composizione del complesso di scambio espressi come frazione di $\beta_{Na,mis}$

Nella tab. 6.11 sono riportati i valori per il calcolo della frazione $\beta_{Na,calc}$, ottenuta applicando l'equazione 5.21 e nella tab. 6.12 quelli per la determinazione del rapporto $\mathbf{R} = \beta_{Na,calc} / \beta_{Na,mis}$ (vedi par. 5.4.3).

Campioni	Na aq	k aq	Ca aq	Mg aq	Coeff equaz	βNa calc	Dist. Costa
	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L			m
RE 01	275,190	3,751	9,209	20,109	3,060	0,4343	90
RE 02	274,303	3,469	9,844	19,242	2,993	0,5000	200
RE 03	18,947	0,305	1,466	1,996	68,990	0,1141	430
RE 04	12,084	0,293	2,083	1,488	180,037	0,0718	1020
RE 05	9,522	0,191	2,867	2,640	366,841	0,0509	1300
RE 06	13,552	0,213	2,923	2,129	174,893	0,0730	1800
RE 07	12,712	0,398	2,345	3,027	227,154	0,0642	2580
RE 08	1,134	0,142	1,985	0,511	14012,620	0,0084	3360

 $Tab. \ 6.11 - \text{Transetto RE} - \text{Tabella} \ \text{per il calcolo della frazione } \beta_{\text{Na,calc}}$

Campioni	βNa mis	βNa calc/βNa mis	βNa mis	βNa calc/βNa mis	βNa mis	βNa calc/βNa mis	Na _{res} 05/2011
	superf.	superf.	interm.	interm.	prof	prof.	
RE 01	0,1159	3,7472	0,1159	3,7454	0,1341	3,2377	-55,6234
RE 02	0,0777	6,4327	0,0953	5,2481	0,1047	4,7737	-50,7913
RE 03	0,0554	2,0600	0,0777	1,4687	0,0934	1,2221	4,3843
RE 04	0,0612	1,1738	0,0570	1,2605	0,0732	0,9814	1,4731
RE 05	0,0360	1,4131	0,0682	0,7465	0,1165	0,4371	2,0483
RE 06	0,0558	1,3092	0,0708	1,0310	0,0642	1,1368	-0,3905
RE 07	0,0873	0,7357	0,0647	0,9927	0,0612	1,0487	-3,1458
RE 08	0,1061	0,0793	0,1660	0,0507	0,1840	0,0457	0,8829

Tab. 6.12 – Transetto RE – Tabella per la determinazione del rapporto $R = \beta_{Na,calc} / \beta_{Na,mis}$

La fig. 6.41 riporta i grafici dell'andamento del rapporto $\mathbf{R} = \mathbf{\beta}_{Na,calc} / \mathbf{\beta}_{Na,mis}$ alle diverse profondità (superficiale, intermedia e profonda) oltre alla curva del Na residuale (vedi fig. 6.38).



Fig. 6.41 – Transetto RE – Andamento delle variazioni del rapporto R = $\beta_{Na, calc}/\beta_{Na, mis}$ e Na residuo

Dalla figura si evidenzia l'assoluta coerenza fra i tre grafici relativi al rapporto $R = \beta_{Na,calc} / \beta_{Na,mis}$ In particolare, nei campioni RE01 e RE02 risulta ben visibile e coerente l'andamento opposto delle curve dei rapporti $\beta_{Na, calc} / \beta_{Na, mis}$ e del Na residuo. In particolare le curve dei rapporti per le diverse profondità sono parallele e quella più prossima ad R = 1 sembra essere la più profonda, anche se lo scostamento fra esse è poco significativo. I rapporti > 1 e il sodio residuo < 0 sono indicativi di una dinamica di salinizzazione. Per i rimanenti campioni i rapporti tendono a 1 e il valore del sodio residuo tende a zero, mostrando in tal modo sostanziali condizioni di equilibrio col complesso di scambio.

6.3.4 Transetto PD

Il transetto PD (fig. 6.42) è posizionato in sinistra Fosso Ghiaia/Bevano. E' stato campionato la prima volta tra la fine di giugno e la fine di settembre 2011 e la seconda volta nel marzo 2012 con 9 punti di prelievo.



Fig. 6.42 Transetto PD – Posizionamento punti di campionamento

I punti PD01, PD02 e PD03 sono stati posizionati all'interno del primo complesso di dune, PD04, PD05 e PD06 su terreno agricolo, PD07, PD08 e PD09 all'interno del secondo complesso di dune, per uno sviluppo complessivo di circa 3.970 m.

I punti di campionamento sono compresi fra le coordinate UTM E-0286657-0282784 e N-4915170-4915693

Nelle figure 6.43 e 6.44 è riportato l'andamento delle precipitazioni nel periodo antecedente i due campionamenti. Nei 20 giorni precedenti i prelievi sono stati misurati circa 40 mm di pioggia nel primo campionamento e circa 20 mm in occasione del secondo. Va sottolineato che l'evento della forte nevicata avvenuta nel mese di febbraio 2012 non è stata rilevata dalle stazioni meteorologiche, ma la precipitazione avvenuta ha apportato una importante quantità di acqua al sistema; in particolare pochi giorni prima del secondo campionamento.



Fig. 6.43 – Transetto PD – Andamento precipitazioni nel periodo antecedente il I campionamento



Fig. 6.44 – Transetto PD – Andamento precipitazioni nel periodo antecedente il I campionamento

Nelle tabelle 6.13 e 6.14 sono riportati rispettivamente i dati rilevati direttamente al momento del campionamento (eccettuato le quote dei punti s.l.m che sono stati definiti dal data-base AGIP-LIDAR 2005) e i dati chimici ricavati dalle analisi di laboratorio.

Compioni	Data	Longit	Latitud	Dictorzo	Quete	Soggiac	FC	лЦ	.	Sat O
Campioni	Dala	Longit	Latituu	Distaliza	Quote	Soygiac	EC	рп	- 1	Sal U ₂
	camp			costa		falda				
				m	s.l.m.	m	mS/cm		°C	%
PD 01	07/07/2011	286657	4915629	60	1,89	-1,50	8,58	8,1	20,1	20
PD 02	07/07/2011	286527	4915693	180	1,44	-1,20	25,6	7,7	22,1	17
PD 03	07/07/2011	286198	4915675	500	0,58	-1,70	16,16	8,0	21,4	6
PD 04	30/09/2011	285637	4915444	1100	-0,45	-1,80	3,37	7,5	22,2	26
PD 05	30/09/2011	285164	4915328	1570	-0,24	-1,80	1,1	7,7	19,3	5
PD 06	30/09/2011	284527	4915170	2220	-0,29	-2,00	37,1	7,4	20,2	0
PD 07	25/06/2011	283911	4915271	2840	1,76	-1,20	5,85	7,8	18,6	31
PD 08	25/06/2011	283096	4915296	3650	1,85	-1,70	1,734	8,1	18,6	5
PD 09	25/06/2011	282784	4915256	3970	1,96	-1,10	3,11	7,9	19,6	31
PD 01	08/03/2012	286657	4915629	60	1,89	-1,70	24,9	7,4	11,1	
PD 02	08/03/2012	286527	4915693	180	1,44	-1,20	31,8	6,7	8,8	
PD 03	08/03/2012	286198	4915675	500	0,58	-1,70	19,7	7,5	12,1	
PD 04	08/03/2012	285637	4915444	1100	-0,45	-1,80	2,6	7,4	13	
PD 05	08/03/2012	285164	4915328	1570	-0,24	-1,80	1,05	7,2	9,6	
PD 06	08/03/2012	284527	4915170	2220	-0,29	-1,50	19,8	7,5	13,6	
PD 07	08/03/2012	283911	4915271	2840	1,76	-1,00	8,41	7,7	10,9	
PD 08	08/03/2012	283096	4915296	3650	1,85	-1,30	4,66	7,8	10	
PD 09	08/03/2012	282784	4915256	3970	1,96	-0,80	3,6	7,6	9,1	

Tab. 6.13 - Transetto PD - Dati rilevati al momento del campionamento (parte superiore I campionamento - parte

inferiore II campionamento)

Campioni	Na⁺	K⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	CI	SO4 ²⁻
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
PD 01	2483	109	98	184	391	3726	340
PD 02	5724	157	539	639	445	11090	711
PD 03	4000	100	292	319	635	6834	966
PD 04	118	96	381	241	647	173	1696
PD 05	39	17	102	59	512	55	159
PD 06	8360	285	400	1081	561	16498	1598
PD 07	1118	44	141	88	561	1784	331
PD 08	376	17	44	16	549	362	88
PD 09	534	34	69	45	622	636	231
PD 01	4364	195	294	562	397	8262	1381
PD 02	5374	169	487	614	445	10574	1412
PD 03	2988	79	178	254	671	5011	695
PD 04	116	84	280	270	543	155	1574
PD 05	38	14	95	53	372	54	139
PD 06	2714	115	620	474	866	4812	2346
PD 07	1563	57	107	136	616	2400	549
PD 08	801	30	95	72	482	1166	288
PD 09	645	34	107	60	500	929	220

Tab. 6.14 – Transetto PD – Dati chimici (parte superiore I campionamento – parte inferiore II campionamento)

Nel diagramma Langelier-Ludwig (fig. 6.45) si evidenzia una variazione composizionale per i campioni PD08 e PD09 (i più lontani dalla costa) con un trend verso Na-HCO₃, il campione PD05 subisce lievissime modifiche presentando sempre alto contenuto in Ca, il campione PD04 non ha scostamenti ed ha alto contenuto in solfato, tutti gli altri campioni hanno composizione simile all'acqua di mare.



Fig. 6.45 – Transetto PD – Diagramma L-L

Nelle figure 6.46 e 6.47 sono riportati rispettivamente i diagrammi di soggiacenza della falda e della conducibilità elettrica.



