



Eni SpA **DISTRETTO
MERIDIONALE**



Annessa C al doc.AMB_ME_11_10

Messa in produzione del Pozzo Pergola 1, realizzazione dell'Area Innesto 3 e posa delle condotte interrato di collegamento

PIANO PRELIMINARE DI UTILIZZO IN SITO DELLE TERRE E
ROCCE DA SCAVO ESCLUSE DALLA DISCIPLINA DEI RIFIUTI

**Monitoraggio acque sotterranee e superficiali nel territorio
circostante l'area di realizzazione del pozzo e addendum allo
studio geologico comprensivo dell'analisi dei suoli e delle rocce**

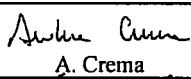

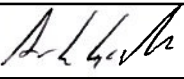
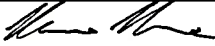
Comune di Marsico Nuovo (PZ)
Regione Basilicata

Novembre 2022


Pozzo esplorativo "Pergola 1"

Monitoraggio acque sotterranee e superficiali nel territorio circostante l'area di realizzazione del pozzo e addendum allo studio geologico comprensivo dell'analisi dei suoli e delle rocce

Concessione Val D'Agri
Comune di Marsico Nuovo (PZ)

AECOM	Contratto No. 5200004806			
	Rev.00	 A. Crema		
	Febbraio 2015	 M. Tortora	R. Vaccari	A. Gigliuto
		Elaborato	Verificato	Approvato

			G. Gioia	R. Angelini	
0	Emissione Definitiva	AECOM Italy s.r.l.	eni	eni	Marzo 2015
REV.	DESCRIZIONE	PREPARATO	VERIFICATO	APPROVATO	DATA

 eni s.p.a. Distretto Meridionale	Data Marzo 2015	“Pozzo esplorativo “Pergola 1” Monitoraggio acque sotterranee e superficiali nel territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo e addendum allo studio geologico comprensivo dell’analisi dei suoli e delle rocce Concessione Val D’Agri Comune di Marsico Nuovo (PZ)	Pagina i
---	-----------------------	---	----------

INDICE


1	INTRODUZIONE	2
2	ATTIVITA’ ESEGUITE	4
2.1	Realizzazione del sondaggio ed installazione nuovo piezometro PZA.....	5
2.2	Monitoraggio acque.....	8
2.3	Punti di monitoraggio acque pregressi.....	8
2.4	Punti di monitoraggio acque integrativi	9
2.5	Modalità di campionamento acque	10
2.6	Protocollo analitico acque	11
3	SINTESI DEI RISULTATI DEI MONITORAGGI ACQUE	14
3.1	Sintesi dei parametri chimico fisici al campionamento acque.....	14
3.2	Sintesi dei risultati del monitoraggio acque.....	15
4	ADDENDUM ALLO STUDIO GEOLOGICO COMPRENSIVO DELL’ANALISI DEI SUOLI E DELLE ROCCE.....	21
4.1	Introduzione.....	21
4.2	Monitoraggio suoli e rocce	25
4.2.3	Campioni di top soil.....	26
1.1.3.1	Protocollo analitico campioni top-soil.....	26
1.1.3.2	Sintesi dei risultati analitici dei campioni di top-soil	28
4.2.4	Sintesi dei risultati analitici dei campioni di roccia affioranti nell’area	29
4.2.5	Sintesi dei risultati analitici dei campioni di roccia prelevati nel sondaggio del piezometro Pza.....	36
5	CONCLUSIONI.....	43
	TAVOLE	46
	APPENDICI	47
	APPENDICE 1.....	48
	APPENDICE 2.....	49
	APPENDICE 3.....	50
	APPENDICE 4.....	51
	APPENDICE 5.....	52
	APPENDICE 6.....	53
	APPENDICE 7.....	54

Elenco Tavole

- Tavola 1 - Punti di monitoraggio acque
- Tavola 2 - Carta geologica interpretativa di dettaglio dell’area
- Tavola 3 - Sezioni geologiche
- Tavola 4 - Punti di campionamento roccia e top soil
- Tavola 5 - Sintesi dei superamenti delle CSC nei top soil

Elenco Appendici

- Appendice 1 – Tabella di sintesi dei risultati dei monitoraggi acque
- Appendice 2 – Rapporti di prova campioni acque
- Appendice 3 – Tabella di sintesi dei risultati analitici dei campioni top-soil
- Appendice 4 – Rapporti di prova campioni top-soil
- Appendice 5 - "Studio mineralogico e chimico di rocce affioranti - Val d'Agri - Area pozzo Pergola 1", eni
- Appendice 6 - "Determinazione di Be e Sn in campioni di rocce provenienti da Val d'Agri", eni
- Appendice 7 - "Sondaggio piezometrico - Analisi mineralogica e chimica - Val d'Agri - Area pozzo Pergola 1", eni

 eni S.p.A. Distretto Meridionale	Data Marzo 2015	<p align="center">“Pozzo esplorativo “Pergola 1” Monitoraggio acque sotterranee e superficiali nel territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo e addendum allo studio geologico comprensivo dell’analisi dei suoli e delle rocce</p> <p align="center">Concessione Val D’Agri Comune di Marsico Nuovo (PZ)</p>	Pagina 2
---	-----------------------	--	----------

1 INTRODUZIONE

La presente relazione tecnica costituisce la Relazione descrittiva delle attività di monitoraggio delle acque superficiali e sotterranee eseguite nei dintorni dell’area oggetto di future attività di perforazione del pozzo esplorativo Pergola 1 (Comune di Marsico Nuovo, Provincia di Potenza), realizzate da AECOM per conto di eni S.p.A..

Il progetto relativo alla perforazione del pozzo esplorativo Pergola 1 su un giacimento on-shore, ubicato nell’Appennino Meridionale, è incluso nell’ambito del permesso della Concessione di Coltivazione Idrocarburi liquidi e gassosi “Val D’Agri”. L’obiettivo minerario del pozzo Pergola 1 è rappresentato dalla parte più alta della serie carbonatica della Piattaforma Apula Interna, mineralizzata ad olio, gas e condensati nel campo di Val d’Agri.

Le attività descritte nel presente documento costituiscono la prosecuzione delle attività previste dallo “Studio geologico, idrogeologico e idrochimico di dettaglio del territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo” (Doc. SIME_AMB_06_92, Settembre 2014), che ha interessato, in prima Fase, esclusivamente l’area di perforazione del pozzo Pergola 1 (Area ove sono ubicati i piezometri PZ1, PZ2 e PZ3 fino a circa 25 m di profondità) ed, in seconda Fase, un’area più estesa circostante l’area pozzo (area di circa 4 km²).

Nell’ambito della seconda fase di studio è stato eseguito lo “Studio geologico, idrogeologico e idrochimico di dettaglio del territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo” (Doc. SIME_AMB_06_92, Settembre 2014), che ha previsto l’esecuzione dei rilievi geologici, idrogeologici per la ricostruzione del modello concettuale dell’area. Nell’ambito dello studio sono stati identificati alcuni punti di campionamento delle acque esternamente all’area pozzo che sono state oggetto del monitoraggio acque incluso nel presente documento. Nell’ambito dello studio geologico – idrogeologico è stata effettuata una proposta integrativa per il monitoraggio delle sorgenti, delle acque superficiali e delle acque sotterranee in corrispondenza di un nuovo piezometro da realizzare a sud dell’area pozzo.


Tali punti di campionamento integrativi sono stati proposti allo scopo di approfondire la valutazione dello stato idrochimico ante operam delle acque superficiali e sotterranee dell’area di studio.

Le attività di monitoraggio sono state, quindi, finalizzate a valutare lo stato qualitativo ante operam delle acque (sotterranee e superficiali) nell’area oggetto della futura perforazione ed esternamente ad essa. Inoltre, forniranno indicazioni relative alla qualità e alla natura idrochimica delle acque sorgive presenti nell’area.

Pertanto il presente documento include il riepilogo delle attività di monitoraggio delle sorgenti esterne all’area pozzo e dei punti integrativi di monitoraggio delle acque superficiali e sotterranee (incluso il nuovo piezometro che è stato realizzato da eni), proposti nello studio geologico-idrogeologico (Doc. SIME_AMB_06_92, Settembre 2014).


Inoltre, il presente lavoro riporta un approfondimento dello studio geologico e del quadro idrogeologico redatto da AECOM per conto di eni (Doc. SIME_AMB_06_92, Settembre 2014). Nell’ambito di tale approfondimento si è provveduto a prelevare ed analizzare n. 20 campioni di top-soil (TS01÷TS20) e n. 16 campioni di roccia (PE01÷PE16) al fine di valutare la composizione naturale dei terreni e delle rocce nell’intorno dell’area che ospiterà il pozzo Pergola 1. Sono stati, inoltre, prelevati campioni di roccia nel corso delle attività di perforazione del piezometro PzA, realizzato in prossimità del pozzo Pergola 1.

Al fine di avere un quadro dettagliato della mineralogia e composizione chimica ante operam, eni ha svolto uno studio mineralogico e chimico delle rocce affioranti, campionate durante il rilievo geologico (“Studio

 eni S.p.A. Distretto Meridionale	Data Marzo 2015	<p align="center">“Pozzo esplorativo “Pergola 1” Monitoraggio acque sotterranee e superficiali nel territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo e addendum allo studio geologico comprensivo dell’analisi dei suoli e delle rocce</p> <p align="center">Concessione Val D’Agri Comune di Marsico Nuovo (PZ)</p>	Pagina 3
---	-----------------------	--	----------

mineralogico e chimico di rocce affioranti - Val d'Agri - Area pozzo Pergola 1" - Appendice 5, "Determinazione di Be e Sn in campioni di rocce provenienti da Val d'Agri" - Appendice 6) e uno studio mineralogico e chimico sui campioni di rocce prelevate durante il sondaggio piezometrico (PzA) nei pressi del pozzo Pergola 1 ("Sondaggio piezometrico - Analisi mineralogica e chimica - Val d'Agri - Area pozzo Pergola 1" – Appendice 7).

Sulla base delle informazione desunte dall’analisi effettuata da eni sui campioni di roccia prelevati dal piezometro di nuova realizzazione, è stato possibile anche aggiornare il modello concettuale dell’area, rispetto a quanto presentato nello Studio geologico, idrogeologico e idrochimico di dettaglio del territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo” (Doc. SIME_AMB_06_92, del settembre 2014).

 eni S.p.A. Distretto Meridionale	Data Marzo 2015	<p align="center"> “Pozzo esplorativo “Pergola 1” Monitoraggio acque sotterranee e superficiali nel territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo e addendum allo studio geologico comprensivo dell’analisi dei suoli e delle rocce </p> <p align="center"> Concessione Val D’Agri Comune di Marsico Nuovo (PZ) </p>	Pagina 4
---	-----------------------	---	----------

2 ATTIVITA' ESEGUITE

Il presente capitolo descrive le attività di monitoraggio eseguite da AECOM Italy nel periodo 9 e 10 Dicembre 2014, nell’area che sarà oggetto di future attività di perforazione del pozzo esplorativo Pergola 1 (Comune di Marsico Nuovo, Provincia di Potenza).

Le attività di monitoraggio hanno previsto il campionamento dei punti d’acqua proposti nello studio geologico-idrogeologico (Doc. SIME_AMB_06_92, Settembre 2014) ed ubicati esternamente all’area pozzo. Come proposto nello studio geologico-idrogeologico è stato incluso anche il prelievo delle acque dal piezometro di nuova realizzazione. Nel presente documento vengono sintetizzate anche le attività di realizzazione del nuovo piezometro PzA, che è stato realizzato da eni a fine novembre 2014.

Inoltre, è stato prelevato anche un campione di acqua da un fontanile posto ad ovest della postazione del pozzo, precedentemente oggetto di monitoraggio.

Nell’ambito dell’approfondimento dello studio geologico e idrogeologico dell’area si è provveduto a prelevare ed analizzare n. 20 campioni di top-soil (TS01÷TS20) e n. 16 campioni di roccia (PE01÷PE16) al fine di valutare la composizione naturale dei terreni e delle rocce nell’intorno dell’area che ospiterà il pozzo Pergola 1. Sono stati inoltre prelevati campioni di roccia nel corso delle attività di perforazione del piezometro PzA, realizzato in prossimità del pozzo Pergola 1.

Nella figura seguente (Figura 2-1) si riporta l’area di studio in cui è ubicata la futura postazione di Pergola 1.



eni S.p.A.
Distretto
Meridionale

Data
Marzo
2015

“Pozzo esplorativo “Pergola 1”
Monitoraggio acque sotterranee e superficiali nel
territorio circostante l’area di realizzazione del
pozzo e addendum allo studio geologico
comprensivo dell’analisi dei suoli e delle rocce

Pagina 5

Concessione Val D’Agri
Comune di Marsico Nuovo (PZ)

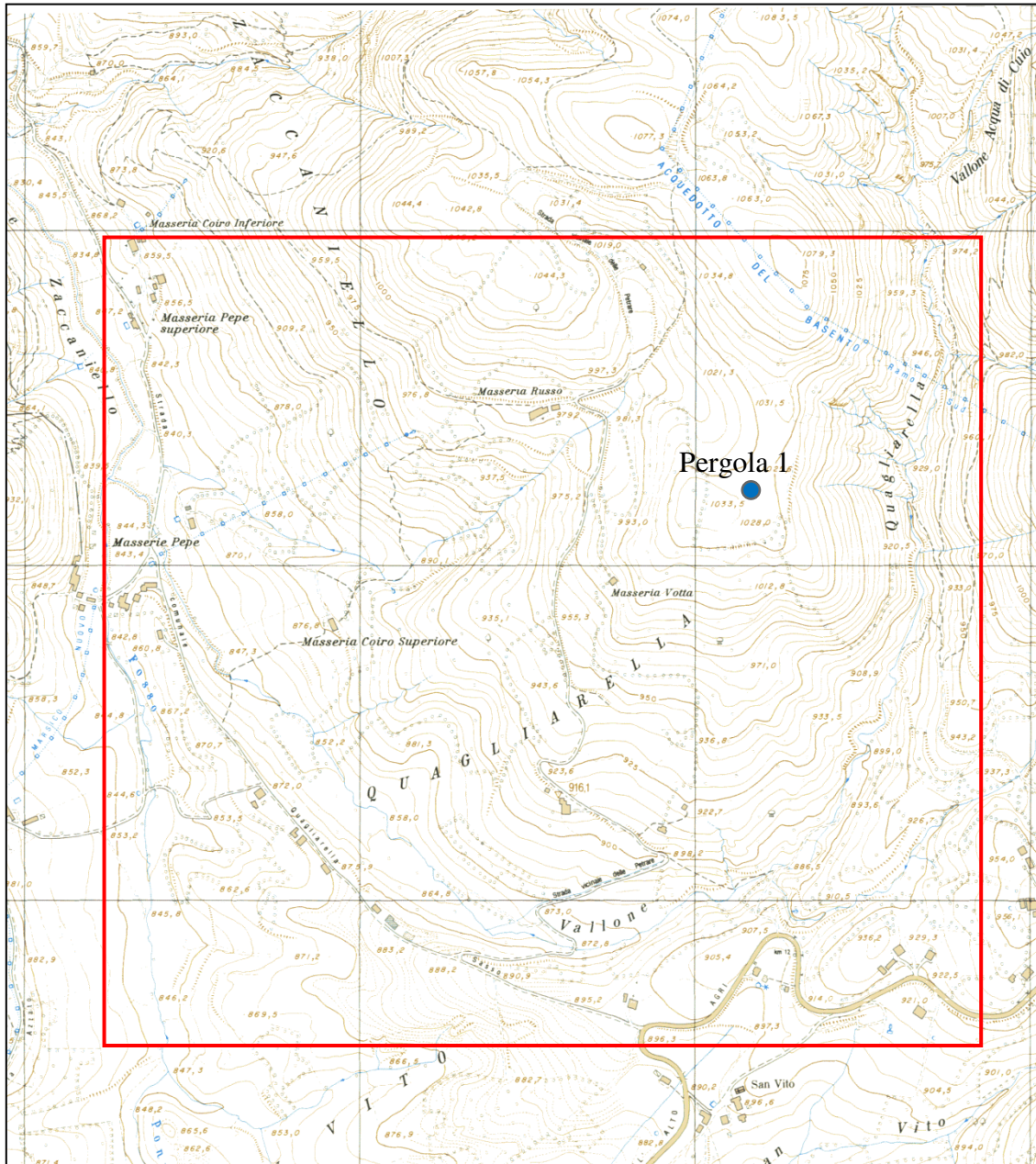



Figura 2-1 – Inquadramento dell’area di studio.

2.1 REALIZZAZIONE DEL SONDAGGIO ED INSTALLAZIONE NUOVO PIEZOMETRO PZA

Nell’ambito dello studio geologico – idrogeologico è stata effettuata una proposta integrativa per il monitoraggio delle acque sotterranee, da effettuarsi in corrispondenza di un nuovo piezometro da realizzare a sud dell’area pozzo.

Rispetto a quanto inizialmente proposto nello studio geologico-idrogeologico, a causa di motivi patrimoniali, eni è stata costretta a spostare l’ubicazione del piezometro come riportato nella Figura 2.2.

 eni S.p.A. Distretto Meridionale	Data Marzo 2015	<p align="center"> “Pozzo esplorativo “Pergola 1” Monitoraggio acque sotterranee e superficiali nel territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo e addendum allo studio geologico comprensivo dell’analisi dei suoli e delle rocce </p> <p align="center"> Concessione Val D’Agri Comune di Marsico Nuovo (PZ) </p>	Pagina 6
---	-----------------------	---	----------

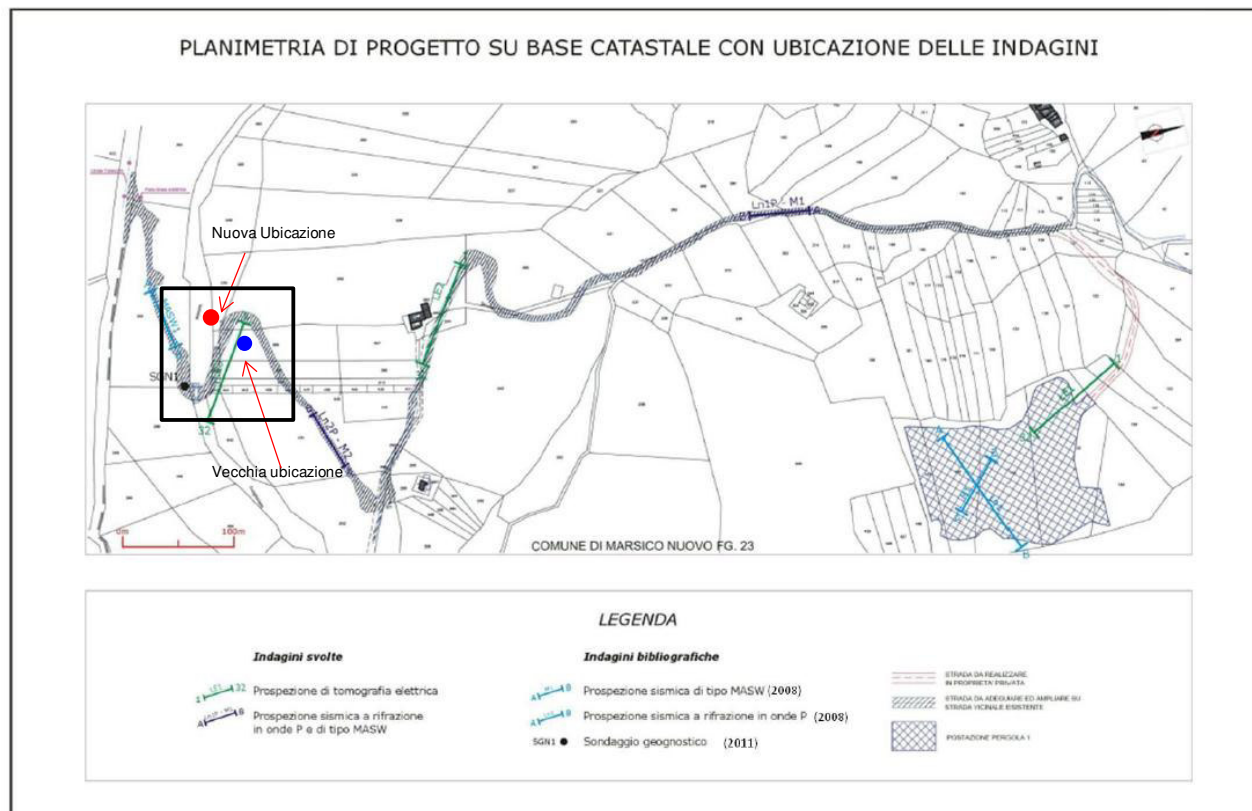


Figura 2-2: nuova ubicazione definitiva del piezometro PzA

Si precisa, in ogni caso, che la nuova ubicazione del sondaggio ha tenuto conto di tutti i dati diretti e indiretti in possesso nella zona. In particolare, è stata considerata la sezione di resistività pregressa LE3 (Gennaio 2003), riportata in Figura 2-3, ubicata nei pressi del sondaggio stesso, che mostra la presenza di una probabile faglia trasversale allo stendimento.

Al fine di poter eseguire il sondaggio nelle stesse condizioni geologiche eni ha deciso di spostare l'ubicazione del PzA di circa 52 metri a sud-ovest, andandolo comunque ad ubicare nella stessa posizione geologico-strutturale della precedente ubicazione.

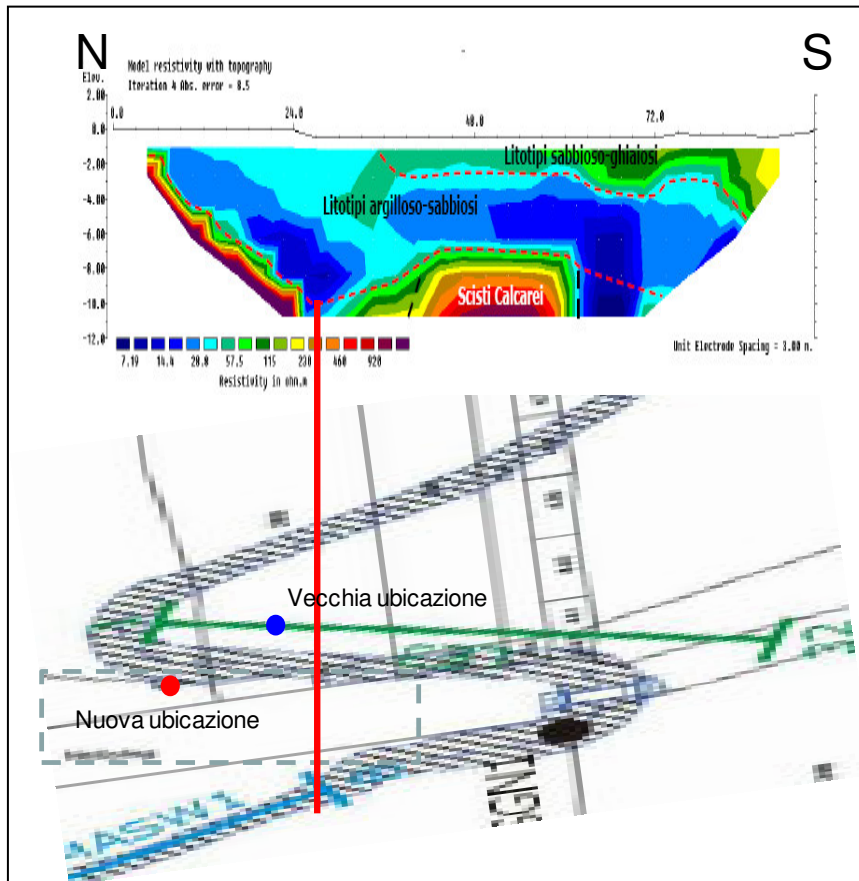


Figura 2-3: sezione di resistività utilizzata per la scelta dello spostamento dell’ubicazione del piezometro.

Pertanto nel periodo compreso tra il 26.11.14 ed il 03.12.14 eni SpA ha proceduto a far eseguire il sondaggio da attrezzare a piezometro, come di seguito descritto.


Il sondaggio è stato realizzato dalla ditta TOMA ABELE Trivellazioni S.r.l. di Matera con la supervisione della ditta HPC Italia.

Le attività di campo eseguite dalle ditte incaricate da eni per la realizzazione del piezometro PzA possono essere di seguito riassunte:

- Perforazione a carotaggio continuo con diametro di perforazione pari a 101/127 mm sino al raggiungimento della profondità di 70 m di profondità da piano campagna;
- individuazione durante l’esecuzione del sondaggio di eventuali falde acquifere e ricostruzione della successione stratigrafica rinvenuta;
- Installazione del tubo piezometrico di 4” sino alla profondità di circa 33 m da pc.

Il completamento è stato realizzato mediante tubi piezometrici in HDPE del diametro pari a 4”, con tratto cieco (da 0,00 a 15,00 m dal p.c.) e micro fessurati (da 15,00 a 33,00 m dal p.c.), con riempimento per tutta la loro lunghezza con un manto drenante di ghiaietto siliceo lavato ($\varnothing=2\div 3\text{mm}$).

Il piezometro è stato installato fino alla profondità di 33,00 m da p.c., e non fino a 70,00 m da p.c. (fondo foro), in corrispondenza dell’ultimo substrato impermeabile che è stato rinvenuto alla profondità compresa tra 28,00 e 35,00 m da p.c.

 eni S.p.A. Distretto Meridionale	Data Marzo 2015	<p align="center"> “Pozzo esplorativo “Pergola 1” Monitoraggio acque sotterranee e superficiali nel territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo e addendum allo studio geologico comprensivo dell’analisi dei suoli e delle rocce </p> <p align="center"> Concessione Val D’Agri Comune di Marsico Nuovo (PZ) </p>	Pagina 8
---	-----------------------	---	----------

Il piezometro è stato installato fino alla profondità di 33 m, in quanto nel corso del sondaggio al di sotto di tale profondità è stata rinvenuta la presenza di un tratto con falda in pressione.

Nel corso delle attività di perforazione, eni ha provveduto ad effettuare il prelievo dei campioni di roccia per effettuare le analisi mineralogiche. Gli esiti delle analisi sono riassunti nel capitolo 4.

2.2 MONITORAGGIO ACQUE

Le attività di monitoraggio acque hanno previsto il prelievo di n. 7 campioni di acque, come di seguito riassunto:

- Esecuzione di n. 1 campionamento acque sotterranee da un fontanile (denominato "Fonte",) precedentemente monitorato (ottobre 2008 e maggio 2014) posto a pochi m a Nord-Ovest dalla postazione pozzo;
- Esecuzione di n. 3 campionamenti acque superficiali, indicate tra i punti di monitoraggio integrativi proposti nell’ambito dello studio geologico-idrogeologico di dettaglio dell’area;
- Esecuzione di n. 2 campionamenti acque delle sorgenti indicate tra i punti di monitoraggio integrativi proposti nell’ambito dello studio geologico-idrogeologico di dettaglio dell’area;
- Esecuzione di n. 1 campionamento acque sotterranee dal piezometro di nuova realizzazione proposto nello studio geologico-idrogeologico.

Di seguito viene riportata una descrizione metodologica delle attività sopra indicate e dei punti di monitoraggio che sono stati campionati.

2.3 PUNTI DI MONITORAGGIO ACQUE PREGRESSI

Un campione di acqua è stato prelevato da un fontanile (denominato "Fonte") precedentemente monitorato, ad ottobre 2008 e maggio 2014, posto a pochi m a Nord-Ovest dalla postazione pozzo.

L’ubicazione del fontanile è riportata in Figura 2-4 ed in Tavola 1.

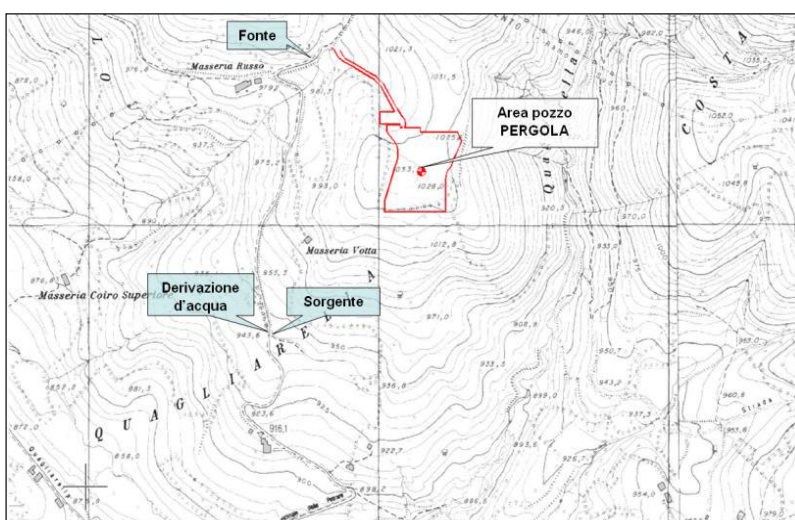



Figura 2-4: punto di campionamento pregresso

 eni S.p.A. Distretto Meridionale	Data Marzo 2015	<p align="center"> “Pozzo esplorativo “Pergola 1” Monitoraggio acque sotterranee e superficiali nel territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo e addendum allo studio geologico comprensivo dell’analisi dei suoli e delle rocce </p> <p align="center"> Concessione Val D’Agri Comune di Marsico Nuovo (PZ) </p>	Pagina 9
---	-----------------------	---	----------

2.4 PUNTI DI MONITORAGGIO ACQUE INTEGRATIVI

Oltre al fontanile già monitorato in precedenza, come proposto nello studio idrogeologico (“Studio geologico, idrogeologico e idrochimico di dettaglio del territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo”, Doc. SIME_AMB_06_92, Settembre 2014), allo scopo di approfondire la valutazione dello stato idrochimico ante operam delle acque superficiali e sotterranee dell’area, sono stati eseguiti i campionamenti anche dai seguenti nuovi punti proposti:


- N. 1 campione in corrispondenza del nuovo piezometro di monitoraggio posto a sud ovest della postazione del pozzo (rif. Figura 2-5);
- N. 2 campioni dalle due sorgenti principali presenti nell’area;
- N. 3 campioni di acque superficiali del fiume Quagliarello in 3 differenti punti, rispetto ai 4 previsti a causa dell’assenza di acqua nel punto più a ovest (rif. Figura 2-5);

L’ubicazione dei punti di monitoraggio delle acque superficiali e sotterranee proposta nello studio geologico-idrogeologico è indicata nella seguente Figura 2-5.