Fig. 6.46 - Transetto PD - Variazione soggiacenza della falda



Fig. 6.47 – Transetto PD – Variazione conducibilità elettrica

L'esame dei grafici delle figure. 6.46 e 6.47 porta alle seguenti osservazioni:

- per i punti da PD01, PD02 e PD03 la qualità chimica dell'acqua, decisamente salmastra, non sembra essere spiegabile in termini di unità fisiografiche attuali; forse si ha risentimento di infiltrazioni laterali di acqua salata da foce Bevano (e anche dallo stagno salato dietro la duna artificiale), nel tratto di attraversamento della duna costiera e/o di microambienti lagunari oggi disattivati; Va ricordato, in ogni caso, che tutta questa zona ha subito fortissimi cambiamenti morfologici negli ultimi anni a causa del taglio della foce Bevano avvenuto nel 2005.
- PD04 e PD05, con valori di conducibilità non più salmastre, si trovano in posizione marginale di corpi di accrezione deltizia del delta dei Fiumi Uniti. Le condizioni agronomiche riscontrate per gli appezzamenti in cui ricadono questi due campioni, giustificano gli andamenti di conducibilità, in quanto i gestori apportano massicce quantità di acqua a scopo irriguo (Greggio, 2012).
- PD06, anch'esso salmastro, potrebbe trovare spiegazione dall'effetto derivante dai canali di drenaggio presenti in tutta l'area agricola limitata dalle pinete.
- I punti da PD07 a PD09, anch'essi con valori molto bassi della conducibilità, ricadono nel cordone di rielaborazione costiera tardo-antica (III-IV sec. d.C.), precedente lo sviluppo del delta del fiume Savio (si tratta di cordoni sabbioso-ghiaiosi). La morfologia della Pineta di Classe garantisce la presenza di acque a bassa conducibilità (Giambastiani, 2009).

I valori della conducibilità elettrica (EC=mS/cm) variano da 1,1 a 25,6 nel primo campionamento e da 1,1 a 31,8 nel secondo campionamento. Rispetto ai valori del primo campionamento, quelli del

secondo risultano essere maggiori per i punti PD01, PD02, PD03, PD07, PD08 e PD09; pressoché invariati invece PD04 e PD05 e inferiore per PD06.

La fig. 6.48 riporta le variazioni di TDS e pH. Il trend generale del TDS è quello di un calo graduale dal secondo al quinto campione, portandosi su valori estremamente bassi, che si mantengono tali per tutto il profilo, eccettuato il campione PD 06 che presenta un'anomala risalita del contenuto salino sino a valori di circa 30 g/L nel primo prelievo del settembre 2011, per poi dimezzarsi nel marzo 2012. Anche per tale anomalia si rimanda alle osservazioni precedenti.

I valori del pH variano da 7,4 a 8,1 nel primo campionamento e da 6,7 a 7,8 nel secondo campionamento, non presentando significativi scostamenti nei due periodi.



Fig. 6.48 – Transetto PD – Andamento variazioni TDS e pH

Nelle figure 6.49 e 6.50 è riportato l'andamento dell'indice S.I. Si può notare che quello della calcite, con valori pari a circa 1-1,5 nel primo campionamento, subisce un tendenziale abbassamento nel secondo prelievo. Rispetto a questo trend, il campione PD06 si presenta anomalo come già rilevato nei grafici precedenti e possono ancora valere le considerazioni fatte precedentemente per la fase climatica antecedente il campionamento.



Fig. 6.49 - Transetto PD - Variazione indice saturazione di calcite e dolomite - I campionamento



Fig. 6.50 - Transetto PD - Variazione indice saturazione di calcite e dolomite - II campionamento

Nella tab.6.15 sono riportati, oltre ai valori di Na⁺, Ca²⁺ e SO₄²⁻ espressi in meq/L, i dati ottenuti dall'elaborazione su di essi per il calcolo di sodio residuo (Na_{res}), calcio residuo (Ca_{res}) e calcio residuo ricalcolato (Ca_{res,ricalc}).

Campioni	Na⁺	Ca ²⁺	SO42-	fraz. "s"	Na [⁺] att	Na⁺ res	Ca ²⁺ att	Ca ²⁺ res	SO42- att	SO42- res	Ca ²⁺ ecc SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺ res ricalc	BEX
	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L
PD 01	108	2	4	0,1757	91	17	7	-5	5	1	-1	-3	6
PD 02	249	13	7	0,5231	270	-21	9	4	14	7	-7	11	-56
PD 03	174	7	10	0,3224	166	8	8	-1	9	-1	1	-2	-17
PD 04	5	10	18	0,0081	4	1	6	3	0	-17	17	-14	12
PD 05	2	3	2	0,0026	1	0	6	-4	0	-2	2	-5	3
PD 06	364	10	17	0,7782	401	-38	10	0	21	5	-5	4	-83
PD 07	49	4	3	0,0842	43	5	7	-3	2	-1	1	-4	-1
PD 08	16	1	1	0,0171	9	8	6	-5	0	0	0	-6	7
PD 09	23	2	2	0,0300	15	8	6	-5	1	-2	2	-6	7
PD 01	190	7	14	0,3897	201	-11	8	-1	11	-4	4	-5	-32
PD 02	234	12	15	0,4988	257	-23	9	3	14	-1	1	2	-56
PD 03	130	4	7	0,2364	122	8	8	-3	6	-1	1	-4	-9
PD 04	5	7	16	0,0073	4	1	6	1	0	-16	16	-15	14
PD 05	2	2	1	0,0026	1	0	6	-4	0	-1	1	-5	3
PD 06	118	15	24	0,2270	117	1	7	8	6	-18	18	-10	-5
PD 07	68	3	6	0,1132	58	10	7	-4	3	-3	3	-7	2
PD 08	35	2	3	0,0550	28	6	7	-4	2	-1	1	-6	3
PD 09	28	3	2	0,0438	23	5	6	-4	1	-1	1	-5	3

Tab. 6.15 – Transetto PD – Tabella dati per il calcolo di Nares, Cares e Cares, ricalc (parte superiore I campionamento –parte inferiore II campionamento)

Nelle figure 6.51 e 6.52 sono mostrati gli andamenti delle variazioni di questi tre parametri per i due campionamenti.



Fig. 6.51- Transetto PD - Variazione Na e Ca residui e Ca residuo ricalcolato - I campionamento



Fig. 6.52 - Transetto PD - Variazione Na e Ca residui e Ca residuo ricalcolato - II campionamento

L'andamento delle curve Na_{res} e Ca_{res} mostra una zona in cui sembrano essere in atto processi di salinizzazione nei primi 500 m e tra i 1600 m ed i 2700 m nel settembre 2011. Quest'ultima area sembra passare ad una dinamica di addolcimento nel marzo 2012.

Abbastanza significativo sembra essere lo scostamento tra Ca_{res} e $Ca_{res,ricalc}$, nel primo campionamento tra 500 m e 1500 m per poi quasi azzerarsi sino alla fine del profilo. Maggiore risulta invece esso nel secondo prelievo in questo tratto e addirittura in inversione di tendenza nel marzo 2012 tra 1500 m e 2800 m circa.

Nella fig. 6.53 è riportato il grafico della variazione dell'indice BEX relativo ai due campionamenti. Il diagramma conferma la tendenza dei processi di addolcimento/salinizzazione in atto, essendo coerente con quelli di variazione di sodio e calcio residui (figure 6.51 e 6.52). Anche in questo caso l'anomalia del campione PD06 può essere ancora spiegata con le condizioni climatiche verificatesi in occasione della nevicata.



Fig. 6.53 - Transetto PD - Andamento della variazione dell'indice BEX

Nella tab. 6.16 sono riportati i dati di composizione del complesso di scambio (determinati in posizione superficiale ("S"), intermedia ("I") e profonda ("P")), espressi come frazione $\beta_{Na,mis,}$

CAMPIONI	Na	CSC	βNa(mis)
	meq/l	meq/kg	
PD 01-S	0,825	25,979	0,032
PD 01-I	0,640	28,394	0,023
PD 01-P	0,713	30,713	0,023
PD 02-S	0,775	31,045	0,025
PD 02-I	1,012	33,271	0,030
PD 02-P	1,223	42,026	0,029
PD 03-S	0,664	45,860	0,014
PD 03-I	1,424	39,129	0,036
PD 03-P	2,995	54,917	0,055
PD 04-S	0,769	85,010	0,009
PD 04-I	0,503	48,218	0,010
PD-04-P	0,638	40,513	0,016
PD 05-S	0,527	45,863	0,011
PD 05-I	0,751	49,288	0,015
PD 05-P	0,480	52,751	0,009
PD 06-S	2,837	168,308	0,017
PD 06-I	1,823	80,773	0,023
PD 06-P	6,053	86,241	0,070
PD 07-S	0,874	65,186	0,013
PD 07-I	1,073	51,759	0,021
PD 07-P	0,904	37,356	0,024
PD 08-S	0,682	26,810	0,025
PD 08-I	0,550	25,051	0,022
PD 08-P	0,586	27,628	0,021
PD 09-S	0,756	51,355	0,015
PD 09-I	0,620	36,572	0,017
PD 09-P	0,758	32,778	0,023

S = superficiale LEGENDA I = intermedio P = profondo

Tab. 6.16 – Transetto PD – Tabella dati composizione del complesso di scambio espressi come frazione di $\beta_{Na,mis}$

Nella tab. 6.17 sono riportati i valori per il calcolo della frazione $\beta_{Na,calc}$, e nella tab. 6.18 quelli per la determinazione del rapporto $\mathbf{R} = \beta_{Na,calc} / \beta_{Na,mis}$.