Figura 2-5: Ubicazione proposta dei punti integrativi di monitoraggio acque superficiali e sotterranee.

Il piezometro di nuova realizzazione, denominato PzA per il campionamento delle acque sotterranee è ubicato a Sud-Ovest della futura postazione, nelle vicinanze del ponticello Quagliarello, ed è stato realizzato

 eni S.p.A. Distretto Meridionale	Data Marzo 2015	<p align="center"> “Pozzo esplorativo “Pergola 1” Monitoraggio acque sotterranee e superficiali nel territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo e addendum allo studio geologico comprensivo dell’analisi dei suoli e delle rocce </p> <p align="center"> Concessione Val D’Agri Comune di Marsico Nuovo (PZ) </p>	Pagina 10
---	-----------------------	---	-----------

al fine di captare il supposto acquifero presente all’interno dei calcari con selce. Tale piezometro ha una profondità di circa 33 metri. Rispetto a quanto inizialmente proposto, l’ubicazione finale del Piezometro è stata spostata di circa 52 m, come descritto nel paragrafo 2.1.

Il campionamento delle acque superficiali è stato effettuato in 3 differenti postazioni ubicate lungo il corso del Quagliarello (Figura 2-5) al fine di monitorare in modo completo tutte le eventuali emersioni delle falde acquifere soggiacenti l’area pozzo. Rispetto a quanto inizialmente proposto nello studio (rif. Figura 2-5), a causa dell’assenza di acqua, non è stato possibile effettuare il prelievo di acque in corrispondenza del punto di monitoraggio acque superficiali indicato nello studio posto, più ad ovest (denominato AS4), lungo un affluente del torrente Quagliarello.

Da ultimo sono state campionate le n. 2 principali sorgenti dell’area ubicate rispettivamente a Nord Est dell’area pozzo (Sorgente Cuio, di monte) e a Sud Est (Sorgente Occhio, di valle), entrambe all’interno della sub struttura idrogeologica *Manca delle Vespe-M.Cugnone-Occhio*.

L’ubicazione finale esatta dei punti di campionamento delle acque eseguiti è riportata in Tavola 1.

2.5 MODALITÀ DI CAMPIONAMENTO ACQUE

L’operazione di prelievo dei campioni di acqua dal piezometro PzA è stata preceduta dalla misura della soggiacenza della falda, riferita alla testa pozzo mediante freatimetro elettrico e dallo spurgo preliminare dei piezometri mediante pompa sommersa. Lo spurgo è stato effettuato a basso flusso ed è stato prolungato per il tempo necessario a raggiungere la stabilizzazione dei parametri chimico-fisici.

Contestualmente alle operazioni di spurgo si è proceduto al rilievo in campo dei parametri chimico-fisici mediante sonda multiparametrica, nello specifico:

- pH;
- temperatura;
- potenziale redox;
- ossigeno disciolto;
- conducibilità elettrica.


Al fine di assicurare una corretta lettura di tali valori, durante le operazioni di spurgo sono state eseguite almeno 3 misure, ad intervalli regolari. I valori misurati vengono registrati nei moduli di campionamento delle acque sotterranee.

Al raggiungimento di almeno 3 volumi di spurgo, è stato effettuato il campionamento delle acque di falda con portate a basso flusso.

In corrispondenza dei punti di campionamento delle acque superficiali e delle sorgenti/fonti si è provveduto a prelevare direttamente il campione attraverso le bottiglie monouso. Prima del campionamento è stata effettuata con apposita sonda multiparametrica la misura dei i valori chimico-fisici delle acque (ph, temperatura, conducibilità elettrica, potenziale redox, ossigeno disciolto).

Per ognuno dei punti di monitoraggio sia acque superficiali, sorgenti e acque sotterranee sono state prelevate le seguenti aliquote:

- N. 4 litri in bottiglie di vetro brunite;
- N. 2 PET da 500 ml per l’analisi dei metalli;
- N. 2 vials per l’analisi dei composti volatili.

 eni S.p.A. Distretto Meridionale	Data Marzo 2015	<p align="center"> “Pozzo esplorativo “Pergola 1” Monitoraggio acque sotterranee e superficiali nel territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo e addendum allo studio geologico comprensivo dell’analisi dei suoli e delle rocce </p> <p align="center"> Concessione Val D’Agri Comune di Marsico Nuovo (PZ) </p>	Pagina 11
---	-----------------------	---	-----------

Ogni campione prelevato è stato univocamente identificato per mezzo di un’etichetta, riportante i seguenti dati:

- identificazione del sito d’indagine;
- nome e numero del progetto;
- identificazione del piezometro;
- data di prelievo del campione;
- nome del responsabile del campionamento.

Le analisi dei campioni di acqua sono stati eseguite direttamente dal laboratorio Chelab di Resana (TV), incaricato da eni.

2.6 PROTOCOLLO ANALITICO ACQUE

Il protocollo analitico eseguito per i campioni acque è riportato nella seguente Tabella 2-1.

Tabella 2-1: protocollo analitico		
Parametro	Metodo	Unità di Misura
CONDUCIBILITA' ELETTRICA	APAT CNR IRSA 2030 Man 29 2003	µS/cm
POTENZIALE REDOX	APHA Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, ed 22th 2012, 2580 B	mV
ANIONI		
CLORURI	EPA 9056 A 2007	mg/l (come Cl)
FLUORURI	EPA 9056 A 2007	µg/l (come F)
NITRATI	EPA 9056 A 2007	mg/l (come NO ₃)
SOLFATI	EPA 9056 A 2007	mg/l (come SO ₄)
CIANURI LIBERI	UNI EN ISO 14403-2:2013	µg/l
BICARBONATI	APAT CNR IRSA 2010 Man 29 2003	mg/l (come HCO ₃)
OSSIGENO DISCIOLTO	APAT CNR IRSA 4120 Man 29 2003	mg/l
AMMONIO	APAT CNR IRSA 4030 A2 Man 29 2003	mg/l (come NH ₄)
ALLUMINIO	EPA 6020A 2007	µg/l (come Al)
ANTIMONIO	EPA 6020A 2007	µg/l (come Sb)
ARGENTO	EPA 6020A 2007	µg/l (come Ag)
ARSENICO	EPA 6020A 2007	µg/l (come As)
BARIO	EPA 6020A 2007	µg/l (come Ba)
BERILLIO	EPA 6020A 2007	µg/l (come Be)
BORO	EPA 6020A 2007	µg/l (come B)
CADMIO	EPA 6020A 2007	µg/l (come Cd)
CALCIO	EPA 6020A 2007	mg/l (come Ca)
COBALTO	EPA 6020A 2007	µg/l (come Co)


 eni S.p.A. Distretto Meridionale	Data Marzo 2015	<p align="center"> “Pozzo esplorativo “Pergola 1” Monitoraggio acque sotterranee e superficiali nel territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo e addendum allo studio geologico comprensivo dell’analisi dei suoli e delle rocce </p> <p align="center"> Concessione Val D’Agri Comune di Marsico Nuovo (PZ) </p>	Pagina 12
---	-----------------------	---	-----------

Tabella 2-1: protocollo analitico		
Parametro	Metodo	Unità di Misura
CROMO ESAVALENTE	APAT CNR IRSA 3150 C Man 29 2003	µg/l (come Cr)
CROMO TOTALE	EPA 6020A 2007	µg/l (come Cr)
FERRO	EPA 6020A 2007	µg/l (come Fe)
MAGNESIO	EPA 6020A 2007	mg/l (come Mg)
MANGANESE	EPA 6020A 2007	µg/l (come Mn)
MERCURIO	EPA 6020A 2007	µg/l (come Hg)
NICHEL	EPA 6020A 2007	µg/l (come Ni)
PIOMBO	EPA 6020A 2007	µg/l (come Pb)
POTASSIO	EPA 6020A 2007	mg/l (come K)
RAME	EPA 6020A 2007	µg/l (come Cu)
SELENIO	EPA 6020A 2007	µg/l (come Se)
TALLIO	EPA 6020A 2007	µg/l (come Tl)
VANADIO	EPA 6020A 2007	µg/l (come V)
SODIO	EPA 6020A 2007	mg/l (come Na)
ZINCO	EPA 6020A 2007	µg/l (come Zn)
COMPOSTI AROMATICI		
BENZENE	EPA 5030 C 2003 + EPA 8260 C 2006	µg/l
ETILBENZENE	EPA 5030 C 2003 + EPA 8260 C 2006	µg/l
STIRENE	EPA 5030 C 2003 + EPA 8260 C 2006	µg/l
TOLUENE	EPA 5030 C 2003 + EPA 8260 C 2006	µg/l
p-XILENE	EPA 5030 C 2003 + EPA 8260 C 2006	µg/l
COMPOSTI AROMATICI POLICICLICI		
BENZO (a) ANTRACENE	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270 D 2007	µg/l
BENZO (a) PIRENE	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270 D 2007	µg/l
BENZO (b) FLUORANTENE	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270 D 2007	µg/l
BENZO (k) FLUORANTENE	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270 D 2007	µg/l
BENZO (g,h,i) PERILENE	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270 D 2007	µg/l
CRISENE	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270 D 2007	µg/l
DIBENZO (a,h) ANTRACENE	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270 D 2007	µg/l
INDENO (1,2,3-cd) PIRENE	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270 D 2007	µg/l
PIRENE	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270 D 2007	µg/l
IPA TOTALI	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270 D 2007	µg/l
COMPOSTI ALIFATICI CLORURATI CANCEROGENI		
CLOROMETANO	EPA 5030 C 2003 + EPA 8260 C 2006	µg/l
CLOROFORMIO	EPA 5030 C 2003 + EPA 8260 C 2006	µg/l
CLORURO DI VINILE	EPA 5030 C 2003 + EPA 8260 C 2006	µg/l



 eni S.p.A. Distretto Meridionale	Data Marzo 2015	<p align="center"> “Pozzo esplorativo “Pergola 1” Monitoraggio acque sotterranee e superficiali nel territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo e addendum allo studio geologico comprensivo dell’analisi dei suoli e delle rocce </p> <p align="center"> Concessione Val D’Agri Comune di Marsico Nuovo (PZ) </p>	Pagina 13
---	-----------------------	---	-----------

Tabella 2-1: protocollo analitico		
Parametro	Metodo	Unità di Misura
1,2-DICLOROETANO	EPA 5030 C 2003 + EPA 8260 C 2006	µg/l
1,1-DICLOROETILENE	EPA 5030 C 2003 + EPA 8260 C 2006	µg/l
TRICLOROETILENE	EPA 5030 C 2003 + EPA 8260 C 2006	µg/l
TETRACLOROETILENE	EPA 5030 C 2003 + EPA 8260 C 2006	µg/l
ESACLOROBUTADIENE	EPA 5030 C 2003 + EPA 8260 C 2006	µg/l
COMPOSTI ALIFATICI CLORURATI CANCEROGENI TOTALI	EPA 5030 C 2003 + EPA 8260 C 2006	µg/l
COMPOSTI ALIFATICI CLORURATI NON CANCEROGENI		
1,1-DICLOROETANO	EPA 5030 C 2003 + EPA 8260 C 2006	µg/l
1,2-DICLOROETILENE	EPA 5030 C 2003 + EPA 8260 C 2006	µg/l
1,2-DICLOROPROPANO	EPA 5030 C 2003 + EPA 8260 C 2006	µg/l
1,1,2-TRICLOROETANO	EPA 5030 C 2003 + EPA 8260 C 2006	µg/l
1,2,3-TRICLOROPROPANO	EPA 5030 C 2003 + EPA 8260 C 2006	µg/l
1,1,2,2-TETRACLOROETANO	EPA 5030 C 2003 + EPA 8260 C 2006	µg/l
COMPOSTI ALIFATICI ALOGENATI CANCEROGENI		
BROMOFORMIO	EPA 5030 C 2003 + EPA 8260 C 2006	µg/l
1,2-DIBROMOETANO	EPA 5030 C 2003 + EPA 8260 C 2006	µg/l
DIBROMOCLOROMETANO	EPA 5030 C 2003 + EPA 8260 C 2006	µg/l
BROMODICLOROMETANO	EPA 5030 C 2003 + EPA 8260 C 2006	µg/l
PCB	EPA 3510 C 1996 + EPA 8082 A 2007	µg/l
FENOLI VOLATILI		
2-CLOROFENOLO	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270 D 2007	µg/l
2,4-DICLOROFENOLO	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270 D 2007	µg/l
2,4,5-TRICLOROFENOLO	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270 D 2007	µg/l
2,4,6-TRICLOROFENOLO	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270 D 2007	µg/l
PENTAFLUOROFENOLO	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270 D 2007	µg/l
IDROCARBURI TOTALI (come n-esano)		
IDROCARBURI TOTALI (come n-esano)	EPA 5021A 2003 + EPA 3510 C 1996 + EPA 8015 D 2003	µg/l
MERCAPTANI	MP 1410 rev 0 2005	mg/l (come S)
METILNAFTALENI		
1-METILNAFTALENE	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270 D 2007	µg/l
2-METILNAFTALENE	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270 D 2007	µg/l
IDROCARBURI < C12	EPA 5021 A 2003 + EPA 8015 D 2003	µg/l
IDROCARBURI > C12	UNI EN ISO 9377-2:2002	µg/l

 eni S.p.A. Distretto Meridionale	Data Marzo 2015	<p align="center"> “Pozzo esplorativo “Pergola 1” Monitoraggio acque sotterranee e superficiali nel territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo e addendum allo studio geologico comprensivo dell’analisi dei suoli e delle rocce </p> <p align="center"> Concessione Val D’Agri Comune di Marsico Nuovo (PZ) </p>	Pagina 14
---	-----------------------	---	-----------

3 SINTESI DEI RISULTATI DEI MONITORAGGI ACQUE

Nel presente capitolo vengono sintetizzati i risultati delle attività di monitoraggio eseguite.

3.1 SINTESI DEI PARAMETRI CHIMICO FISICI AL CAMPIONAMENTO ACQUE

Durante le operazioni di prelievo dei campioni di acque sotterranee e superficiali, nonché delle sorgenti, sono stati rilevati i principali parametri chimico-fisici mediante l'utilizzo di una sonda multiparametrica.

In Tabella 3-1: , Tabella 3-2 e Tabella 3-3, si riportano i valori registrati prima del campionamento rispettivamente nelle acque sotterranee, nelle acque superficiali e nelle sorgenti (incluso il fontanile).

Tabella 3-1: Parametri chimico-fisici rilevati durante il campionamento delle acque sotterranee							
Identificazione punto	Soggiacenza da t.p. (m)	Temperatura (°C)	pH	Cond. Elettrica specifica (µS/cm)	Ossigeno disciolto (mg/l)	Potenziale red-ox (mV)	Caratt. macroscopiche
PZA	1.51	12.29	8.81	691	2.88	-53.8	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Colore limpido ➤ Assenza di odori

Tabella 3-2: Parametri chimico-fisici rilevati durante il campionamento delle acque superficiali							
Identificazione punto	Soggiacenza da t.p. (m)	Temperatura (°C)	pH	Cond. Elettrica specifica (µS/cm)	Ossigeno disciolto (mg/l)	Potenziale red-ox (mV)	Caratt. macroscopiche
AS1	-	9.39	9.38	615	3.65	123.6	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Colore limpido ➤ Assenza di odori
AS2	-	7.84	8.57	472	3.36	12.7	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Colore limpido ➤ Assenza di odori
AS3	-	8.55	8.57	396	2.0	111.7	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Colore limpido ➤ Assenza di odori

Tabella 3-3: Parametri chimico-fisici rilevati durante il campionamento delle sorgenti e del fontanile							
Identificazione punto	Soggiacenza da t.p. (m)	Temperatura (°C)	pH	Cond. Elettrica specifica (µS/cm)	Ossigeno disciolto (mg/l)	Potenziale red-ox (mV)	Caratt. macroscopiche
Sorgente Cuio	-	9.22	9.03	222	5.34	122.8	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Colore limpido ➤ Assenza di odori


 eni S.p.A. Distretto Meridionale	Data Marzo 2015	<p align="center"> “Pozzo esplorativo “Pergola 1” Monitoraggio acque sotterranee e superficiali nel territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo e addendum allo studio geologico comprensivo dell’analisi dei suoli e delle rocce </p> <p align="center"> Concessione Val D’Agri Comune di Marsico Nuovo (PZ) </p>	Pagina 15
---	-----------------------	---	-----------

Tabella 3-3: Parametri chimico-fisici rilevati durante il campionamento delle sorgenti e del fontanile							
Sorgente Occhio	-	10.51	8.4	484	4.69	177	➤ Colore limpido ➤ Assenza di odori
Fontanile	-	10.5	8.4	587	4.34	78.4	➤ Colore limpido ➤ Assenza di odori


Dall’analisi dei parametri chimico fisici rilevati nelle acque prima del campionamento, si osserva quanto segue:

- Per quanto riguarda la temperatura si osservano valori più elevati nelle acque del piezometro PzA (circa 12 °C) e nelle sorgenti (circa 10°C), mentre valori più bassi si rilevano nelle acque superficiali (compresi tra 7,8 e 9,3 °C);
- Per quanto riguarda il pH si osservano valori compresi tra 8,4 e 9,4 (valore più elevato rilevato in As1);
- Per quanto riguarda la conducibilità si osservano valori generalmente compresi tra circa 400 e circa 700 mV, (il valore più elevato si rileva nel PzA); un valore leggermente più basso si osserva nella sorgente Cuio (pari a circa 220 mV);
- Per quanto riguarda l’ossigeno si osservano, nelle acque superficiali valori compresi tra circa 2 e 3.6 mg/L, nelle acque delle sorgenti si rilevano valori leggermente più elevati compresi tra 4.3 e 5.3 mg/L, mentre nelle acque sotterranee del PzA un valore intermedio pari a circa 3 mg/L;
- Per quanto riguarda il redox si osservano valori generalmente positivi compresi tra circa 80 e circa 120 mV nelle acque superficiali e nelle sorgenti (il valore più elevato si rileva nella sorgente Occhio); nelle acque sotterranee del PzA si rileva invece un valore negativo pari a circa -54mV.

3.2 SINTESI DEI RISULTATI DEL MONITORAGGIO ACQUE

I risultati dei monitoraggi delle acque sono stati confrontati, ove presenti, con i limiti per le acque sotterranee previsti dal D.Lgs 152/06 (Tabella 2 dell’Allegato 5 al Titolo V). I risultati evidenziano quanto segue:

- In tutti i campioni si registrano concentrazioni assenti od inferiori ai limiti di rilevabilità analitica per le seguenti sostanze:
 - Idrocarburi C<12;
 - MetilNaftaleni;
 - Fenoli volatili;
 - Composti alifatici alogenati cancerogeni;
 - Composti alifatici Clorurati cancerogeni e non;
 - Composti aromatici policiclici;
 - Composto organici aromatici;
 - Metalli: argento, arsenico, berillio, cadmio, cobalto, cromo (esavalente e totale), mercurio, nichel, piombo, rame, selenio, tallio, vanadio;
- Per alcune metalli come alluminio, antimonio, zinco e per gli Idrocarburi totali (in PzA e sorgente Occhio), in alcuni punti di monitoraggio si rilevano basse concentrazioni di tali sostanze e

 eni S.p.A. Distretto Meridionale	Data Marzo 2015	<p align="center"> “Pozzo esplorativo “Pergola 1” Monitoraggio acque sotterranee e superficiali nel territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo e addendum allo studio geologico comprensivo dell’analisi dei suoli e delle rocce </p> <p align="center"> Concessione Val D’Agri Comune di Marsico Nuovo (PZ) </p>	Pagina 16
---	-----------------------	---	-----------

comunque sempre inferiori alle CSC, all'incirca di un ordine di grandezza; nei restanti punti le concentrazioni sono invece inferiori ai limiti di rilevabilità analitica.

- Confrontando i risultati con i limiti per le acque sotterranee (CSC del D.Lgs 152/06), si registrano soltanto due superamenti nel piezometro PzA per le seguenti sostanze:
 - Ferro si rileva una concentrazione pari a circa 900 µg/L (CSC pari a 200 µg/L);
 - Manganese si rileva una concentrazione pari a circa 313 µg/L (CSC pari a 200 µg/L);

In Appendice 1 si riporta la tabella riassuntiva dei risultati analitici delle sorgenti.

Le concentrazioni dei principali composti rilevati nelle acque sono stati inoltre rappresentate graficamente per effettuare un confronto tra i valori rilevati nelle acque superficiali, nelle acque sotterranee e nelle acque delle sorgenti.

Nelle Figure seguenti si riportano i grafici (istogrammi) relativi alla distribuzione delle concentrazioni dei principali elementi analizzati e rilevati nelle acque delle sorgenti, ed in particolare:

- Distribuzione del redox e ossigeno disciolto;
- Anioni: bicarbonati, solfati, cloruri;
- Cationi: calcio, sodio, magnesio, potassio;
- Metalli: ferro, manganese, alluminio, bario, boro;
- Nitrati;
- Idrocarburi totali;
- Idrocarburi C_{>>12}.

Distribuzione del redox e ossigeno disciolto:

Nella seguente Figura 3-1 si riporta il grafico relativo alla distribuzione del rapporto tra redox e ossigeno disciolto determinati in laboratorio.

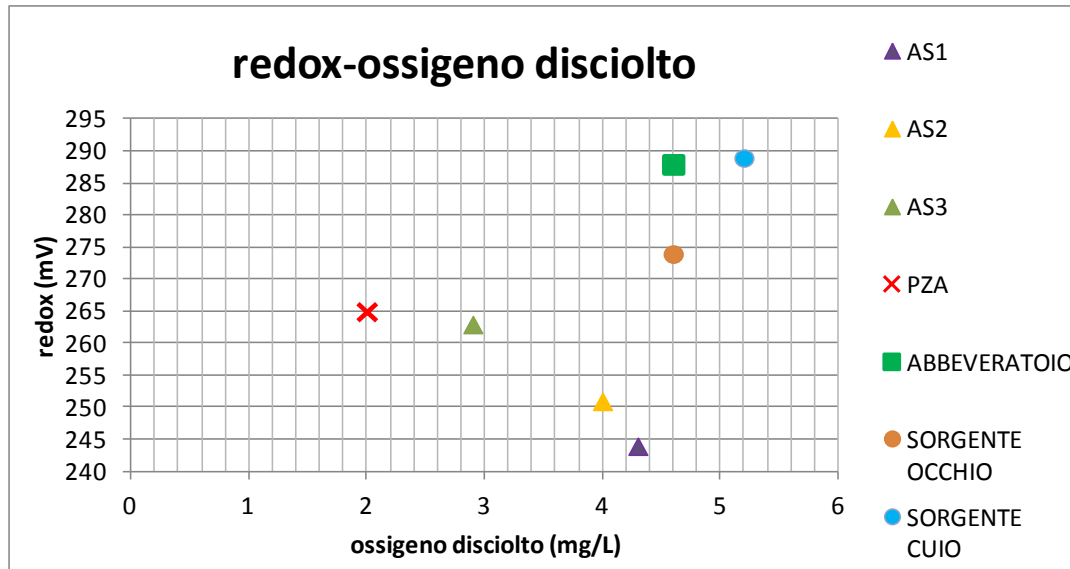


Figura 3-1 – distribuzione redox e ossigeno disciolto nelle acque

In generale si osservano valori più elevati di ossigeno e redox nelle acque delle sorgenti e nell’abbeveratoio. Nelle acque superficiali e soprattutto nelle acque sotterranee (PzA) si rilevano invece valori leggermente più bassi rispetto alle sorgenti.

Distribuzione dei composti principali anioni:

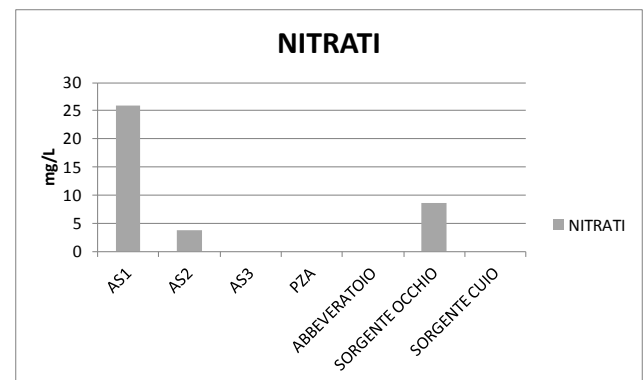
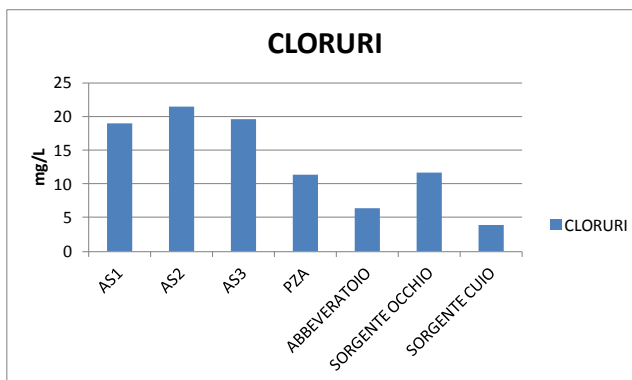
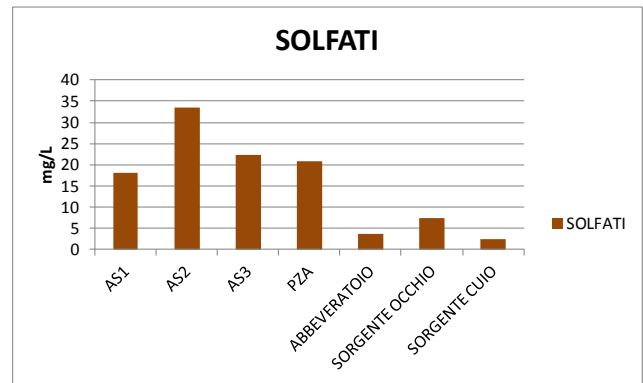
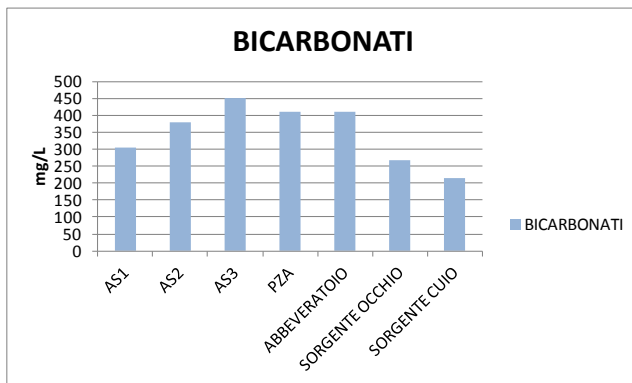



Figura 3-2: concentrazione degli anioni principali

 eni S.p.A. Distretto Meridionale	Data Marzo 2015	<p align="center"> “Pozzo esplorativo “Pergola 1” Monitoraggio acque sotterranee e superficiali nel territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo e addendum allo studio geologico comprensivo dell’analisi dei suoli e delle rocce </p> <p align="center"> Concessione Val D’Agri Comune di Marsico Nuovo (PZ) </p>	Pagina 18
---	-----------------------	---	-----------

Dai grafici riportati in Figura 3-2 si osserva quanto segue:

- il contenuto di bicarbonati risulta molto simile in tutti i punti di monitoraggio delle acque e compreso tra circa 200 e 450 mg/L;
- Per quanto riguarda i solfati e cloruri, nelle acque superficiali si rilevano valori leggermente più elevati rispetto alle sorgenti ed alle acque sotterranee;
- Per quanto riguarda i nitrati si rilevano solo nelle acque superficiali (As1 e As2) ed in misura minore nella sorgente Occhio; nei restanti punti, nell’abbeveratoio e nella sorgente Cuio i nitrati sono assenti.

Distribuzione dei principali cationi:

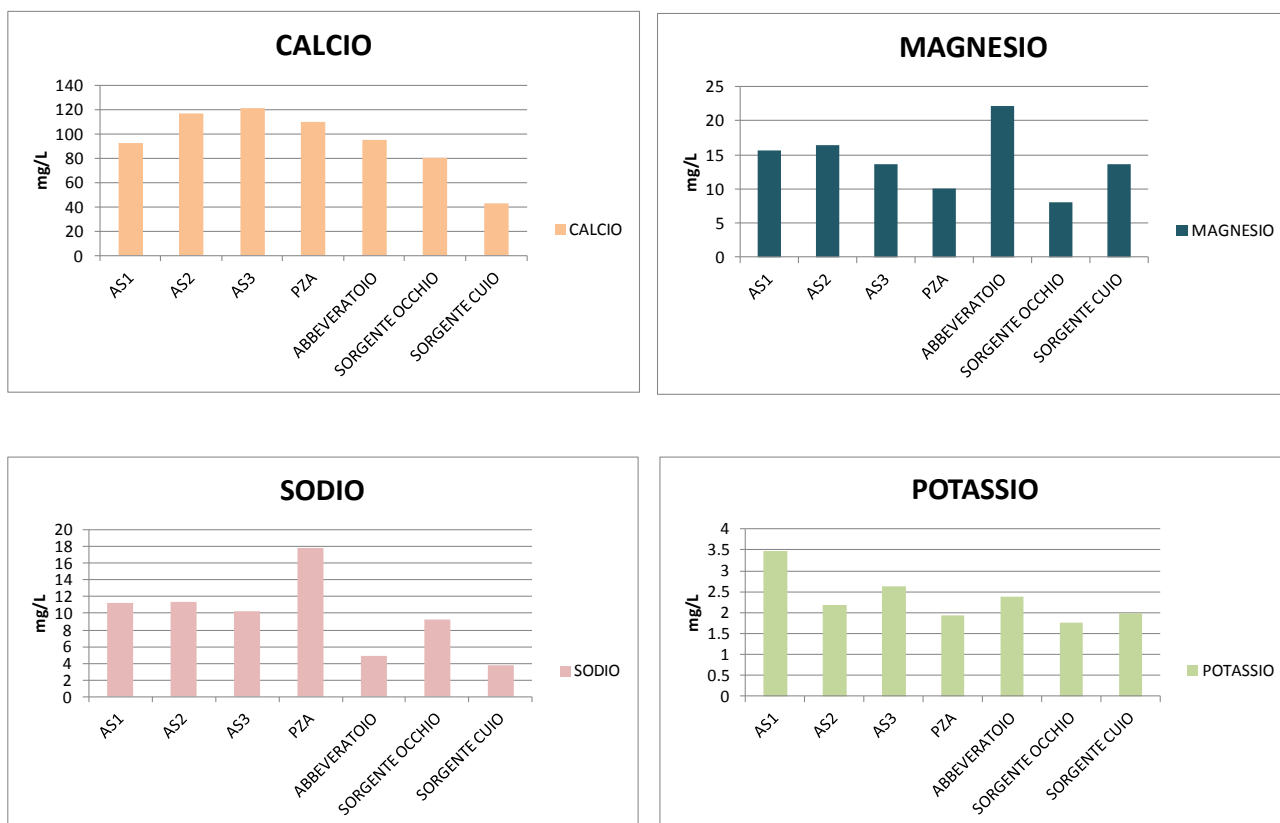



Figura 3-3: concentrazione dei cationi principali

Dai grafici riportati in Figura 3-3 si osserva quanto segue:

- Per quanto riguarda il contenuto di calcio si rileva una composizione delle acque molto simile, generalmente compresa tra circa 80 e 120 mg/L; valori più bassi si osservano solo nella sorgente Cuio (circa 40 mg/L);
- Per quanto riguarda il magnesio si rilevano tenori simili in quasi tutti i punti, con valori compresi tra circa 10 e 15 mg/L; un valore leggermente più elevato si rileva nell’abbeveratoio (pari a circa 22 mg/L);

 eni S.p.A. Distretto Meridionale	Data Marzo 2015	<p align="center"> “Pozzo esplorativo “Pergola 1” Monitoraggio acque sotterranee e superficiali nel territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo e addendum allo studio geologico comprensivo dell’analisi dei suoli e delle rocce </p> <p align="center"> Concessione Val D’Agri Comune di Marsico Nuovo (PZ) </p>	Pagina 19
---	-----------------------	---	-----------

- Per quanto riguarda il potassio si rileva una concentrazione molto simile in tutti i punti, compresa tra circa 2 e 2,5 mg/L; un valore leggermente più elevato si rileva in As1 (3,5 mg/L);
- Per quanto riguarda il sodio, il valore più elevato si rileva nelle acque sotterranee (PzA) con una concentrazione pari circa 18 mg/L; i valori più bassi, compresi tra circa 4 e 8 mg/L si rilevano nelle sorgenti, mentre nelle acque superficiali si rilevano valori intermedi compresi tra 10 e 11 mg/L;

Distribuzione dei principali metalli:

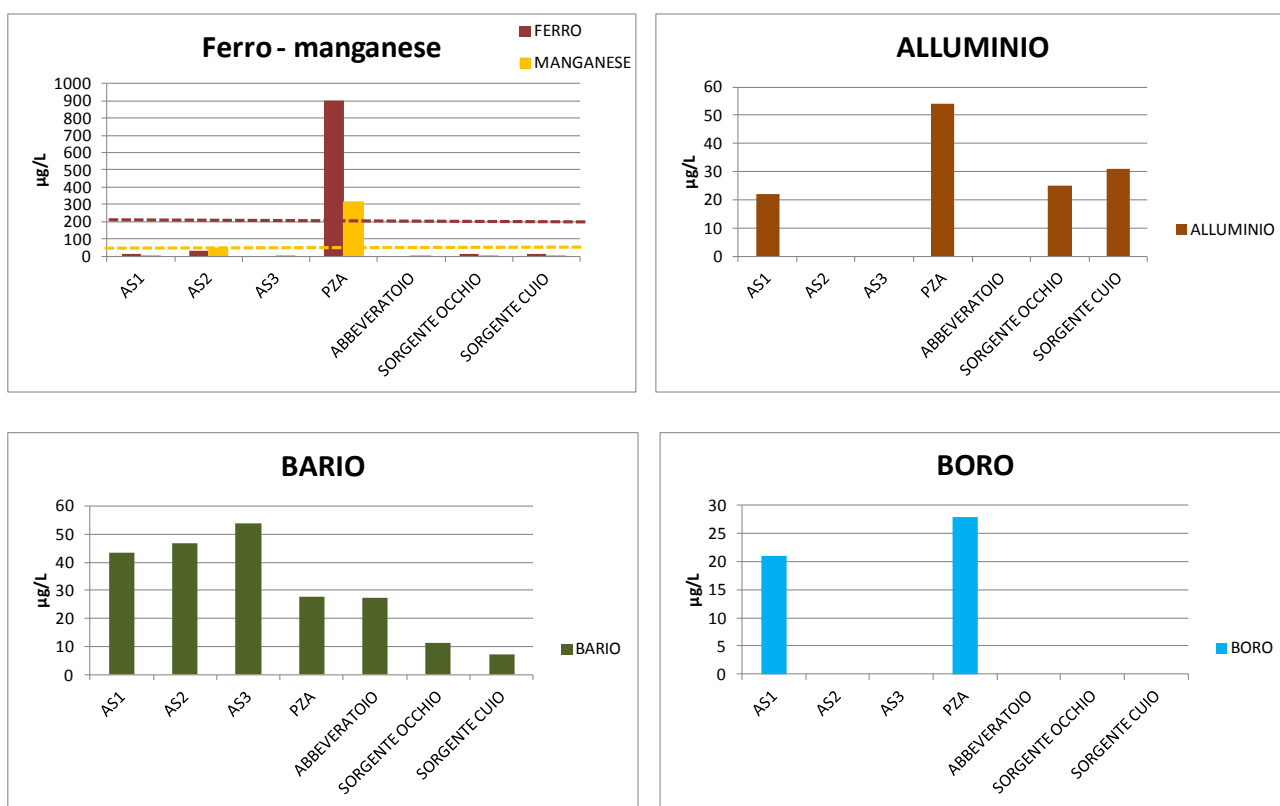



Figura 3-4: concentrazione dei metalli

Dai grafici riportati in Figura 3-4 si osserva quanto segue:

- nelle acque sotterranee del PzA si rileva un maggior contenuto di Ferro (circa 900 µg/L), manganese (circa 300 µg/L), alluminio (circa 50 µg/L); negli altri punti si rilevano concentrazioni molto basse o assenti; l'alluminio si rileva con valori più bassi (compresi tra 20 e 30 µg/L) rispetto al PzA, anche nelle due sorgenti e nelle acque superficiali del punto As1;
- Per quanto riguarda il Boro si rileva solo nel PzA (circa 28 µg/L) e nell'As1 (circa 20 µg/L) con concentrazioni simili, nei restanti punti di monitoraggio acque e nelle sorgenti è assente;
- Per quanto riguarda il Bario si osservano concentrazioni leggermente più elevate nelle acque superficiali (valori compresi tra circa 40 e 50 µg/L), mentre i valori più bassi si rilevano nelle sorgenti (max 10 µg/L);

 eni S.p.A. Distretto Meridionale	Data Marzo 2015	<p align="center"> “Pozzo esplorativo “Pergola 1” Monitoraggio acque sotterranee e superficiali nel territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo e addendum allo studio geologico comprensivo dell’analisi dei suoli e delle rocce </p> <p align="center"> Concessione Val D’Agri Comune di Marsico Nuovo (PZ) </p>	Pagina 20
---	-----------------------	---	-----------

La presenza di Ferro e Manganese nelle acque del PzA è probabilmente legata all’esistenza di acqua a contatto con rocce ricche in argille (scisti calcarei) in un ambiente riducente (redox negativo).

Distribuzione degli idrocarburi

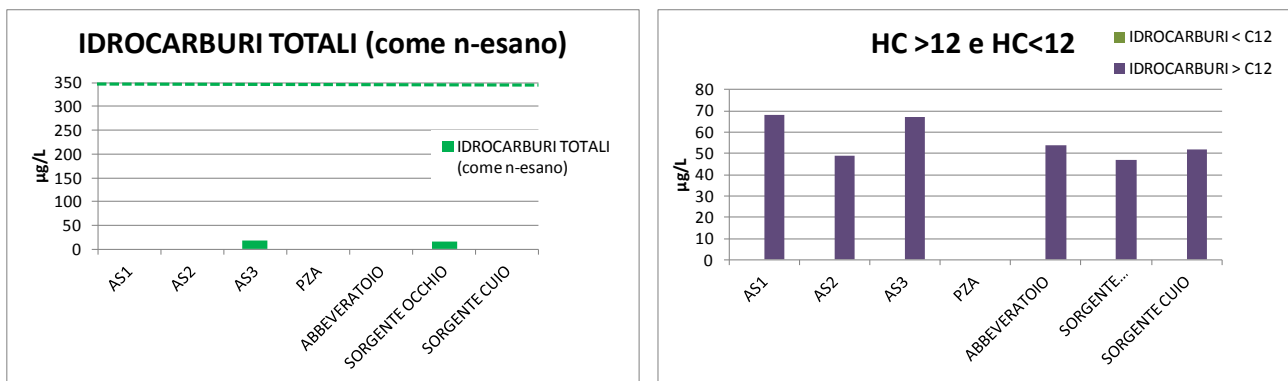



Figura 3-5: concentrazione degli idrocarburi

Dai grafici riportati in Figura 3-5 si osserva quanto segue:

- In generale gli Idrocarburi totali (come n-esano) sono assenti in quasi tutti i punti ad eccezione del punto di monitoraggio acque superficiali As3 (pari a 19 mg/L) e della sorgente Occhio (pari a 17 mg/L): i valori risultano di un ordine di grandezza più bassi del valore delle CSC di legge;
- Per quanto riguarda gli idrocarburi leggeri C<12 sono assenti in tutti i punti;
- Si rilevano invece concentrazioni basse di Idrocarburi C>12 (con valori compresi tra circa 50 e 70 mg/L) in quasi tutti i punti ad eccezione del piezometro PzA (inferiore al limite di rilevabilità analitica).

 eni S.p.A. Distretto Meridionale	Data Marzo 2015	<p align="center"> “Pozzo esplorativo “Pergola 1” Monitoraggio acque sotterranee e superficiali nel territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo e addendum allo studio geologico comprensivo dell’analisi dei suoli e delle rocce </p> <p align="center"> Concessione Val D’Agri Comune di Marsico Nuovo (PZ) </p>	Pagina 21
---	-----------------------	---	-----------

4 ADDENDUM ALLO STUDIO GEOLOGICO COMPRENSIVO DELL’ANALISI DEI SUOLI E DELLE ROCCE

4.1 INTRODUZIONE

Nel corso delle attività di perforazione del piezometro PzA, eni SpA ha provveduto a fare eseguire il prelievo dei campioni di roccia per effettuare le analisi mineralogiche e determinare la litologia dei campioni analizzati. La composizione mineralogica e chimica dei campioni di rocce prelevati durante il sondaggio piezometrico è valutata nello studio eni riportato in Appendice 7.

I campioni sono stati prelevati nel corso della perforazione a partire da circa 15 m sino a circa 39 m da pc..

Da un punto di vista mineralogico i campioni prelevati durante sondaggio piezometrico, se confrontati con le rocce di affioramento caratterizzate in precedenza (Appendice 6), risultano essere più argillosi e meno ricchi in componente carbonatica, in accordo al fatto che possano essere rappresentativi della sola formazione degli scisti silicei.

I campioni prelevati in occasione del sondaggio PzA e i campioni prelevati dalle rocce in affioramento sono stati plottati in un diagramma triangolare riportante le argille totali, i silicati non argillosi (nel caso quarzo+plagioclasio) ed i carbonati totali (in modo da poter rappresentare le differenti caratteristiche mineralogiche degli stessi).

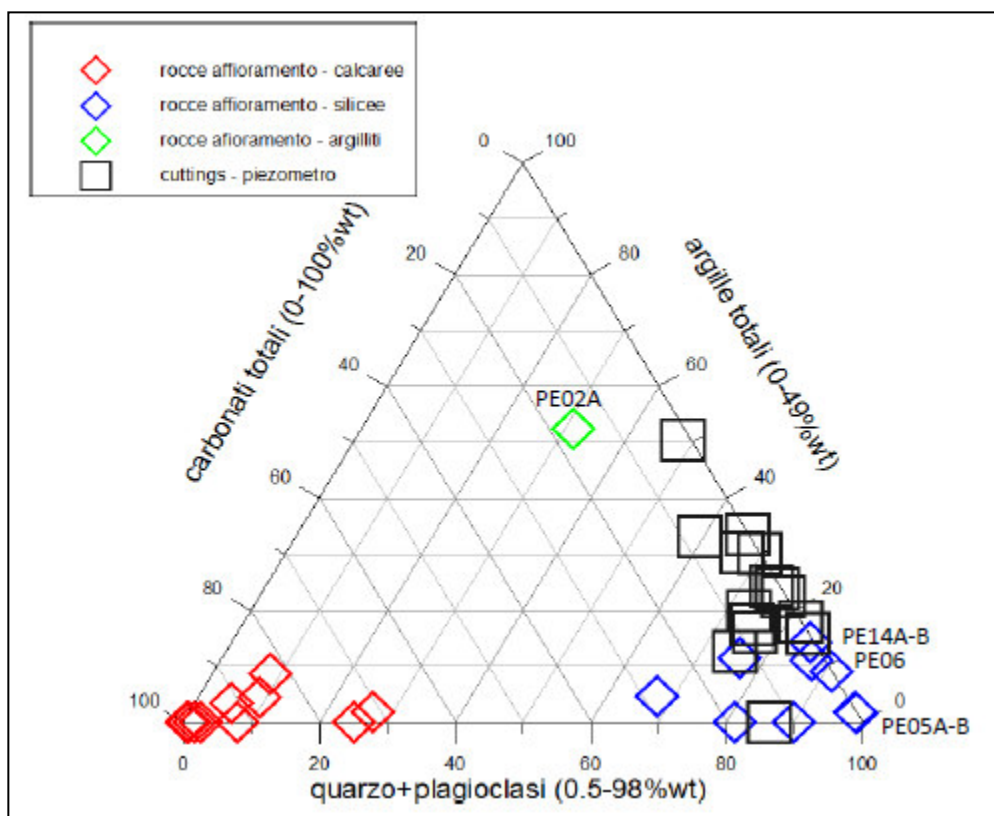


Figura 4-1- Confronto mineralogico tra rocce affioranti e campioni da sondaggio PzA.



Si osserva che i cuttings da sondaggio piezometrico, dal punto di vista mineralogico, sono principalmente compresi tra i campioni di affioramento PE05, PE06 e PE14, in cui elevato è il contenuto di quarzo e plagioclasio, ed il campione PE02A in cui prevalente è la frazione argillosa.

Tali campioni ricadono nell’area mappata nello studio idrogeologico come appartenente agli scisti silicei e risultano compatibili a tale formazione anche dal punto di vista mineralogico.

Inoltre, confrontando l’andamento degli elementi in tracce, esiste un buon accordo tra rocce in affioramento e quelle campionate nel sondaggio PzA (Figura 4-2).

In particolare è possibile osservare, sia per i campioni di roccia in affioramento che per i campioni di roccia da sondaggio, che le argilliti sono più ricche in V, Cr, Ni, Zn, Rb, Zr, Ba, La e Ce, mentre le rocce silicee sono mediamente più ricche in Mn.