Campioni	Na aq	k aq	Ca aq	Mg aq	Coeff equaz	βNa calc	Dist. Costa
	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L			m
PD 01	108,001	2,779	1,217	0,609	6,8182	0,28233	60
PD 02	248,972	4,013	6,725	3,363	2,5134	0,39039	180
PD 03	174,007	2,568	3,641	1,821	3,1125	0,35826	500
PD 04	5,119	2,468	4,750	2,375	3849,6483	0,01269	1100
PD 05	1,709	0,436	1,275	0,638	7329,4211	0,00891	1570
PD 06	363,625	7,284	4,995	2,497	1,6889	0,43426	2220
PD 07	48,646	1,124	1,763	0,881	18,0255	0,17482	2840
PD 08	16,375	0,441	0,552	0,276	58,1123	0,10832	3650
PD 09	23,233	0,880	0,867	0,434	53,9885	0,10969	3970

 $Tab.~6.17 - \text{Transetto}~\text{PD} - \text{Tabella}~\text{per il calcolo della frazione}~\beta_{\text{Na,calc}}$

Campioni	βNa mis 1°	βNa calc/βNa mis 1°	βNa mis 2°	βNa calc/βNa mis 2°	βNa mis 3°	βNa calc/βNa mis 3°	Na _{res} 10/2011
	superf.	superf.	interm.	interm.	prof	prof.	
PD 01	0,0317	8,8934	0,0226	12,5167	0,0232	12,1660	17,4196
PD 02	0,0250	15,6427	0,0304	12,8302	0,0291	13,4154	-20,6574
PD 03	0,0145	24,7521	0,0364	9,8467	0,0545	6,5700	7,8413
PD 04	0,0090	1,4036	0,0104	1,2154	0,0157	0,8059	0,9197
PD 05	0,0115	0,7756	0,0152	0,5851	0,0091	0,9798	0,3608
PD 06	0,0169	25,7616	0,0226	19,2368	0,0702	6,1875	-37,5063
PD 07	0,0134	13,0342	0,0207	8,4302	0,0242	7,2217	5,2709
PD 08	0,0254	4,2574	0,0220	4,9332	0,0212	5,1092	7,5753
PD 09	0,0147	7,4480	0,0169	6,4720	0,0231	4,7423	7,7613

Tab. 6.18 – Transetto PD – Tabella per la determinazione del rapporto $\mathbf{R} = \beta_{Na,calc} / \beta_{Na,mis}$

La fig. 6.54 riporta i grafici dell'andamento del rapporto $\mathbf{R} = \mathbf{\beta}_{Na,calc} / \mathbf{\beta}_{Na,mis}$ alle diverse profondità (superficiale, intermedia e profonda) oltre alla curva del Na residuale (vedi fig. 6.51).



Fig. 6.54 – Transetto PD – Andamento delle variazioni del rapporto $R = \beta_{Na, calc} / \beta_{Na, mis}$ e Na residuo

Anche in questo profilo sono ben evidenti e coerenti i trend dei rapporti $\beta_{Na,calc}/\beta_{Na,mis}$ e del sodio residuo, che si mantengono rispettivamente maggiori di 1 e minore di zero nei primi 500 m partendo dalla linea di costa e da circa 1500 m a 2800 m, denotando tendenza alla salinizzazione. I tre rapporti si mantengono paralleli e con tendenza ad un maggiore equilibrio procedendo dalla superficie verso la zona più profonda.

Da circa 500 m a 1500 il complesso di scambio tende all'equilibrio, trend che non sembra del tutto coerente, con Na residuo, negli ultimi 1000 m del profilo.

6.3.5 Transetto LC

Il profilo LC, con 9 punti di campionamento, è stato tracciato circa un km a Nord del Lido di Classe (fig. 6.55)



Fig. 6.55 Transetto LC - Posizionamento punti di campionamento

I punti LC01, LC03 e LC04 sono stati posizionati all'interno del primo complesso di dune, i rimanenti su suolo agricolo per uno sviluppo complessivo di circa 4.040 m. In particolare LC01 si trova al limite della spiaggia, all'inizio della duna costiera, LC03 e LC04 in piena zona pinetale. I punti di campionamento sono compresi fra le coordinate UTM E-0287255-0283685 e N-4913356-4911488.

N.B.: nella numerazione dei campioni non appare LC02; tale punto era stato posizionato a circa 30 m da LC01 in un avvallamento della duna costiera in zona non ancora boscata. Esso non è stato successivamente preso in considerazione avendolo ritenuto, sulla base dei dati delle analisi, un semplice ristagno d'acqua di precipitazione meteorica. Per comodità di gestione dei dati non è stata aggiornata la numerazione.

Nelle figure 6.56 e 6.57 è riportato l'andamento delle precipitazioni nel periodo antecedente i due campionamenti. Nei 20 giorni precedenti i prelievi sono stati misurati circa 35 mm di pioggia nel primo campionamento e assenza di precipitazioni nel secondo.



Fig. 6.56 - Transetto LC - Andamento precipitazioni nel periodo antecedente il I campionamento



Fig. 6.57 - Transetto LC - Andamento precipitazioni nel periodo antecedente il II campionamento

Nelle tabelle 6.19 e 6.20 sono riportati rispettivamente i dati rilevati direttamente al momento del campionamento (eccettuato le quote dei punti s.l.m che sono stati definiti dal data-base AGIP-LIDAR 2005) e i dati chimici ricavati dalle analisi di laboratorio.

Campioni	Data camp	Longit	Latitud	Distanza costa	Quote	Soggiac falda	EC	рН	т	Sat O ₂
				m	s.l.m.	m	mS/cm		°C	%
LC 01	14/10/2011	287255	4913356	0	1,95	-1,70	29,00	8,5	18,5	8
LC 03	14/10/2011	287058	4913277	195	0,64	-1,40	16,08	8,2	16,6	32
LC 04	10/10/2011	286869	4913211	410	0,30	-1,20	9,41	8,1	17,0	5
LC 05	10/10/2011	286188	4912941	1140	-0,10	-2,00	6,92	7,9	20,0	3
LC 06	10/10/2011	285738	4912221	1780	-0,50	-2,00	10,50	8,2	20,3	6
LC 07	10/10/2011	285070	4912076	2500	0,15	-1,00	0,90	8,3	21,4	12
LC 08	10/10/2011	284572	4912064	3000	1,12	-2,50	0,81	8,2	23,1	33
LC 09	10/10/2011	284098	4911747	3570	1,85	-2,00	0,59	8,5	23,8	41
LC 10	10/10/2011	283685	4911488	4040	1,55	-2,3	0,66	8,0	26,4	38
LC 01	08/03/2012	287255	4913356	0	1,95	-2,50	18,66	7,8	12,7	
LC 03	08/03/2012	287058	4913277	195	0,64	-1,00	15,24	7,0	9,4	
LC 04	08/03/2012	286869	4913211	410	0,30	-1,10	9,53	7,2	8,2	
LC 05	08/03/2012	286188	4912941	1140	-0,10	-2,00	12,82	7,4	13,8	
LC 06	08/03/2012	285738	4912221	1780	-0,50	-1,20	4,67	7,0	15,5	
LC 07	08/03/2012	285070	4912076	2500	0,15	-1,50	0,94	7,7	13,8	
LC 08	08/03/2012	284572	4912064	3000	1,12	-2,50	1,01	7,7	16,8	
LC 09	08/03/2012	284098	4911747	3570	1,85	-1,70	0,64	7,7	16,5	
LC 10	08/03/2012	283685	4911488	4040	1,55	-2,3	0,62	7,8	18,1	

 Tab. 6.19 – Transetto LC – Dati rilevati al momento del campionamento (parte superiore I campionamento – parte inferiore II campionamento)

Campioni	Na⁺	K⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO₃ ⁻	Cl	SO4 ²⁻
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
LC 01	6256	313	286	741	177	11733	1670
LC 03	3005	85	673	491	348	6584	1097
LC 04	1228	41	542	390	415	3625	241
LC 05	1565	98	99	124	818	1947	1059
LC 06	2526	89	84	146	995	2849	1320
LC 07	97	16	98	13	378	70	45
LC 08	103	14	86	14	415	51	64
LC 09	15	49	118	12	232	28	43
LC 10	20	2	134	15	342	8	39
LC 01	4873	199	256	588	171	9655	1280
LC 03	2757	67	611	441	360	5741	891
LC 04	1137	30	426	356	275	3082	365
LC 05	2616	112	220	305	744	4069	1961
LC 06	535	146	257	72	549	1083	482
LC 07	34	15	118	19	305	125	54
LC 08	106	12	89	19	403	132	52
LC 09	9	1	111	31	384	16	66
LC 10	8	2	129	13	275	104	30

Tab. 6.20 – Transetto LC – Dati chimici (parte superiore I campionamento – parte inferiore II campionamento)

Nel diagramma Langelier-Ludwig (fig. 6.58) le composizioni nei due momenti di campionamento si mantengono pressoché simili e si situano in parte nell'area clorurato-sodica e in parte nell'area

bicarbonato-calcica. In particolare si nota un trend abbastanza regolare di variazione fra queste due aree allontanandosi dalla linea di costa.



Fig. 6.58 – Transetto LC – Diagramma L-L

Nelle figure 6.59 e 6.60 sono riportati rispettivamente, in funzione della distanza dalla costa, i diagrammi di soggiacenza della falda e della conducibilità elettrica.



Fig. 6.59 – Transetto LC – Variazione soggiacenza della falda



Fig. 6.60 - Transetto LC - Variazione conducibilità elettrica

I grafici delle figure 6.59 e 6.60 portano alle seguenti osservazioni:

- LC01, LC03, LC04, LC05, LC06 sono d'acqua salmastra e si trovano su cordoni di accrezione del fiume Savio e su un cordone di rielaborazione costiera. In questo gruppo, LC05 mostra un aumento della conducibilità tra i due campionamenti, non seguita da un abbassamento della falda e ciò potrebbe essere legato al passaggio in prossimità dell'idrovora del canale laterale o per la possibile alimentazione di acqua salmastra dal primo tratto del Bevano (cuneo salino di Bevano?). LC06 presenta viceversa una diminuzione della conducibilità ed effetti di diluizione forse legati ad apporti di acqua dolce da una cava poco distante.
- I punti da LC07 a LC10 sono d'acqua dolce, con conducibilità minima invariante e sono situati su cordoni di accrezione deltizia in sinistra del fiume Savio.

Il transetto LC è stato campionato una prima volta nell'ottobre 2011 e una seconda volta nel marzo 2012.

I valori della conducibilità elettrica (EC=mS/cm) variano da 0,59 a 29,0 nel primo campionamento e da 0,62 a 18,66 nel secondo campionamento. I valori della conducibilità si scostano soltanto per i punti LC01 e LC06 che risultano essere maggiori nel primo campionamento e per il punto LC05 che risulta essere invece minore.

In fig. 6.61 si osserva un decremento pressoché regolare del contenuto salino totale, eccettuato per il campione LC05 che sembrerebbe essere in leggera controtendenza, anche in questo caso riconducibile alle osservazioni di cui sopra. I valori del pH variano da 7,9 a 8,7 nel primo campionamento e da 7,0 a 7,8 nel secondo campionamento, presentano lievi scostamenti fra i due momenti di campionamento, mostrando andamenti pressoché paralleli e valori sistematicamente inferiori nel marzo 2012 rispetto ad ottobre 2011.



Fig. 6.61 - Transetto LC - Andamento variazioni TDS e pH

Nelle figure 6.62 e 6.63 sono riportati i grafici relativi all'indice S.I.. Pur con lievi variazioni del loro andamento per i due campionamenti, i valori si mantengono molto prossimi alle condizioni di equilibrio.


Fig. 6.62 - Transetto LC - Variazione indice saturazione di calcite e dolomite - I campionamento



Fig. 6.63 - Transetto LC - Variazione indice saturazione di calcite e dolomite - II campionamento

Nella tab. 6.21 sono riportati, oltre ai valori di Na⁺, Ca²⁺ e SO₄²⁻, i dati ottenuti dall'elaborazione su di essi per il calcolo di sodio residuo (Na_{res}), calcio residuo (Ca_{res}) e calcio residuo ricalcolato (Ca_{res,ricalc}).

Campioni	Na⁺	Ca ²⁺	SO4 2-	fraz. "s"	Na⁺ att	Na⁺ res	Ca ²⁺ att	Ca ²⁺ res	SO42- att	SO4 ²⁻ res	Ca ²⁺ ecc SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺ res ricalc	BEX
	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L
LC 01	272	7	17	0,5534	285	-13	9	-2	0	2	2	-4	-44
LC 03	131	17	11	0,3106	160	-29	8	9	0	3	3	6	-46
LC 04	53	14	3	0,1710	88	-35	7	6	0	-2	-2	9	-39
LC 05	68	2	11	0,0918	47	21	7	-4	0	9	9	-13	17
LC 06	110	2	14	0,1344	69	41	7	-5	0	10	10	-15	32
LC 07	4	2	0	0,0033	2	3	6	-4	0	0	0	-4	3
LC 08	4	2	1	0,0024	1	3	6	-4	0	1	1	-5	4
LC 09	1	3	0	0,0013	1	0	6	-3	0	0	0	-4	2
LC 10	1	3	0	0,0004	0	1	6	-3	0	0	0	-3	1
LC 01	212	6	13	0,4554	235	-23	9	-2	0	1	1	-3	-51
LC 03	120	15	9	0,2708	140	-20	8	8	0	2	2	6	-34
LC 04	49	11	4	0,1454	75	-25	7	4	0	0	0	4	-28
LC 05	114	5	20	0,1919	99	15	7	-2	0	15	15	-17	6
LC 06	23	6	5	0,0511	26	-3	7	0	0	4	4	-4	-3
LC 07	1	3	1	0,0059	3	-2	6	-3	0	0	0	-4	-1
LC 08	5	2	1	0,0062	3	1	6	-4	0	0	0	-4	2
LC 09	0	3	1	0,0008	0	0	6	-3	0	1	1	-4	1
LC 10	0	3	0	0,0049	3	-2	6	-3	0	0	0	-3	-2

 Tab. 6.21 – Transetto LC – Tabella dati per il calcolo di Nares, Cares e Cares, ricale (parte superiore I campionamento – parte inferiore II campionamento)

Nelle figure 6.64 e 6.65 sono mostrati gli andamenti delle variazioni di questi tre parametri per i due momenti di campionamento.



Fig. 6.64- Transetto LC - Variazione Na e Ca residui e Ca residuo ricalcolato - I campionamento



Fig. 6.65 – Transetto LC – Variazione Na e Ca residui e Ca residuo ricalcolato – II campionamento

L'andamento delle curve Na_{res} e Ca_{res} mostra una zona di salinizzazione nei primi 800 m partendo dalla linea di costa e per il restante sviluppo del transetto valori delle curve testimoni di addolcimento. La situazione si modifica leggermente nel secondo campionamento, tra 1600 e 2700 m dalla linea di costa e negli ultimi 500 m del profilo, nei quali compare una lieve tendenza alla salinizzazione.

Nella fig. 6.66 è riportato il grafico della variazione dell'indice BEX relativo ai due campionamenti. Il diagramma conferma la tendenza dei processi di addolcimento/salinizzazione in atto, essendo coerente con quelli di variazione di sodio e calcio residui (figure 6.64 e 6.65). Va precisato che il punto LC06 si trova in prossimità di una cava, i cui effetti sulla falda freatica non sono prevedibili, in quanto le variazioni della quantità d'acqua al suo interno avvengono in funzioni di specifiche esigenze di gestione.



Fig. 6.66 - Transetto LC - Andamento della variazione dell'indice BEX

Nella tab. 6.22 sono riportati i dati di composizione del complesso di scambio (determinati in posizione superficiale ("S"), intermedia ("I") e profonda ("P"), espressi come frazione $\beta_{Na,mis}$,

CAMPIONI	Na	CSC	βNa(mis)
	meq/kg	meq/kg	
LC 01-S	1,211	40,426	0,030
LC 01-I	1,283	65,782	0,020
LC 01-P	1,571	83,088	0,019
LC 03-S	0,835	38,921	0,021
LC 03-I	1,399	35,000	0,040
LC 03-P	1,049	71,000	0,015
LC 04-S	1,147	62,335	0,018
LC 04-I	1,106	29,537	0,037
LC-04-P	1,261	83,735	0,015
LC 05-S	1,234	189,259	0,007
LC 05-I	2,662	139,830	0,019
LC 05-P	1,852	76,560	0,024
LC 06-S	2,193	222,289	0,010
LC 06-I	0,650	34,999	0,019
LC 06-P	3,450	88,241	0,039
LC 07-S	1,190	46,158	0,026
LC 07-I	0,791	25,881	0,031
LC 07-P	0,977	29,487	0,033
LC 08-S	1,164	61,683	0,019
LC 08-I	0,853	24,848	0,034
LC 08-P	0,929	28,341	0,033
LC 09-S	0,759	31,528	0,024
LC 09-I	0,884	22,878	0,039
LC 09-P	0,918	66,446	0,014
LC 10-S	1,074	157,421	0,007
LC 10-I	0,726	26,424	0,027
LC 10-P	0,739	51,360	0,014

	S = superficiale				
LEGENDA	I = intermedio				
	P = profondo				

Tab. 6.22 – Transetto LC – Tabella dati composizione del complesso di scambio espressi come frazione di $\beta_{Na,mis}$

Nella tab. 6.23 sono riportati i valori per il calcolo della frazione $\beta_{Na,calc}$, e nella tab. 6.24 quelli per la determinazione del rapporto $\mathbf{R} = \beta_{Na,calc} / \beta_{Na,mis}$.

Campioni	Na aq	k aq	Ca aq	Mg aq	Coeff equaz	βNa calc	Dist. Costa
	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L			m
LC 01	272,099	8,010	3,564	15,248	3,829	0,4343	0
LC 03	130,696	2,184	8,396	10,091	8,631	0,2965	195
LC 04	53,418	1,049	6,761	8,026	35,247	0,1553	410
LC 05	68,060	2,504	1,239	2,542	17,381	0,2149	1140
LC 06	109,874	2,267	1,045	2,996	6,228	0,3333	1780
LC 07	4,228	0,406	1,220	0,276	1056,240	0,0303	2500
LC 08	4,497	0,354	1,073	0,296	827,727	0,0342	3000
LC 09	0,666	1,256	1,471	0,241	93577,930	0,0033	3570
LC 10	0,856	0,060	1,671	0,315	18018,945	0,0074	4040

 $Tab. \ 6.23 - \text{Transetto LC} - \text{Tabella} \ \text{per il calcolo della frazione } \beta_{\text{Na,calc}}$

Campioni	βNa mis	βNa calc/βNa mis	βNa mis	βNa calc/βNa mis	βNa mis	βNa calc/βNa mis	Na _{res} 10/2011
	superf.	superf.	interm.	interm.	prof	prof.	
LC 01	0,0300	14,4995	0,0195	22,2615	0,0189	22,9755	-13,1704
LC 03	0,0214	13,8238	0,0400	7,4199	0,0148	20,0670	-29,3833
LC 04	0,0184	8,4424	0,0374	4,1482	0,0151	10,3127	-34,7147
LC 05	0,0065	32,9705	0,0190	11,2890	0,0242	8,8816	20,7285
LC 06	0,0099	33,7810	0,0186	17,9363	0,0391	8,5241	40,6053
LC 07	0,0258	1,1755	0,0306	0,9910	0,0331	0,9140	2,5205
LC 08	0,0189	1,8128	0,0343	0,9961	0,0328	1,0429	3,2604
LC 09	0,0241	0,1371	0,0386	0,0855	0,0138	0,2388	-0,0105
LC 10	0,0068	1,0851	0,0275	0,2695	0,0144	0,5142	0,6615

Tab. 6.24 – Transetto LC – Tabella per la determinazione del rapporto $\mathbf{R} = \beta_{Na,calc} / \beta_{Na,mis}$

La fig. 6.67 riporta i grafici dell'andamento del rapporto $\mathbf{R} = \mathbf{\beta}_{Na,calc} / \mathbf{\beta}_{Na,mis}$ alle diverse profondità (superficiale, intermedia e profonda) oltre alla curva del Na residuale (vedi fig. 6.64).