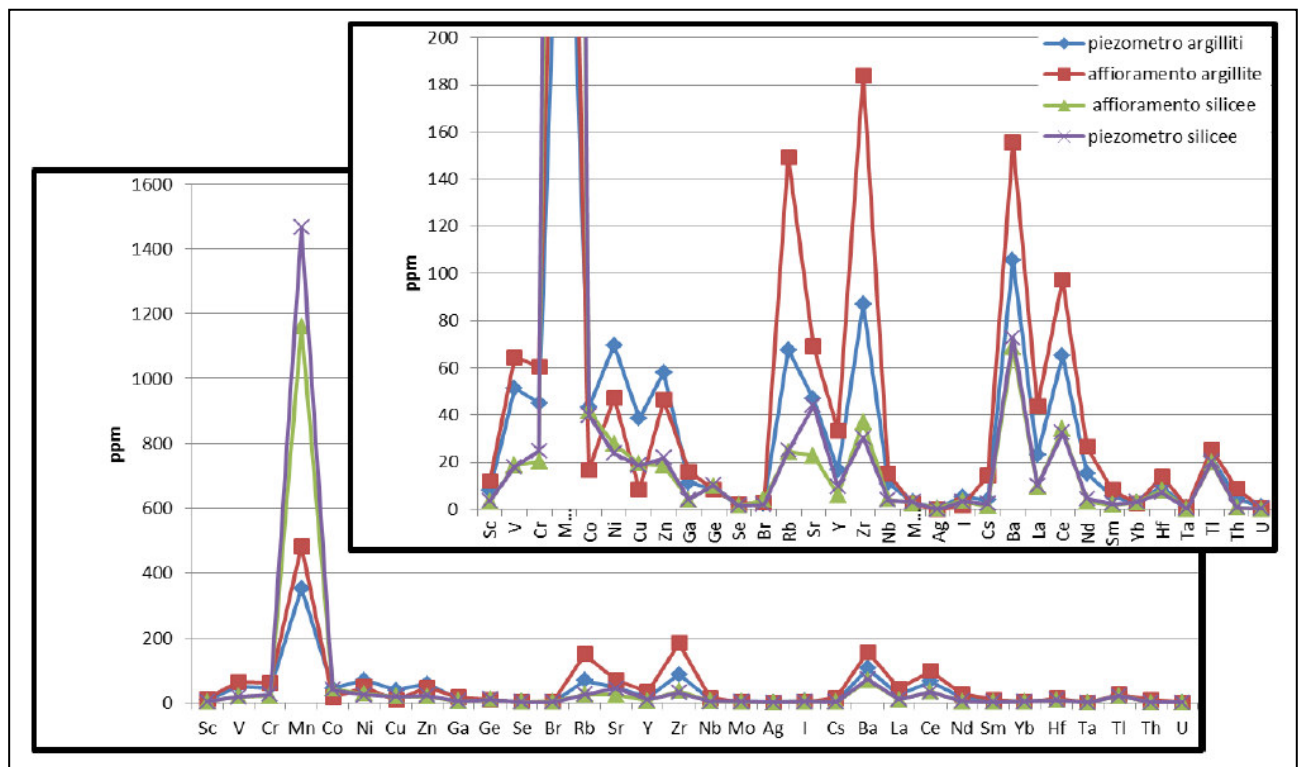


Figura 4-2 - Distribuzione media degli elementi in tracce nei campioni prelevati dalle rocce in affioramento e dal sondaggio PzA.

Dall’analisi mineralogica dei campioni di roccia (risultati riportati in Appendice 7) prelevati dal piezometro PzA, considerando i caratteri macroscopici della litologia, è stato possibile identificare come il tratto di successione analizzato sia riferibile alla Formazione degli Scisti Silicei, ovvero da detrito apparentemente costituito dallo smantellamento di tale formazione. L’aspetto detritico che emerge dall’analisi litologica potrebbe anche essere legato all’azione meccanica del carotiere che ha influenzato l’aspetto della carota.

Di seguito (Tabella 4-1) si riportano gli esiti dell’analisi litologica eseguita da eni.



 eni S.p.A. Distretto Meridionale	Data Marzo 2015	<p align="center"> “Pozzo esplorativo “Pergola 1” Monitoraggio acque sotterranee e superficiali nel territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo e addendum allo studio geologico comprensivo dell’analisi dei suoli e delle rocce </p> <p align="center"> Concessione Val D’Agri Comune di Marsico Nuovo (PZ) </p>	Pagina 23
---	-----------------------	---	-----------

Tabella 4-1: risultati dell’analisi mineralogica dei campioni prelevati nel PzA	
Profondità (m da p.c.)	Descrizione campione
15.4	Frammenti di: Argilliti rossastre, Argilliti grigio verdi silicifere. Raro Calcare grigio-nocciola silicizzato (no reazione HCl). Selce di colore ambrato.
16.3	Frammenti di: Calcarea (? in alternativa radiolariti) beige, silicizzato (no reazione HCl) con vene di selce ambrata, con patine di alterazione giallastra Argilliti da grigio chiaro verdastro, con occasionali lamine rossastre, silicifere.
19.4	Calcarea argilloso (? in alternativa radiolariti) beige, silicizzato (no reazione HCl) con plaghe di selce ambrata, con patine di alterazione giallastra.
20.8	Frammenti di: Argilliti grigie passanti a giallo verdastre per probabile alterazione. Presenza di argilliti rossastre.
22.5	Frammenti di: argilliti silicifere rossastre i/p verdastrie o varicolori; presenza di argilliti giallastre (alterazione?).
23.5	Frammenti di: argilliti rossastre, argilliti silicifere da rossastre a verdastre/varicolori; selce da rossastra a giallastro ambrata e Calcarea grigio ricristallizzato (Hcl positivo)
24.7	Frammenti di Argilliti silicifere grigio-verdastre, con patine di alterazione da rossastre a giallastre
26.4	Argilliti silicifere rossastre i/p verdastre; calcarea silicizzato grigio nocciola (HCl negativo)
27.5	Frammenti di Argillite rosso-mattone Argilliti silicifere da rossastro-violacee a grigio chiaro verdastre. Selce da ialina a debolmente rossastra; parine di alterazione
28.3	Frammenti di: argilliti silicifere passanti a selce prevalentemente grigio chiara-verdastre, in parte riossastre.
29.7	Frammenti di Selce varicolore (ambrata, ialina, rossastra; Argilliti silicifere – radiolariti da grigio verdi a verdastre.
30.1	Frammenti di Argilliti silicifere – radiolariti fa grigio verdi a verdastre, più raramente rossastre; Selce da ialino/ambrata a rossastra. 1 fr di Calcarea silicizzato nocciola
31.4	Frammenti di Argilliti silicifere – radiolariti e Selce da ialino/rosata a verdastra.
36.5	Frammenti di Argilliti silicifere – radiolariti e Selce da ialino/rosata a prevalentemente verdastra.
39.2	Frammenti di Argilliti silicifere – radiolariti e Selce da ialino/rosata a prevalentemente verdastra.

 eni S.p.A. Distretto Meridionale	Data Marzo 2015	“Pozzo esplorativo “Pergola 1” Monitoraggio acque sotterranee e superficiali nel territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo e addendum allo studio geologico comprensivo dell’analisi dei suoli e delle rocce Concessione Val D’Agri Comune di Marsico Nuovo (PZ)	Pagina 24
--	--------------------	--	-----------

I risultati dell’analisi svolta sono stati confrontati con una successione tipica della F.ne degli Scisti Silicei (Serie di M.te Volturino – U:S: Lagonegro 1) di seguito riportata (Figura 2-1) . E’ stato osservato come la parte superiore della successione tipo composta principalmente da Diaspri, trovi una buona corrispondenza con la parte finale della carota analizzata del PzA.

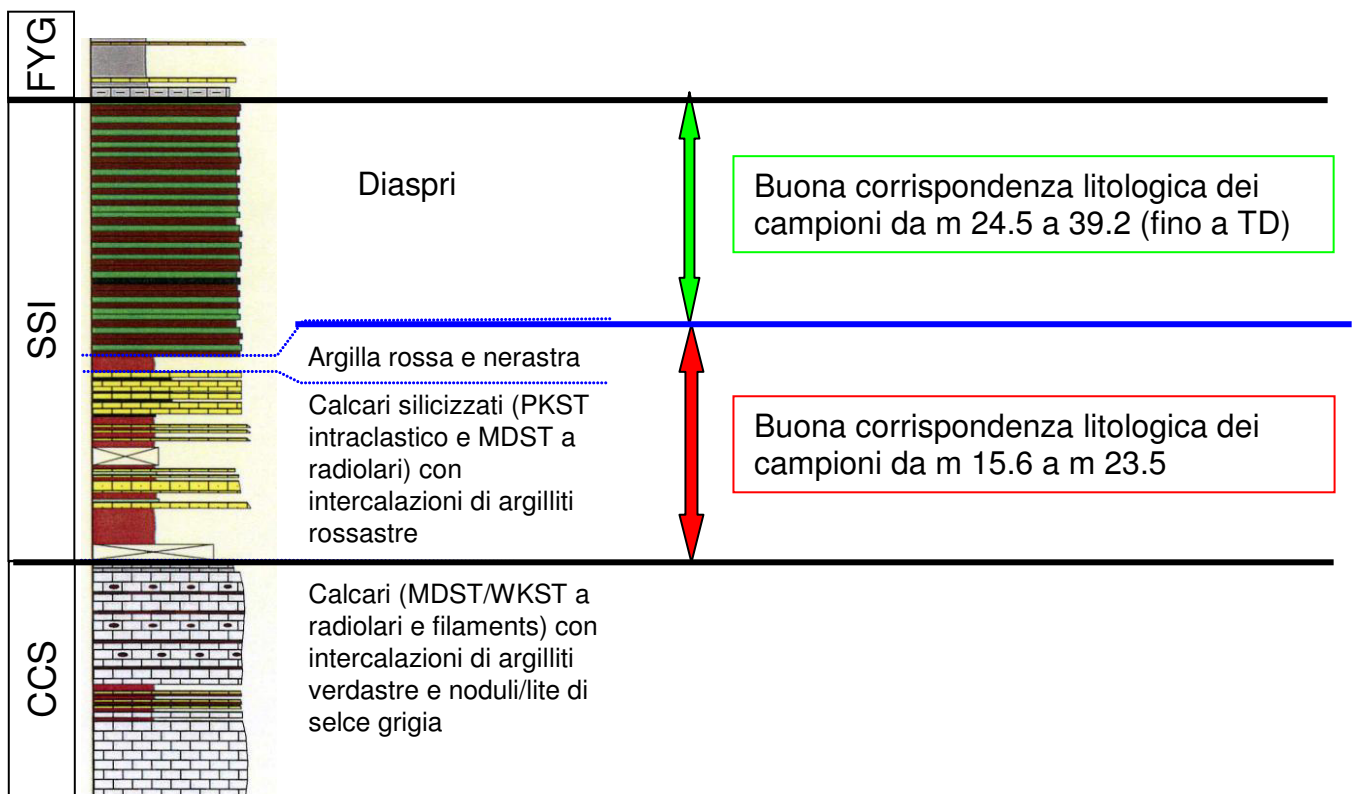


Figura 4-3: successione tipica della Formazione degli Scisti Silicei


Dal punto di vista litologico la carota sembra riflettere l’organizzazione della successione degli Scisti Silicei, ma con polarità inversa.

Sulla base di questa possibile interpretazione, la presenza in corrispondenza del piezometro PzA di una successione degli Scisti silicei con polarità inversa, potrebbe essere attribuibile al fianco rovesciato di una piega, alla base della quale sembra plausibile ipotizzare un contatto tettonico.

L’inizio delle attività relative alla realizzazione della piazzola del pozzo Pergola1 ed il relativo ampliamento delle strade per l’accesso allo stesso hanno permesso di mettere alla luce nuovi affioramenti di roccia.

In particolare lungo la strada di accesso al pozzo Pergola 1 alla quota di circa 925 m s.l.m. e stato rinvenuto un affioramento roccioso esteso afferibile alla formazione degli Scisti Silicei con strati immergenti circa a Sud ed inclinazione degli stessi di 35° (160/35).

Pertanto sulla base dei dati litologici ricavati dal log stratigrafico del piezometro PzA e dei nuovi affioramenti rocciosi, è stato effettuato un aggiornamento della carta geologica interpretativa e della sezione A-A’

 eni S.p.A. Distretto Meridionale	Data Marzo 2015	<p align="center"> “Pozzo esplorativo “Pergola 1” Monitoraggio acque sotterranee e superficiali nel territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo e addendum allo studio geologico comprensivo dell’analisi dei suoli e delle rocce </p> <p align="center"> Concessione Val D’Agri Comune di Marsico Nuovo (PZ) </p>	Pagina 25
---	-----------------------	--	-----------

riportata nello “Studio geologico, idrogeologico e idrochimico di dettaglio del territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo” (Doc. SIME_AMB_06_92, del settembre 2014).

In Tavola 2 e Tavola 3 allegate al presente documento si riportano rispettivamente, la carta geologica interpretativa dell’area e le sezioni geologiche, revisionate sulla base delle informazioni desunte dalla interpretazione delle analisi mineralogiche.

I nuovi dati giacitureli rilevati hanno permesso di modificare la sezione geologica indicando una pendenza degli strati maggiore rispetto a quanto ipotizzato precedentemente sulla base di affioramenti meno evidenti rispetto ai tagli stradali realizzati successivamente.

La successione degli Scisti Silicei, rilevati lungo la verticale del piezometro PzA con polarità inversa, è interpretata in sezione sulla base di una uncinatura degli strati condizionata dalle forze di trazione lungo la faglia ubicata nel vallone Quagliariello.

4.2 MONITORAGGIO SUOLI E ROCCE


Nell’ambito dell’approfondimento dello studio geologico e idrogeologico si è provveduto a prelevare ed analizzare n. 20 campioni di top-soil (TS01÷TS20) e n. 16 campioni di roccia (PE01÷PE16) al fine di valutare la composizione naturale dei terreni e delle rocce nell’intorno dell’area che ospiterà il pozzo Pergola 1. Inoltre, sono stati prelevati campioni di roccia nel corso delle attività di perforazione del piezometro PzA, realizzato in prossimità del pozzo Pergola 1 (cfr. Paragrafo 4.1).

I campioni di top-soil sono stati prelevati tramite una trivella manuale che ha permesso di raccogliere una carota di terreno compresa tra circa 10 e 20 cm di profondità da piano campagna (p.c.), per un totale di circa 1 kg di terreno. I campioni di roccia sono invece stati prelevati tramite martello da geologo direttamente dagli affioramenti rilevati. L’ubicazione dei punti oggetto di campionamento è riportata in Tavola 4. In Tabella 2-1 si riportano le coordinate geografiche di ciascun punto campionato (top-soil e roccia).

I campioni di roccia prelevati nel corso delle attività di perforazione del piezometro PzA sono stati prelevati a partire da circa 15 m sino a circa 39 m da p.c..