Fig. 6.67 – Transetto LC – Andamento delle variazioni del rapporto $R = \beta_{Na, calc} / \beta_{Na, mis}$ e Na residuo

Il transetto presenta nei primi 500 m dalla linea di costa rapporti maggiori di 1 in diminuzione, non del tutto correlati ai valori del sodio residuo che si mantengono minori di zero. All'andamento di questo primo tratto ne segue un secondo da circa 500 m a 1800 in cui si ha una crescita seppur lieve dei rapporti $\mathbf{R} = \mathbf{\beta}_{Na,calc}/\mathbf{\beta}_{Na,mis}$ con aumento anche del sodio residuo. Tale trend sembrerebbe non aver senso in termini di equilibrio col complesso di scambio ed un tentativo di spiegazione potrebbe essere quello di supporre una infiltrazione d'acqua da strati più profondi, non in equilibrio con quelli del punto di campionamento. Da circa 1800 m alla fine del profilo si nota infine una tendenza all'equilibrio col complesso di scambio.

6.4 Analisi areale dei dati e mappe di distribuzione

Per poter contestualizzare nell'area di studio i dati puntuali di campionamento dei singoli transetti, sono state utilizzate mappe elaborate per un parallelo lavoro di dottorato (Greggio, 2012) sviluppato presso i laboratori I.G.R.G. di Ravenna, relative alle isofreatiche, ai vettori di flusso della falda e alla distribuzione dell'indice BEX (vedi par. 5.4.2).

La costruzione di tali mappe è stata possibile grazie ad un elevato numero di piezometri inseriti in un'ampia rete di monitoraggio di quest'area. Tra queste vi sono:

- Rete piezometrica della Pineta di San Vitale (33 piezometri) (fig. 6.68)
- Rete piezometrica del laboratorio I.G.R.G. (27 piezometri) (fig. 6.69)
- Nuova rete piezometrica 2010. (Zona Nord 18 piezometri Zona Sud 16 piezometri) (fig.6.70, 6.71)



Fig. 6.68 - Rete piezometrica della Pineta di San Vitale

Figura 6.69 - Rete piezometrica laboratorio I.G.R.G.



Figura 6.70 - Rete Piezometrica Zona Nord



Figura 6.71 - Rete Piezometrica Zona Sud

Le sequenze stratigrafiche che caratterizzano l'acquifero costiero ravennate, come già citato nel par. 3.1, sono state ben descritte da vari autori (Amorosi et al., 1999; Correggiari et al, 1996; Bondesan et al., 1995a; Rizzini, 1974), ed in particolare nella Carta Geologica 1:50.000 fogli 240-241 Forlì-Cervia e nel foglio 223 Ravenna (vedi par. 5.2 – fig. 5.2). La ricostruzione litostratigrafia mostra che l'acquifero è composto prevalentemente da sabbie di cordone litorale. Più nel dettaglio (fig. 6.72), nella zona settentrionale ad una profondità di circa -10 m si rinviene un deposito argilloso-limoso-sabbioso (deposito di pro-delta, con permeabilità minore rispetto alle sabbie) che rappresenta una discontinuità idraulica con le sabbie più profonde, che si appoggiano sul substrato argilloso chiudendo l'acquifero verso il basso. Nella zona meridionale i depositi limosi tendono a scomparire interdigitandosi con le sabbie sia verso Sud che verso Ovest. La discontinuità causata dai depositi limosi di pro-delta fa sì che quasi tutto l'acquifero sia formato da una componente superficiale di tipo freatico di potenza maggiore e di un'altra profonda e semiconfinata con spessori ridotti, con limitate porzioni confinate per la presenza di depositi argillosi superficiali.



Figura 6.72 - Sezione dell'acquifero con indicate le varie tipologie idrauliche della falda. Esagerazione verticale 60X (da Capo, 2012)

I depositi superficiali sono di natura sabbiosa nella prima fascia a ridosso della costa ed anche in una fascia più interna, che corrisponde con la linea delle paleo-dune dove si trovano la pineta di San Vitale e la Pineta di Classe (fig. 6.73). Si è comunque riscontrata una certa eterogeneità a livello locale, sia nei depositi sabbiosi che nei depositi argillosi, riscontrando piccoli depositi superficiali differenti dalla tipologia predominante nell'area. In altre parole, è possibile trovare in superficie piccole lenti sabbiose all'interno della fascia di depositi argillosi, e viceversa trovare piccole lenti argillose nella fascia dei depositi sabbiosi. Nella fig. 6.73, che evidenzia le sabbie affioranti nella zona costiera, sono stati riportati i transetti studiati nel presente lavoro.



Fig. 6.73 – Distribuzione dei corpi sabbiosi nell'area di studio

6.4.1 Analisi delle isofreatiche

Sulla base dei monitoraggi eseguiti dal laboratorio I.G.R.G. di Ravenna utilizzando le reti piezometriche descritte nel paragrafo 6.4, sono state elaborate le mappe delle isofreatiche dell'area oggetto di questo lavoro di ricerca, relative ai mesi di Giugno 2010, Dicembre 2010, Dicembre 2011.

Tenendo presente l'istogramma delle precipitazioni della fig. 6.74 (già presentato nel par. 6.3 e qui riportato nuovamente per comodità di discussione), rilevate nel periodo 1/01/2009 - 31/03/2012 (fig. 6.68), si possono fare le seguenti osservazioni:

- nel periodo Giugno 2010 Dicembre 2010 sono stati misurati circa 440 mm di pioggia;
- nel periodo Gennaio 2010 Dicembre 2011 sono stati misurati circa 380 mm di pioggia;
- nel periodo Gennaio 2012 Marzo 2012 sono stati misurati circa 10 mm di pioggia;



Fig. 6.74 - Precipitazioni avvenute dal 1/01/2009-31/03/2012 e periodi di effettuazione dei campionamenti

Verranno di seguito presentate le mappe generali ottenute nell'ambito del progetto CSI, che hanno scopo di contestualizzare il lavoro svolto, seguite dalle loro rielaborazioni utilizzando i dati derivanti dal presente lavoro.

Confrontando le mappe della fig. 6.75, che riportano rispettivamente le isofreatiche di giugno 2010 e dicembre 2010 si nota un innalzamento generale della tavola d'acqua a seguito delle piogge cadute in questo arco temporale, che testimonia la dinamica stagionale a cui è sottoposto l'acquifero freatico in studio. Tali variazioni si evidenziano soprattutto nell'area ad Ovest della Pineta di Classe, nelle vicinanze dei Fiumi Uniti e in tutta l'area a Nord di Ravenna, in particolare, nei pressi di Marina Romea, in corrispondenza del transetto MR.



Fig. 6.75 – Mappa delle isofreatiche di giugno 2010 (a sinistra) e dicembre 2010 (a destra)

Nella fig. 6.76 sono riportate invece le mappe delle isofreatiche rispettivamente di dicembre 2010 (a sinistra) e dicembre 2011 (a destra). Si può notare che, a causa della relativa scarsità di precipitazioni avvenute nell'arco di questo intero anno, la situazione si modifica in senso opposto con un abbassamento generalizzato della falda, che raggiunge valori anche oltre il metro. In particolare risulta ben visibile la diminuzione nella fascia centrale dell'area studio e ad ovest della Pineta di Classe.



Fig. 6.76 – Mappa delle isofreatiche di dicembre 2010 (a sinistra) e dicembre 2011 (a destra)

Nella fig. 6.77 è stata riportata nuovamente la mappa relativa a dicembre 2010 della fig. 6.76 (a sinistra), mentre, a destra, la stessa è stata ricalcolata inserendo i valori di soggiacenza della falda rilevati durante il campionamento dei transetti. Appare del tutto evidente il maggior dettaglio delle isofreatiche in corrispondenza dei profili MR, RE, PD, LC, molto meno per il profilo PC. Si nota soprattutto come, andando ad incrementare i punti di misura della soggiacenza, il livello di falda appaia più basso rispetto a quanto desunto dalla fig. 6.76 nei punti che ricadono in generale nelle aree agricole, ma nel contempo, il transetto che entra in Pineta di Classe evidenzia la presenza di una bolla di acqua dolce sopra il livello del mare, che non era stata riportata dai soli rilievi piezometrici. L'incremento del dettaglio e la comparsa di bolle di acqua dolce, non individuate in precedenza, si nota anche a nord nei pressi di Casalborsetti.



Fig. 6.77 – Mappa delle isofreatiche di dicembre 2010 (a sinistra) e dicembre 2010 (a destra) ricalcolata inserendo i valori di soggiacenza della falda rilevati durante il campionamento dei transetti.

Nelle figure 6.78 e 6.79 sono riportati gli ingrandimenti delle aree della mappa della fig. 6.77 (a destra) nelle quali si trovano rispettivamente i transetti MR-PC e RE-PD-LC.

Per il transetto MR (fig. 6.78) possiamo notare come i primi punti, ricadenti all'interno della pineta costiera, possiedano una soggiacenza della falda vicina allo zero, mentre non appena si entra in ambito agricolo (muovendosi verso Ovest) la profondità della falda aumenti vistosamente a causa del forte drenaggio a cui è sottoposta l'area.

Il transetto PC (fig. 6.78), interamente ricadente nella pineta costiera di Porto Corsini, delimitato sia ad est che a ovest dal mare (le Pialasse sono aperte a mare e possiedono gli stessi andamenti mareali dell'Adriatico), mostra un livello di falda costante lungo il transetto.



Fig. 6.78 – Ingrandimento dell'area sulla quale si trovano i transetti MR - PC

Per la zona meridionale di Ravenna, come già riportato precedentemente, viene evidenziato come tutte le zone agricole siano fortemente sottoposte a drenaggio artificiale (evidente per tutti e tre i transetti in Fig. 6.79), ma a questa scala di dettaglio si evidenzia anche come nelle porzioni in cui l'acquifero risulta freatico (Pineta di Classe e Pinete Costiere), si trovino delle lenti di acqua con una topografia positiva o prossima al livello del mare



Fig. 6.79 – Ingrandimento dell'area sulla quale si trovano i transetti RE – PD – LC

6.4.2 Analisi dei vettori di flusso

Le figure 6.80, 6.81 e 6.82 riportano i vettori di flusso della superficie freatica e corrispondono rispettivamente alle mappe delle isofreatiche delle figure 6.75, 6.76 e 6.77.

La distribuzione dei vettori sembra essere del tutto coerente con quanto osservato nella variazione delle isofreatiche per quanto riguarda il confronto Giugno 2010, Dicembre 2010, Dicembre 2011, mentre risulta notevolmente modificata nel momento in cui la mappa di Dicembre 2010 viene ricalcolata con i dati dei 5 transetti.

In generale, come deriva dalle isofreatiche, i vettori di flusso sono tutti orientati verso l'interno in tutte le mappe vettoriali stagionali presentate di seguito. I vettori convergono in corrispondenza delle idrovore presenti a conferma di come gli impianti di sollevamento rappresentino i punti fondamentali del sistema.



Fig. 6.80 – Mappa dei vettori di flusso di giugno 2010 (a sinistra) e dicembre 2010 (a destra)



Fig. 6.81 – Mappa dei vettori di flusso di dicembre 2010 (a sinistra) e dicembre 2011 (a destra)



Fig. 6.82 – Mappa dei vettori di flusso di dicembre 2010 (a sinistra) e dicembre 2010 (a destra) ricalcolata inserendo i valori di soggiacenza della falda rilevati durante il campionamento dei transetti.

Nelle figure 6.83 e 6.84 sono riportati rispettivamente gli ingrandimenti delle aree della mappa della fig. 6.82 (a destra) nelle quali si trovano rispettivamente i transetti MR-PC e RE-PD-LC.

Andando ad inserire i transetti di dettaglio nel contesto generale, in figura 6.83 risulta evidente come per il transetto MR i vettori di flusso si orientino verso l'area agricola situata tra la pineta costiera di Casalborsetti e la parte Nord di San Vitale, dove esiste una fitta rete di canali di drenaggio che convogliano tutte le acque all'idrovora ad ovest della Pineta di San vitale stessa.

Il transetto PC si inserisce nel contesto del sistema Pialasse, in quanto i vettori di flusso convergono verso un piccolo impianto di sollevamento localizzato all'interno della pineta costiera utilizzato per il drenaggio esclusivo dell'area di Marina Romea.

Il transetto RE in corrispondenza della parte terminale di Fiumi Uniti (fig. 6.84) mostra dei flussi locali, ma in generale il corso d'acqua rappresenta uno spartiacque importante per l'area.



Fig. 6.83 - Ingrandimento dell'area sulla quale si trovano i transetti MR - PC



Fig. 6.84 - Ingrandimento dell'area sulla quale si trovano i transetti RE – PD - LC

Nella porzione meridionale dell'area studio (fig. 6.84), i transetti LC e PD mostrano che i flussi sono diretti verso l'entroterra, ma perlomeno per il transetto LC, i vettori si orientano verso l'idrovora Bevanella situata a meno di 1 km dal mare. La Pineta di Classe risulta una zona di ricarica, con carichi idraulici positivi; questo risulta ben evidenziato grazie al transetto PD, che riporta due punti principali di convergenza per i vettori: il primo tra le due pinete in ambito agricolo e il secondo a ovest della Pineta di Classe in corrispondenza dell'idrovora del V Bacino, in accordo con la topografia superficiale.

6.4.3 Analisi INDICE BEX

In fig. 6.85 sono riportate due mappe relative ai valori dell'indice BEX; quella a sinistra si riferisce alla profondità di circa -15 m, mentre a destra è riportata quella per il top dell'acquifero, entrambe relative a Dicembre 2010. L'indice BEX è stato calcolato per tutti i pozzi appartenenti al progetto C.S.I. (vedi cap.1) grazie ai risultati delle analisi chimiche provenienti dal campionamento di dicembre 2010. I colori rosa, giallo e azzurro indicano rispettivamente la tendenza dei processi in atto: salinizzazione, pressoché equilibrio, addolcimento. In verde sono riportate le pinete e in rosso e blu i pozzi IGRG.

Occorre precisare, per quanto riguarda le mappe riportate, che l'interpolatore geostatistico del software usato ha operato soltanto su valori < -1 (salinizzazione), > + 1(addolcimento), compreso tra -1 e +1 (invariato). Per questo motivo le aree a diversa tendenza di tali processi risultano avere contorni poligonali.

A scala generale e senza l'aggiunta dei profili, la figura 6.85 mostra come le sole zone con un BEX positivo si ritrovano nella pineta costiera di Marina Romea sotto il corso dei Fiumi Uniti a nord di Ravenna, mentre a Sud, in tutta la fascia interna, corrispondente alla zona estrattiva; scendendo in profondità la situazione rimane pressoché invariata, se non fosse che spariscono i BEX positivi interni alla Pineta di San Vitale, ma rimangono inalterati a sud i pozzi più distanti dalla linea di costa e quelli nei pressi dei corsi d'acqua superficiali.



Fig. 6.85 - Mappa di distribuzione dell'indice BEX alla profondità di circa -15 m (a sinistra) e al top della tavola d'acqua (a destra) di Dicembre 2010

La figura 6.86 rappresenta la rielaborazione della stessa mappa aggiungendo i dati dell'indice BEX dei 5 transetti campionati e riferiti alla stagione invernale. A sinistra vi è la mappa relativa ai soli pozzi del lab. IGRG, mentre a destra la mappa creata utilizzando i dai dei transetti di questa tesi. Per quanto riguarda il confronto al top dell'acquifero, inserendo i transetti, i valori dell'indice BEX vanno a delineare una situazione molto dettagliata dell'area costiera. In particolare i transetti della zona Sud mostrano indici BEX positivi esattamente in corrispondenza di depositi superficiali sabbiosi ad indicare una ricarica superficiale che porta ad una dolcificazione degli strati superiori dell'acquifero. Nei punti del transetto nei quali si hanno orizzonti superficiali a granulometria fine il BEX risulta negativo o nei casi migliori assente ad indicare un sostanziale equilibrio della parte superficiale dell'acquifero. A Nord di Ravenna è importante indicare come il transetto PC interamente localizzato dentro una fascia pinetata possieda indici BEX in maggior parte positivi (ad esclusione del punto più interno ricadente in pialassa) a confermare la ricarica superficiale che

interessa queste porzioni di acquifero freatico. Il profilo MR, oltre a mostrare un BEX positivo in Pineta Costiera, propone valori positivi anche in ambito agricolo, imputabili alla presenza di canali irrigui nell'area che, mantenuti colmi di acque di irrigazione, possono interagire con l'acquifero, ricaricandolo.



Fig. 6.86 - Mappa di distribuzione dell'indice BEX al top della tavola d'acqua (a sinistra) e ricalcalo della stessa con l'aggiunta dei dati dei 5 transetti (a destra)

Nelle figure 6.87 e 6.88 sono riportati gli ingrandimenti delle aree della mappa della fig. 6.86 (a destra) nelle quali si trovano rispettivamente i transetti MR-PC e RE-PD-LC.

Dagli ingrandimenti eseguiti nelle figure seguenti si nota come i transetti presentino BEX positivi in corrispondenza delle Pinete costiere in sedimenti superficiali sabbiosi (sia MR che PC), mentre nel caso di MR i BEX si rinvengono positivi anche in ambito agricolo. La spiegazione di questi valori la si ritrova nelle interazioni tra i canali irrigui presenti nell'area e l'acquifero stesso.

Nel transetto PC i BEX negativi si ritrovano esclusivamente nelle Pialasse.



Fig. 6.87 – Ingrandimento dell'area sulla quale si trovano i transetti MR – PC

Il transetto RE ha BEX negativi, indicanti processi di salinizzazione in corso, nei primi tre punti a ridosso della linea di costa; in questo contesto, la completa assenza della fascia di dune permette l'intrusione marina nei territori immediatamente limitrofi la costa. Verso l'interno, invece, l'ambito agricolo irriguo e la vicinanza ai Fiumi Uniti apportano acque continentali in acquifero e permettono la presenza di BEX positivi.

Anche nel transetto PD i primi tre campionamenti hanno mostrato BEX negativi, nonostante siano stati eseguiti in pineta costiera. Verso l'interno i punti ricadenti tra le due pinete, sono localizzati in appezzamenti irrigui che vedono, specie nel periodo estivo grossi apporti di acque continentali per irrigazione. La Pineta di Classe, insediata su paleodune, evidenzia come in condizioni di acquifero freatico, anche le scarse precipitazioni che si sono verificate permettano una modesta ricarica dell'acquifero e diano origini e BEX positivi.

Il transetto più meridionale, rispecchia perfettamente la litologia superficiale presente ad esclusione dei primi tre punti dalla linea di costa, i quali hanno BEX negativi a causa della forte salinizzazione che è presente nell'area. I punti LC08 ed LC09 localizzati sul paleo-cordone di Classe, mostrano BEX positivi come i precedenti dentro la pineta, mentre quelli in ambito agricolo e confinati da

materiale fine superficiale hanno BEX negativi. Fa eccezione il punto LC06 che mostra un BEX positivo, nonostante la sua litologia superficiale, probabilmente legato alla vicinanza con un bacino di cava, il quale, come detto in precedenza su scala generale, permette BEX positivi anche in zone in cui la ricarica superficiale risulta minima.