Tabella 4-2: Coordinate dei campioni di roccia e suolo prelevati

Campione	Data	Latitudine	Longitudine
PE01	24/06/2014	40° 26' 43,1"	15° 42' 42,88"
PE02	24/06/2014	40° 26' 43,98"	15° 42' 41,89"
PE03	24/06/2014	40° 27' 0,52"	15° 42' 46,97"
PE04	25/06/2014	40° 26' 36,85"	15° 42' 1,59"
PE05	25/06/2014	40° 26' 14,7"	15° 42' 5,03"
PE06	02/07/2014	40° 26' 12,31"	15° 42' 15,62"
PE07	03/07/2014	40° 26' 42,99"	15° 42' 49,04"
PE08	03/07/2014	40° 26' 54,83"	15° 42' 25,74"
PE09	03/07/2014	40° 26' 54,68"	15° 42' 26,13"
PE10	03/07/2014	40° 26' 37,26"	15° 42' 34,89"

 eni S.p.A. Distretto Meridionale	Data Marzo 2015	<p align="center"> “Pozzo esplorativo “Pergola 1” Monitoraggio acque sotterranee e superficiali nel territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo e addendum allo studio geologico comprensivo dell’analisi dei suoli e delle rocce </p> <p align="center"> Concessione Val D’Agri Comune di Marsico Nuovo (PZ) </p>	Pagina 26
---	-----------------------	---	-----------

Campione	Data	Latitudine	Longitudine
PE11	21/07/2014	40° 26' 48,24"	15° 41' 25,65"
PE12	21/07/2014	40° 27' 5,58"	15° 42' 6,68"
PE13	21/07/2014	40° 26' 53,12"	15° 41' 53,73"
PE14	21/07/2014	40° 26' 7,63"	15° 42' 49,99"
PE15	22/07/2014	40° 26' 24,86"	15° 42' 46,99"
PE16	23/07/2014	40° 26' 2,36"	15° 42' 55,62"
TS1	09/07/2014	40° 27' 02,4"	15° 42' 09,4"
TS2	09/07/2014	40° 26' 48,2"	15° 41' 53,5"
TS3	09/07/2014	40° 26' 37,9"	15° 42' 02,4"
TS4	09/07/2014	40° 26' 14,0"	15° 42' 05,8"
TS5	09/07/2014	40° 26' 10,8"	15° 41' 48,8"
TS6	09/07/2014	40° 26' 51,0"	15° 41' 24,0"
TS7	09/07/2014	40° 26' 38,9"	15° 41' 30,2"
TS8	09/07/2014	40° 26' 28,0"	15° 41' 34,7"
TS9	09/07/2014	40° 26' 01,8"	15° 42' 02,2"
TS10	09/07/2014	40° 26' 06,0"	15° 42' 23,5"
TS11	09/07/2014	40° 26' 07,7"	15° 42' 47,0"
TS12	10/07/2014	40° 27' 00,6"	15° 42' 47,3"
TS13	10/07/2014	40° 26' 54,5"	15° 42' 53,1"
TS14	10/07/2014	40° 26' 42,7"	15° 42' 48,9"
TS15	10/07/2014	40° 26' 25,8"	15° 42' 56,8"
TS16	10/07/2014	40° 26' 54,6"	15° 42' 26,3"
TS17	10/07/2014	40° 26' 38,3"	15° 42' 35,6"
TS18	10/07/2014	40° 26' 29,7"	15° 42' 40,1"
TS19	10/07/2014	40° 26' 19,3"	15° 42' 31,7"
TS20	10/07/2014	40° 26' 17,3"	15° 41' 30,1"

I campioni di top-soil sono stati sottoposti ad analisi chimica secondo quanto descritto al paragrafo seguente. In Appendice 3 si riporta la tabella di sintesi dei risultati analitici, mentre i certificati analitici sono riportati in Appendice 4.

I campioni di roccia prelevati nell’intorno dell’area che ospiterà il pozzo Pergola 1 e i campioni di roccia prelevati nel corso delle attività di perforazione del piezometro PzA sono stati oggetto di uno studio mineralogico e chimico da parte di eni. I documenti relativi a tali studi sono riportati in Appendice 5 e in Appendice 6.

4.2.3 CAMPIONI DI TOP SOIL

1.1.3.1 Protocollo analitico campioni top-soil

I campioni di top soil sono stati sottoposti al seguente protocollo analitico.



 eni S.p.A. Distretto Meridionale	Data Marzo 2015	<p align="center"> “Pozzo esplorativo “Pergola 1” Monitoraggio acque sotterranee e superficiali nel territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo e addendum allo studio geologico comprensivo dell’analisi dei suoli e delle rocce </p> <p align="center"> Concessione Val D’Agri Comune di Marsico Nuovo (PZ) </p>	Pagina 27
---	-----------------------	---	-----------

Tabella 4-3: Protocollo analitico.

Analiti	Metodo
FRAZIONE GRANULOMETRICA DA 2 cm A 2 mm	DM 13/09/99 GU N° 248 21/10/99 ALL II PARTE 1
UMIDITA'	DM 13/09/1999 ALL II PARTE 2
ANIONI	
CLORURI	EPA 9056 A 2007
FLUORURI	EPA 9056 A 2007
SOLFATI	EPA 9056 A 2007
CIANURI LIBERI	ISO 17380:2013
CARBONATI	DM 13/09/1999 ALL V PARTE 1
METALLI	
ANTIMONIO	DM 13/09/1999 GU N°248 21/10/1999 MET.XI.1 + EPA 6010 C 2007
ARSENICO	DM 13/09/1999 GU N°248 21/10/1999 MET.XI.1 + EPA 6010 C 2007
BERILLIO	DM 13/09/1999 GU N°248 21/10/1999 MET.XI.1 + EPA 6010 C 2007
CADMIO	DM 13/09/1999 GU N°248 21/10/1999 MET.XI.1 + EPA 6010 C 2007
CALCIO	DM 13/09/1999 GU N°248 21/10/1999 MET.XI.1 + EPA 6010 C 2007
COBALTO	DM 13/09/1999 GU N°248 21/10/1999 MET.XI.1 + EPA 6010 C 2007
CROMO ESAVALENTE	EPA 3060 A 1996 + EPA 7196 A 1992
CROMO TOTALE	DM 13/09/1999 GU N°248 21/10/1999 MET.XI.1 + EPA 6010 C 2007
MERCURIO	DM 13/09/1999 GU N°248 21/10/1999 MET.XI.1 + EPA 6010 C 2007
NICHEL	DM 13/09/1999 GU N°248 21/10/1999 MET.XI.1 + EPA 6010 C 2007
PIOMBO	DM 13/09/1999 GU N°248 21/10/1999 MET.XI.1 + EPA 6010 C 2007
POTASSIO	DM 13/09/1999 GU N°248 21/10/1999 MET.XI.1 + EPA 6010 C 2007
RAME	DM 13/09/1999 GU N°248 21/10/1999 MET.XI.1 + EPA 6010 C 2007
SELENIO	DM 13/09/1999 GU N°248 21/10/1999 MET.XI.1 + EPA 6010 C 2007
STAGNO	DM 13/09/1999 GU N°248 21/10/1999 MET.XI.1 + EPA 6010 C 2007
TALLIO	DM 13/09/1999 GU N°248 21/10/1999 MET.XI.1 + EPA 6010 C 2007
VANADIO	DM 13/09/1999 GU N°248 21/10/1999 MET.XI.1 + EPA 6010 C 2007
SODIO	DM 13/09/1999 GU N°248 21/10/1999 MET.XI.1 + EPA 6010 C 2007
ZINCO	DM 13/09/1999 GU N°248 21/10/1999 MET.XI.1 + EPA 6010 C 2007
COMPOSTI AROMATICI	
BENZENE	EPA 5021 A 2003 + EPA 8260 C 2006
ETILBENZENE	EPA 5021 A 2003 + EPA 8260 C 2006
STIRENE	EPA 5021 A 2003 + EPA 8260 C 2006
TOLUENE	EPA 5021 A 2003 + EPA 8260 C 2006
XILENI	EPA 5021 A 2003 + EPA 8260 C 2006
COMPOSTI AROMATICI TOTALI	EPA 5021 A 2003 + EPA 8260 C 2006
COMPOSTI AROMATICI POLICICLICI	
BENZO (a) ANTRACENE	EPA 3550 C 2007 + EPA 8270 D 2007
BENZO (a) PIRENE	EPA 3550 C 2007 + EPA 8270 D 2007
BENZO (b) FLUORANTENE	EPA 3550 C 2007 + EPA 8270 D 2007
BENZO (k) FLUORANTENE	EPA 3550 C 2007 + EPA 8270 D 2007
BENZO (g,h,i) PERILENE	EPA 3550 C 2007 + EPA 8270 D 2007
CRISENE	EPA 3550 C 2007 + EPA 8270 D 2007
DIBENZO (a,e) PIRENE	EPA 3550 C 2007 + EPA 8270 D 2007
DIBENZO (a, i) PIRENE	EPA 3550 C 2007 + EPA 8270 D 2007

 eni S.p.A. Distretto Meridionale	Data Marzo 2015	<p align="center"> “Pozzo esplorativo “Pergola 1” Monitoraggio acque sotterranee e superficiali nel territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo e addendum allo studio geologico comprensivo dell’analisi dei suoli e delle rocce </p> <p align="center"> Concessione Val D’Agri Comune di Marsico Nuovo (PZ) </p>	Pagina 28
---	-----------------------	--	-----------

Analiti	Metodo
DIBENZO (a,l) PIRENE	EPA 3550 C 2007 + EPA 8270 D 2007
DIBENZO (a,h) PIRENE	EPA 3550 C 2007 + EPA 8270 D 2007
DIBENZO (a,h) ANTRACENE	EPA 3550 C 2007 + EPA 8270 D 2007
INDENO (1,2,3-cd) PIRENE	EPA 3550 C 2007 + EPA 8270 D 2007
PIRENE	EPA 3550 C 2007 + EPA 8270 D 2007
IPA TOTALI	EPA 3550 C 2007 + EPA 8270 D 2007
MERCAPTANI	MP 1410 rev 0 2005
IDROCARBURI <= C12	EPA 5021 A 2003 + EPA 8015 D 2003
IDROCARBURI > C12	ISO 16703:2004

Le analisi sono state effettuate dal laboratorio Chelab di Resana (TV).

1.1.3.2 Sintesi dei risultati analitici dei campioni di top-soil

I risultati analitici dei campioni di top soil sono stati confrontati sia con i limiti per i terreni previsti dal D.Lgs. 152/06, Tabella 1, colonna A (uso verde, residenziale), sia con i limiti della colonna B (uso commerciale ed industriale).

In Appendice 3 si riporta la tabella di sintesi dei risultati analitici, mentre i certificati analitici sono riportati in Appendice 4.

In generale dai risultati non emergono superamenti delle CSC per i composti delle famiglie degli idrocarburi aromatici, policiclici aromatici, idrocarburi (C>>12) e per i mercaptani.

Si rilevano invece superamenti per alcuni parametri, sintetizzati in Tabella 4-4, come di seguito riassunto:

- Si rilevano diffusi superamenti delle CSC dei limiti previsti per la colonna A (verde) per i metalli, ed in particolare per Berillio e Stagno; si rilevano due superamenti del cobalto (valore massimo pari a 28.4 µg/l in TS8) ed un unico superamento in TS15 per lo zinco (pari a 339 µg/l) e per il cadmio (pari a 4.57 µg/l). In generale i valori di concentrazione sono dello stesso ordine di grandezza del limite (col. A).
- Si rileva qualche lieve superamento delle CSC (col, A), anche per i cianuri liberi, con valori di poco superiori al limite, compresi tra circa 1.2 e 1.9 µg/l.

In Tavola 5 si riporta la sintesi della distribuzione dei superamenti rilevati nei campioni di top-soil.

In generale, i superamenti dei metalli (Be, Cd, Co, Sn, Zn) e dei cianuri liberi risultano diffusi in tutta l'area di rilevamento, sia nelle zone a valle (Mass.e Lombardi) che lungo i versanti montuosi dell'area di rilevamento.


 eni S.p.A. Distretto Meridionale	Data Marzo 2015	<p align="center"> “Pozzo esplorativo “Pergola 1” Monitoraggio acque sotterranee e superficiali nel territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo e addendum allo studio geologico comprensivo dell’analisi dei suoli e delle rocce </p> <p align="center"> Concessione Val D’Agri Comune di Marsico Nuovo (PZ) </p>	Pagina 29
---	-----------------------	---	-----------

Tabella 4-4: Sintesi dei superamenti delle CSC rilevati nei campioni di top soil.

Descrizione Campione	CIANURI LIBERI	BERILLIO	CADMIO	COBALTO	STAGNO	ZINCO
Unità di Misura	mg/kg (su s.s.)	mg/kg (su s.s.)	mg/kg (su s.s.)	mg/kg (su s.s.)	mg/kg (su s.s.)	mg/kg (su s.s.)
Lim Dlgs 152/06, tab1, col.A verde, residenziale	1	2	2	20	1	150
Lim Dlgs 152/06, tab1, col.B comm, industriale	100	10	15	250	350	1500
TS1	0.83	1.76	< 0,4	15.9	0.87	84
TS2	1.99	4.12	0.82	19.4	1.83	109
TS3	1.77	3.6	0.59	26	1.85	93
TS4	< 0,8	1.46	< 0,4	19.6	0.84	42.4
TS5	0.92	1.8	< 0,4	19	1.07	70.7
TS6	< 0,8	0.44	< 0,4	6.3	< 0,8	44.6
TS7	0.81	1.36	0.57	8.1	< 0,8	48.3
TS8	1.25	3.38	0.64	28.4	1.42	74.6
TS9	1.22	2.24	< 0,4	17.1	< 0,8	71.4
TS10	< 0,8	1.48	< 0,4	19.2	1.07	84
TS11	< 0,8	0.9	< 0,4	7.7	< 0,8	33.2
TS12	< 0,8	2.94	1.21	14.5	1.67	89
TS13	1.04	2.69	1.26	15.5	0.88	94
TS14	< 0,8	< 0,4	0.43	2.92	< 0,8	12.9
TS15	< 0,8	1.56	4.67	15.1	< 0,8	339
TS16	0.8	1.46	< 0,4	13.2	< 0,8	68.3
TS17	0.9	0.78	0.56	7.5	< 0,8	28.6
TS18	1.36	1.66	1.2	13.6	< 0,8	62.4
TS19	1.3	1.21	< 0,4	11.2	< 0,8	48.8
TS20	1.89	3.57	0.49	17.4	1.82	91

4.2.4 SINTESI DEI RISULTATI ANALITICI DEI CAMPIONI DI ROCCIA AFFIORANTI NELL'AREA

Al fine di avere un quadro dettagliato della mineralogia e composizione chimica ante operam, eni ha svolto uno studio mineralogico e chimico delle rocce affioranti, campionate durante il rilievo geologico. Tale studio ha permesso anche di valutare se la composizione mineralogica e soprattutto la composizione chimica sia degli elementi maggiori che degli elementi in tracce siano connessa con quella riscontrata sui suoli.

In particolare sono stati redatti due documenti da parte di eni il cui testo completo è riportato in Appendice:


- "Studio mineralogico e chimico di rocce affioranti - Val d'Agri - Area pozzo Pergola 1" (Appendice 5)
- "Determinazione di Be e Sn in campioni di rocce provenienti da Val d'Agri" (Appendice 6).

Nei paragrafi seguenti viene riportata una sintesi dei risultati ottenuti.

La tabella seguente riporta una breve descrizione litologica dei campioni di roccia prelevati in affioramento.

Tabella 4-5: Elenco dei campioni di roccia prelevati in affioramento e breve descrizione litologica.