Fig. 6.88 – Ingrandimento dell'area sulla quale si trovano i transetti RE – PD – LC

7. CONCLUSIONI

Dall'esame del lavoro svolto nella raccolta dei dati durante il campionamento e dai risultati delle analisi di laboratorio, si possono trarre le seguenti osservazioni:

- Le prove di laboratorio per la determinazione del CEC hanno evidenziato che pur con limiti legati alla precipitazione del BaSO₄ il metodo del BaCl₂ presenta una migliore riproducibilità rispetto ai metodi dell'acetato di ammonio e della tiourea.
- 2. Le variazioni del livello della tavola d'acqua, come mostrato dalle mappe delle isofreatiche, sono legate alle precipitazioni stagionali e si evidenziano soprattutto nelle aree ad Ovest della Pineta di Classe, nelle vicinanze dei Fiumi Uniti ed in tutta l'area a Nord di Ravenna. In particolare il livello di falda appare in generale più basso nei punti che ricadono nelle aree agricole, rispetto a quelle delle pinete.
- 3. Le acque prelevate dalla falda superficiale lungo cinque transetti orientati pressoché perpendicolari alla linea costiera di estensione variabile da 1,5 a 4 km verso l'interno, evidenziano tre principali processi di mineralizzazione:
 - a. miscelazione in varie proporzioni acqua marina/acqua dolce;
 - b. scambi ionici per interazione acqua/sedimento;
 - c. dissoluzione di CaSO₄.2H₂O.
- Parametri come conducibilità e pH non sono da soli sufficienti a definire l'evoluzione attesa nei processi di interazione acqua dolce – acqua marina. Parametri derivati come Me_{res}, Ca_{res} ricalcolato e rapporti βNa_{cale}/βNa_{mis} mostrano variazioni coerenti con parametri ampiamente utilizzati in letteratura (BEX), evidenziando processi evolutivi in atto nel rapporto acqua/matrice solida.
- I processi di salinizzazione e/o addolcimento mostrano una significativa variabilità nello spazio (variabilità legata alla distanza dalla costa, al profilo topografico e alla distribuzione dei corpi sabbiosi litoranei) e nel tempo (variabilità legata alla piovosità e alla gestione delle acque superficiali e del sottosuolo);

- 6. La complessa variabilità spazio-temporale dei processi in atto nella falda superficiale non consente di evidenziare una complessiva prevalenza di fenomeni di salinizzazione rispetto a quelli di addolcimento. Ciò che si evidenzia è una zonazione dei processi di interazione acqua dolce acqua marina con prevalenza di addolcimento nella fascia dunale e salinizzazione nelle zone interdunali. Considerando l'area complessiva interessata dallo studio si può notare l'esistenza di due domini abbastanza diversi tra l'area dei transetti MR-PC, in cui prevalgono processi di salinizzazione rispetto a quella dei transetti RE-PD-LC in cui sembrano prevalere dinamiche di addolcimento.
- 7. L'area del transetto MR, in particolare procedendo verso l'entroterra, è sottoposta ad un forte drenaggio essendo presente una fitta rete di canali di scolo che convogliano le acque all'idrovora situata ad ovest della Pineta di San Vitale. Lo si desume dalle isofreatiche e dai vettori di flusso che si orientano verso l'area agricola. L'influenza dei canali irrigui si manifesta con indici BEX positivi nelle aree agricole.
- 8. Il transetto PC è influenzato dagli andamenti mareali dal momento che il suo estremo orientale confina col mare e quello occidentale con le Pialasse (che sono aperte verso mare). Il livello di falda rimane pressoché costante, i vettori di flusso sono orientati verso un impianto di sollevamento che si trova all'interno della pineta costiera e l'unico valore negativo del BEX è quello dell'acqua di pialassa.
- 9. Nella zona meridionale, sulla quale si trovano i transetti RE, PD, LC, tutte le zone agricole risentono di un forte drenaggio superficiale. L'area adiacente al transetto RE (priva di dune costiere) risente della presenza della foce di Fiumi Uniti (che rappresenta uno spartiacque per quest'area); più a Sud, dove si situano i transetti PD e LC, i vettori di flusso sono condizionati dall'idrovora Bevanella situata a circa un km dal mare. In tale contesto, dinamiche di salinizzazione si riscontrano nei primi 500 m dei tre transetti a causa dell'intrusione marina, mentre addolcimenti si riscontrano nelle aree agricole nelle quali si hanno forti apporti di acque per irrigazione, specialmente nel periodo estivo.

8. BIBLIOGRAFIA

Amorosi A, Colalongo M.L., Pasini G, Preti D. (1999). Sedimentary response to late Quaternary sea-level changes in the Roamagna coastal plain (Northern Italy): Sedimentology 46 : 99–121.

Amorosi A., Asioli A., Bondesan M., Cibin U., Colalongo M. L., Correggiari A., Pasini G., Preti D., Roveri M., Sarti G., Severi P., Stefani M., Trincardi F., Vaiani S. C., Vincenzi S. (2002). Dalle conoidi pedemontane al mare aperto: architettura stratigrafica tardo-quaternaria dell'Adriatico settentrionale e della pianura costiera emiliano-romagnola. Le pianure: conoscenza e salvaguardia. Il contributo delle Scienze della Terra, Ferrara.

Amorosi A., Fontana A., Antonioli F., Primon S., Bondesan A. (2008). Post-LGM sedimentation and Holocene shoreline evolution in the NW Adriatic coastal area. Geo-Acta, vol. 7; pag 41-67, Bologna.

Anderson WP Jr, Evans DG, Snyder SW. (2000). The effects of Holocene barrier-island evolution on water-table elevation: Hatteras Island North Carolina, USA.: Hydrogeology journal 8 : 390-404

Antonellini M, Mollena P, Giambastini B, Bishop K, Caruso L, Minchio A, Pellegrini L, Sabia M, Ulazzi E, Gabbianelli G. (2008). Salt water intrusion in the coastal aquifer of southern Po Plain, Italy: Hydrogeology journal 16 : 1541–1556, DOI 10.1007/s10040-008-0319-9

Antonellini M., Mollema P., (2010). Impact Of Groundwater Salinity On Vegetation Species Richness In The Coastal Pine Forests And Wetlands Of Ravenna, Italy. Ecological Engineering. 236 (9), 1201-1211, Doi:10.1016/J.Ecoleng.2009.12.007.

Appelo C.A.J., Postma J. (2005) Geochemistry, groundwater and pollution. A.A. Balkema, Leiden, pp 649

Arpa Regione Emilia Romagna (2010) http://dexter-smr.arpa.emr.it/Dexter

Badon Ghijben W (1888) Nota in verband met de voorgenomen putboring nabij Amsterdam [Notes on the probable results of a well drilling near Amsterdam]. Tijdschrift Koninklijk Instit Ing 1988/1989:8–22

Balugani E. 2008. Caratterizzazione idrogeologica del sistema di dune tra foce Bevano e Lido di Classe. Unpublished MSc thesis: University of Bologna.

Barrocu G, Muscas L, Sciabica MG (2001) GIS and modeling for studying saltwater intrusion in the CapoterraAlluvial plain (Sardinia, Italy). Proc. SWICA-M3, Essaouira, Morocco, April 2001

Barrocu G. (2003) Seawater intrusion in the coastal aquifers of Italy. In: Calaferra J (ed) State of seawater intrusion in coastal aquifers of the Mediterranean Coast. SWIM-SWICA, Alicante, Spain

Bau' D, Gambolati G, Teatini P. (2000) Residual land settlement near abandoned gas fields raises concern over Northern Adriatic coastland. EOS Trans Am Geophys Union 81:245–249

Bitelli G., Bonsignore F., Unguendoli M. (2000) Levelling and GPS network to monitor ground subsidence in the Southern Po Valley. Journal of Geodynamics, Volume 30, Pages 355-369

Bondesan M, Favero V, Vignals MJ. (1995a). New evidence on the evolution of the Po-delta coastal plain during the Holocene: Quat Int 29/30 : 105–110

Bondesan M, Castiglioni GB, Elmi C, Gabbianelli G, Marocco R, Pirazzoli PA, Tomasin A. (1995b). Coastal areas at risk from storm surges and sea level rise in north-eastern Italy: Journal of Coastal Research 11 : 1354–1379.

Breeuwsma A., Wolsten J.H.M., Vleeshouwer J.J., Van Sbobbe A.M., Bouma J., Derivation of land qualities to assess environmental problems from soil surveys. Soil Sci. Soc. Am. J. 50, 186-190

Capaccioni B, Didero M, Paletta C, Didero L (2005) Saline intrusion and refreshening in a multilayer coastal aquifer in the Catania Plain (Sicily, southern Italy): dynamics of degradation processes according to the hydrochemical characteristics of groundwater. J Hydrol 307:1–16

Carminati E., Martinelli G. (2002). Subsidence rates in the Po Plain, northern Italy: the relative

impact of natural and anthropogenic causation. Engeneering Geology n.66, 241 – 255

Cau P, Lecca G, Muscas, Barrocu G, Uras G (2002) Saltwater intrusion in the plain of Oristano (Sardinia), 17th Salt Water Intrusion Meeting, Delft, The Netherlands, 6–10 May 2002, pp 435–444

Bondesan M., Ferrari M., Stefani M. (1997) Evoluzione deposizionale della sequenza Olocenica nella regione deltizia padana. FIST Goeitalia, (Belluria, 5-9 ottobre 1997), Plinius, 2, 223-224

Chapman, H. D. (1965) Cation exchange capacity. In *Methods of Soil Analysis* (Edited by Black, C. A.)Part 2, pp.891-901. Number 9 in the *seriesAgronomy*:Am. Inst. Agronomy, Madison, Wisconsin

Chhabra R., Pleysier J., Cremers A., 1975. The measument of the cation exchange capacity and exchangeable cations in soils: a new method. Proc. Int. Clay Conf. 1975, Wilmette, Illinois, USA, 439-449

Ciabatti M. (1968), Gli antichi delta del Po anteriori al 1600. In: Atti del convegno internazionale di studi sulle antichità di Classe- Ravenna, 14-17 ottobre 1967; Faenza, 23-33

Collins WH, Easley DH. (1999). Freshwater Lens Formation in an unconfined barrier island aquifer. Journal Am. Water Resour. Assoc., 35 : 1–2

Correggiari A, Roveri M, Trincardi F. (1996). Late-Pleistocene and Holocen e evolution of the north Adriatic sea. Late-Glacial and early Holocene climatic and environmental changes in Italy: Il Quaternario: Italian Journal of Quaternary Sciences 9 : 697–704.

Curzi P, Dinelli E, Ricci Lucchi M, Vaiani SC. 2006. Palaeoenvironmental control on sediment composition and provenance in the late Quaternary deltaic successions: a case study from the Po delta area (Northern Italy): Geological Journal 41 : 591–612, DOI: 10.1002/gj.1060.

De Breuck W. (1991). Hydrogeology of Salt Water Intrusion. Vol. 11 of International contributions to Hydrogeology. Verlag Heinz Heise, Hannover, Germany.

De Luca A, Preziosi E, Giuliano G, Mastroianni D, Falconi F (2005). First evaluation of the saltwater intrusion in the Tiber delta area (Rome, central Italy). 18th Salt Water Intrusion Meeting, Cartagena, Spain, 31 May–3 June 2004, 34 pp

Dina M. Scwertfeger, William H. Hendershot, (2009) Determination of Effective Cation Exchange Capacity and Exchange Acidity by a One-Step BaCl₂ Method. SSSAJ: Vol 73, Nr.3, May-June.

Dohrmann R. (2006) Cation exchange capacity *methodology* II: A modified Silver-thiourea method. Applied Clay Science vol. 34, pag. 38-46.

Dupuit J. (1863) Études théoretiques et pratiques sur le mouvement des eaux dans les canaux découverts et à travers les terrains perméables.

Fetter CW. (1972). Position of the saline water interface beneath oceanic islands: Water Resour Res 8 : 1307–1315

Gaines G.L., Thomas H.C., (1953). Adsorption studies on clay minerals. II. A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption. J. Chem. Phys. 21, 714-718

Gambetti D., (1994). Le pinete ravennati dal 1500 ad oggi: variazioni delle superfici e trasformazioni del paesaggio forestale. Storia urbana, 66, 27-72.

Gambolati G., Ricceri G., Bertoni W., Brighenti G., Vuillermin E. (1991). Mathematical simulation of the subsidence of Ravenna. Water Resour. Res. 27, 2899–2918.

Gambolati G., Teatini P., (1998). Numerical analysis of land subsidence due to natural compaction of the Upper Adriatic Sea basin. Gambolati g. (ed) CENAS, Coastal evolution of the upper Adriatic sea due to sea level rise and natural and anthropogenic land subsidence. Kluwer Academic Publishing, Water Science & Technology Library n. 28, 103 131.

Gapon E.N., 1933. Theory of exchange adsorption V. J. Gen. Chem: (USSR) 3, 667-669

Giambastiani B.M.S.,, Mollema P.N., Antonellini M., (2009). Groundwater Management in the Northern Adriatic Coast (Ravenna, Italy): New Strategies to Protect the Coastal Aquifer From

Saltwater Intrusion. In: Groundwater: Modelling, Management and Contamination. Authors: König L.F. and Weiss J.L.; Nova Publishers.p. 167-193.

Greggio N, (2012) Individuazione di tecniche di gestione Idrica-Agronomica e di ricarica dell'acquifero freatico per limitare per limitare la salinizzazione delle acque sotterranee e dei suoli - Tesi di dottorato

Harris WH. (1967). Stratification of fresh and saltwater on barrier islands as a result of differences in sediment permeability. Water Resour. Res. 3 : 89–97

Herzberg A., (190)1. Die Wasserversorgung einiger Nordseebaeder [The water supply of selected North Sea towns]: Z F Gasbeleucht Wasserversorg 44 : 815–844.

Laghi M, Antonellini M, Minchio A., Stecchi F. (2009). The salt water encroachment along the Lamone river artificial estuary: an issue for the coastal management in the Southern Po Plain Adriatic Coast (Italy): Geophysical Research Abstracts 11 : EGU2009-9583

Laghi Mario, (2010). L'interazione tra acque fluviali superficiali e acque sotterranee in zona costiera: Il sistema dell'estuario del Fiume Lamone. Dottorato di ricerca in Scienze ambientali: tutela e gestione delle risorse naturali, Ciclo XXII. Università di Bologna

Laghi Mario, Mollema Pauline and Antonellini Marco, (2010). The influence of river bottom topography on salt water encroachment along the Lamone River (Ravenna, Italy), and implications for the salinization of the adjacent coastal aquifer. World Environmental and Water Resources Congress 2010: 1124 Challenges of Change. 2010 ASCE pp 1124-1135

Lambeck K., Purcell A., 2004. Sea level ch'ange in the Mediterranean Sea since the LGM: model prediction for tectonically stabil areas. Quaternary Science Reviews 24, 1969-1988.

Langelier WF, Ludwig HF., 1942. Graphical method for indicating of the mineral character of natural waters: J. Am. W.W. Assn. 34 : 335–352.

Marchesini L., Amorosi A., Cibin U, Zuffa G.G., Spadafora E., Preti D. (2000). Sand composition and sedimentary evolution of a late Quaternary depositional sequence, Northwestern Adriatic Coast, Italy. Journal of Sedimentary Research 70 (4) : 829–838.

Marconi Valentina (2011). Effetti della vegetazione e del drenaggio, sull'intrusione salina nell'ac-Quifero freatico costiero della zona compresa fra foce dei fiumi uniti e foce bevano (ravenna). Dottorato di ricerca in Scienze ambientali: tutela e gestione delle risorse naturali, Ciclo XXIII. Università di Bologna

Post VEA (2005). Fresh and saline groundwater interaction in coastal aquifers: Is our technology ready for the problems ahead?: Hydrogeology journal 13 : 120–123.

Pranzini G (2002). Groundwater salinization in Versilia (Italy). 17th Salt Water Intrusion Meeting, Delft, The Netherlands, 6–10 May 2002, pp 412–421.

Preti M.,(2000). Eustatismo, subsidenza e linee di intervento per la difesa del territorio costiero in Emilia-Romagna: Mare e cambiamenti globali, ICRAM, ARPA – Ingegneria Ambientale, Bologna, 167-179.

Regione Emilia-Romagna (1999) Note illustrative Carta Geologica d'Italia – Scala 1:50000 – Ravenna. A cura di A. Amorosi, Ist. Poligrafico e Zecca dello Stato Ed., Roma.

Riley J.P., Skirrow G. (1975): Chemical oceanography. Acad. Press, London & NY

Rizzini A. (1974). Holocene sedimentary cycle and heavy-mineral distribution, Romagna- Marche coastal plain, Italy: Sedimentary geology 11 (1) : 17-37.

Scheidleger A, Grath J, Lindinger H (2004). Saltwater intrusion due to groundwater overexploitation EEA inventory throughout Europe. In: 18th Saltwater Intrusion Meeting, Cartagena, Spain, 31 May–3 June 2004, 125 pp

Schneider JC, Kruse SE. (2005). Assessing selected natural and anthropogenic impacts on freshwater lens morphology on small barrier Islands: Dog Island and St. George Island, Florida, USA. Hydrogeol J 14 : 131–145.

Schot PP, Dekker SC, Poot A. (2004). The dynamic form of rainwater lenses in drained fens: Journal of Hydrology 293 : 74-84.

Scossiroli R. E., (1974). Influenza di insediamenti industriali sul circostante ambiente naturale – Studio sulla Pineta di San Vitale di Ravenna. Centro di Studio sull'Ecologia e Genetica Quantitativa, Istituto di Genetica della Università di Bologna. Editrice Compositori, Bologna.

Selli R., Ciabatti M. (1977). L'abbassamento del suolo della zona litoranea ravennate. Giornale di geologia, 42/1, Bologna: 1-47

Simmons DL. (1986). Geohydrology and ground-water quality on Shelter Island, Suffolk County, New York, 1983–84: US Geol. Surv. Water Resour. Invest. Rep. 85-4165.

Stefani M, Vincenzi S. (2005). The interplay of eustasy, climate and human activity in the late Quaternary depositional evolution and sedimentary architecture of the Po Delta system. Marine Geology 222-223 : 19-48

Stuyfzand P.J., (1985). Hydrochemistry and hydrology of the coastal dune area of the Western Netherland. Ph.D. Thesis, Free University, Amsterdam, 366 pp.

Stuyfzand, PJ. (2008). Base exchange indices as indicators of salinization or freshening of(coastal) aquifers. Proceedings 20 Salt water Intrusion Meeting: Naples FL USA, 23-27 June 2008.

Teatini P., Ferronato M., Gambolati G., Bertoni W., Gonella M. (2005). A century of land subsidence in Ravenna, Italy. Environ. Geol, 47, 831 846.

Teatini P, Ferronato M, Gambolati G, Gonella M (2006). Groundwater pumping and land subsidence in the Emilia-Romagna coastland, Italy: modeling the past occurrence and the future trend. Water Resour Res 42:1–19

Ulazzi E., Antonellini M. and Gabbianelli G.(2008). Saltwater Intrusion in a Unconfined Coastal Aquifer: The Case Study of Cervia (North Adriatic Sea, Italy). P. Meire et al (eds), Integreted Water Management: Practical Experience and case studies, 295-308

Vanselow A.P., (1932). Equilibria of the base-exchange reaction of bentonites, permutites, soil colloids and zeolites. Soil Sci. 33, 95-113

Veggiani A., (1974). Le ultime vicende geologiche del Ravennate. Influenza di insediamenti industriali sul circostante ambiente naturale. Studio sulla pineta di S. Vitale di Ravenna. Ed. Compositori, Bologna, 48-58.

Venturini S. (1996). Dati preliminari sulla stratigrafia e sulla subsidenza naturale nel Quaternario dell'area Ravennate e Veneziana. T.R., AGIP DIRA/GERA, Marina di Ravenna

Zaitlin, B.A., Dalrymple, R.W. and Boyd, R., 1994. The stratigraphic organisation of incised valley systems associated with relative sea-level change. In: R.W. Dalrymple, R.J. Boyd and B.A. Zaitlin., Eds., Incised valley systems : Origin and sedimentary Sequences, - SEPM Spec. Pub. 51, 45-60.