Campione	Descrizione
PE01	Calcere organogeno
PE02	Argilliti rosse alternate a marne verdastre
PE03	Calcirodite massiva

 eni S.p.A. Distretto Meridionale	Data Marzo 2015	<p align="center"> “Pozzo esplorativo “Pergola 1” Monitoraggio acque sotterranee e superficiali nel territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo e addendum allo studio geologico comprensivo dell’analisi dei suoli e delle rocce </p> <p align="center"> Concessione Val D’Agri Comune di Marsico Nuovo (PZ) </p>	Pagina 30
---	-----------------------	---	-----------

Campione	Descrizione
PE04	Calccare grigio fine
PE05	Calccare silicifero alternato ad argilliti varicolori
PE06	Calcari selciferi rossastri
PE07	Calciruditi grige con liste di selce bianca
PE08	Calcari selciferi rossastri
PE09	Calciruditi massive
PE10	Alternanza di argilliti nere e calcilutiti marnose bianche
PE11	Calccare grigio con rare liste di selce
PE12	Calcilutiti grige
PE13	Calcari grigi fini massivi
PE14	Calcari selciferi rossastri
PE15	Calcari a grana fine con selce nerastra
PE16	Calcari con liste di selce alternati a livelli marnosi


La caratterizzazione mineralogica e chimica delle rocce è stata effettuata utilizzando la diffrattometria di raggi – X da polveri (XRD) per l’analisi mineralogica e la spettroscopia in fluorescenza di raggi (XRF) per l’analisi chimica sia in termini di elementi maggiori che in tracce.

Occorre sottolineare che i metodi analitici impiegati per l’analisi delle rocce (laboratorio GEOLAB) sono diversi da quelli utilizzati per l’analisi del top-soil (laboratorio Chelab). In particolare presso GEOLAB vengono impiegati la diffrattometria di raggi-X da polveri (XRD) per l’analisi mineralogica e la fluorescenza di raggi-X (WDS-XRF) per l’analisi chimica; Chelab invece fa riferimento a metodi ISO ed EPA). Inoltre la metodologia XRF, in uso presso GEOLAB, non può rilevare alcuni degli elementi individuati critici nei suoli, in particolare i cianuri liberi ed il berillio, in quanto la strumentazione utilizzata analizza elementi con $Z > 8$, e lo stagno, per le basse concentrazioni indicate (1-2 ppm).

La composizione mineralogica di bulk delle rocce campionate (Tabella 4-6) ha permesso di osservare una buona corrispondenza tra descrizione litologica e composizione mineralogica. In particolare le rocce analizzate possono essere distinte in tre principali gruppi litologici e mineralogici:

- **Gruppo rocce carbonatiche:** calcari organogeni, calciruditi e calcari vari costituiti prevalentemente da calcite con dolomite/ankerite generalmente minoritaria tranne che nel campione PE07A in cui la dolomite è prevalente.
- **Gruppo rocce silicatiche:** prelevati da campioni definiti litologicamente come calcari selciferi ma che presentavano delle situazioni di eterogeneità anche cromatiche. In questi campioni il quarzo è la fase prevalente con argille minoritarie e soprattutto rappresentate dall’“illite type”, mentre caolinite e/o clorite sono saltuariamente presenti. Il K-feldspato è assente, mentre il plagioclasio è significativo solo nel campione PE08.
- **Gruppo argilliti.** Ne è stato campionato solo uno (PE02 A) ricco in argille (circa 48% peso) con rappresentata solo la fase “illite type”.

Con il termine “illite type” si intende quel gruppo di minerali argillosi che sono identificati principalmente dal picco di diffrazione che cade a circa 10 Å e che è tipico dell’illite, della muscovite e di un interstrato I/S (illite/smectite) con bassa frazione smectitica. In effetti nell’analisi mineralogica di bulk non è possibile separare e quantificare con accuratezza queste tre fasi, anche se, dall’analisi del profilo del picco di

 eni S.p.A. Distretto Meridionale	Data Marzo 2015	<p align="center">“Pozzo esplorativo “Pergola 1” Monitoraggio acque sotterranee e superficiali nel territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo e addendum allo studio geologico comprensivo dell’analisi dei suoli e delle rocce</p> <p align="center">Concessione Val D’Agri Comune di Marsico Nuovo (PZ)</p>	Pagina 31
---	-----------------------	---	-----------

diffrazione a 10 Å la componente smectitica è da considerarsi minoritaria nella totalità dei campioni analizzati.

Si segnala infine in alcuni campioni la presenza di ematite (ossido di Fe, Fe₂O₃) molto probabilmente come prodotto di alterazione/ossidazione secondaria di fasi contenenti Fe, quali solfuri (pirite) e/o argille.


Tabella 4-6: Analisi mineralogica di bulk dei campioni di roccia prelevati in affioramento in località Pergola. I dati sono espressi in % peso e normalizzati a 100% per la componente cristallina ("Studio mineralogico e chimico di rocce affioranti - Val d'Agri - Area pozzo Pergola 1", eni).

Sigla	Litologia/descrizione	note	carbonati					silicati							minerali accessori		Σ
			calcite	dolomite	ankerite	siderite	carbonati totali	quarzo	K-feldspato	plagioclasio	illite "type" (1)	caolinite	clorite	argille totali + miche	pirite	ematite	
PE 01	Calcere organogeno		91.5	0.0	0.0	0.5	92.0	8.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
PE 02 A	Argilliti rosse alternate a marne verdastre	campione rossastro, argilliti	15.3	0.0	0.0	0.0	15.3	29.0	0.0	0.0	48.7	0.0	0.0	48.7	0.7	6.3	100.0
PE 02 B		campione più chiaro, calcare	83.0	0.0	0.0	0.0	83.0	8.4	0.0	0.0	8.6	0.0	0.0	8.6	0.0	0.0	100.0
PE 03	Calciuridite massiva		98.4	0.0	0.0	0.0	98.4	1.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
PE 04	Calcere grigio fine		99.5	0.0	0.0	0.0	99.5	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
PE 05 A	Calcere silicifero alternato ad argilliti varicolori	campione più chiaro, calcare	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	98.1	0.0	0.0	0.0	0.0	1.9	1.9	0.0	0.0	100.0
PE 05 B		campione rossastro, argilliti	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	98.3	0.0	0.0	0.0	0.0	1.7	1.7	0.0	0.0	100.0
PE 06	Calcani selciferi rossastrati		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	89.4	0.0	0.0	7.4	0.0	1.5	8.9	0.0	1.7	100.0
PE 07 A	Calciuriditi grige con liste di selce bianca	campione più chiaro, calcare	2.0	91.2	4.3	0.0	97.5	2.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
PE 07 B		selce bianca	0.6	16.7	1.5	0.0	18.8	81.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
PE 08	Calcani selciferi rossastrati		12.4	0.0	0.0	0.0	12.4	60.8	0.0	15.4	7.3	1.1	3.0	11.4	0.0	0.0	100.0
PE 09	Calciuriditi massive		60.3	37.4	1.6	0.0	99.3	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
PE 10	Alternanza di argilliti nere e calciuriditi marmose bianche		73.2	0.7	1.0	0.0	74.9	22.6	0.0	2.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
PE 11	Calcere grigio con rare liste di selce		85.2	0.6	0.7	0.0	86.5	9.1	0.0	0.0	4.4	0.0	0.0	4.4	0.0	0.0	100.0
PE 12	Calciuriditi grige		75.6	3.5	11.9	0.0	91.0	3.3	0.0	1.9	3.5	0.0	0.0	3.5	0.0	0.3	100.0
PE 13	Calcani grigi fini massivi		99.2	0.0	0.0	0.0	99.2	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
PE 14 A	Calcani selciferi rossastrati	campione rossastro, argilliti	1.9	0.0	0.0	0.0	1.9	86.1	0.0	0.0	10.9	0.0	0.0	10.9	0.0	1.1	100.0
PE 14 B		campione più chiaro, calcare	0.5	0.0	0.0	0.0	0.5	79.8	0.0	3.7	11.9	0.0	2.0	13.9	0.0	2.1	100.0
PE 15	Calcani a grana fine con selce nerastra		27.6	0.4	0.0	0.0	28.0	67.4	0.0	0.0	4.6	0.0	0.0	4.6	0.0	0.0	100.0
PE 16 A	Calcani con liste di selce alternati a livelli mamosi		10.0	0.0	0.0	0.0	10.0	90.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
PE 16 B			70.9	0.3	0.0	0.0	71.2	27.0	0.0	0.0	1.8	0.0	0.0	1.8	0.0	0.0	100.0

gruppo rocce carbonatiche
gruppo rocce silicatiche
gruppo argilliti

L'analisi chimica degli elementi maggiori, riportata in Tabella 4-7, conferma la composizione mineralogica sopra discussa.

Tabella 4-7: Composizione chimica ottenuta mediante XRF degli elementi chimici maggiori espressi nella forma ossidica più comune. I dati sono espressi in % peso ("Studio mineralogico e chimico di rocce affioranti - Val d'Agri - Area pozzo Pergola 1", eni).

 eni S.p.A. Distretto Meridionale	Data Marzo 2015	“Pozzo esplorativo “Pergola 1” Monitoraggio acque sotterranee e superficiali nel territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo e addendum allo studio geologico comprensivo dell’analisi dei suoli e delle rocce	Pagina 32
		Concessione Val D’Agri Comune di Marsico Nuovo (PZ)	

codice campione	Litologia/descrizione	note	elementi maggiori (% peso) analisi semi-quantitativa							
			Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	K2O	CaO	TiO2	Fe2O3
PE 01	Calcarea organogeno		0.1	0.7	0.5	9.9	0.1	87.9	0.0	0.4
PE 02 A	Argilliti rosse alternate a marne verdastre	campione rossastro, argilliti	0.2	2.7	15.6	55.4	5.3	9.7	1.0	9.4
PE 02 B		campione più chiaro, calcare	0.1	1.3	4.3	18.2	1.3	71.8	0.3	2.2
PE 03	Calciuridite massiva		0.0	0.6	0.5	2.1	0.1	96.2		0.3
PE 04	Calcarea grigio fine		0.1	0.7	0.8	1.3	0.1	96.2	0.1	0.3
PE 05 A	Calcarea silicifero alternato ad argilliti varicolori	campione più chiaro, calcarea	0.1	0.4	3.6	92.6	0.4	0.9	0.1	1.5
PE 05 B		campione rossastro, argilliti	0.1	0.3	3.4	93.8	0.3	0.2	0.1	1.1
PE 06	Calcarei selciferi rossastri		0.1	0.5	3.5	92.5	0.9	0.1	0.1	2.1
PE 07 A	Calciuriditi grige con liste di selce bianca	campione più chiaro, calcarea	0.1	26.8	0.6	5.7	0.1	66.2	0.0	0.3
PE 07 B		selce bianca	quantità non sufficiente di campione							
PE 08	Calcarei selciferi rossastri		1.7	1.2	8.2	73.9	0.8	10.5	0.5	2.7
PE 09	Calciuriditi massive		0.0	7.7	1.2	3.3	0.3	86.3	0.1	0.7
PE 10	Alternanza di argilliti nere e calcilutiti marmose bianche		0.1	1.0	1.4	30.3	0.4	65.5	0.1	1.1
PE 11	Calcarea grigio con rare liste di selce		0.0	1.0	1.5	12.1	0.5	83.3	0.1	1.1
PE 12	Calcilutiti grige		0.2	2.9	2.1	8.4	0.5	83.7	0.2	1.5
PE 13	Calcarei grigi fini massivi		0.0	0.7	0.5	1.7	0.2	96.4	0.0	0.3
PE 14 A	Calcarei selciferi rossastri	campione rossastro, argilliti	0.1	0.5	4.0	89.4	0.9	2.4	0.2	2.1
PE 14 B		campione più chiaro, calcarea	0.3	1.0	6.9	85.2	1.4	0.4	0.6	4.0
PE 15	Calcarei a grana fine con selce nerastra		0.1	0.7	2.4	69.5	0.7	25.5	0.1	0.9
PE 16 A	Calcarei con liste di selce alternati a livelli mamosi		0.1	0.2	0.6	88.8	0.1	9.9	0.0	0.2
PE 16 B			0.1	0.5	1.0	33.6	0.4	63.2	0.0	0.9

La Tabella 4-8 riporta l’analisi completa degli elementi in tracce.

Tabella 4-8: Composizione chimica ottenuta mediante XRF degli elementi chimici in tracce. I dati sono espressi in ppm (“Studio mineralogico e chimico di rocce affioranti - Val d’Agri - Area pozzo Pergola 1”, eni).

codice campione	Litologia/descrizione	note	elementi in tracce (ppm)																																
			Sc	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	Se	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ag	I	Cs	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Yb	Hf	Ta	Ti	Th	U	
PE 01	Calcarea organogeno	LD*	2	3	2	2	4	2	2	1		8			1	1	1	1	1	1	1	6	10								2				
PE 02 A	Argilliti rosse alternate a marne verdastre	campione rossastro, argilliti	12	64	61	483	17	47	8	46	16	9	2	3	149	69	34	184	15	2	0	2	14	156	44	98	27	8	2	14	1	26	9	1	
PE 02 B		campione più chiaro, calcarea	0	11	15	523	11	11	21	13	3	6	2	3	28	152	29	49	4	3	0	2	7	53	23	56	25	7	5	11	2	26	1	1	
PE 03	Calciuridite massiva		0	0	4	174	14	6	5	12	0	6	3	3	2	102	13	2	1	3	0	3	10	43	11	52	5	0	1	8	1	26	0	1	
PE 04	Calcarea grigio fine		0	5	7	531	9	3	5	7	0	6	4	4	3	420	3	3	1	2	0	4	10	27	2	38	0	0	2	11	0	26	0	1	
PE 05 A	Calcarea silicifero alternato ad argilliti varicolori	campione più chiaro, calcarea	2	13	13	1544	46	17	9	13	3	10	1	2	14	19	4	22	3	3	2	5	2	73	11	27	1	5	4	7	0	20	0	0	
PE 05 B		campione rossastro, argilliti	1	12	27	2372	61	11	7	10	3	12	2	2	13	20	4	22	3	3	1	3	2	64	6	33	0	1	3	8	0	18	1	0	
PE 06	Calcarei selciferi rossastri		2	17	22	136	57	21	17	17	4	12	2	1	27	19	4	20	3	2	0	3	2	56	7	24	4	1	4	8	0	20	1	1	
PE 07 A	Calciuriditi grige con liste di selce bianca	campione più chiaro, calcarea	0	2	4	154	15	4	2	4	0	7	2	3	2	48	9	2	1	2	0	2	0	13	9	17	0	3	2	10	1	23	0	0	
PE 07 B		selce bianca																																	
PE 08	Calcarei selciferi rossastri		5	24	26	645	31	12	14	28	6	10	2	3	24	136	17	204	7	3	0	2	0	259	13	36	5	4	3	14	1	22	3	1	
PE 09	Calciuriditi massive		0	1	7	170	6	6	4	13	1	7	3	3	6	46	9	8	1	2	0	0	5	19	7	31	2	3	3	8	2	25	0	1	
PE 10	Alternanza di argilliti nere e calcilutiti marmose bianche		0	6	6	282	7	8	6	6	1	7	3	3	9	111	12	12	2	3	0	3	7	18	4	33	1	5	3	10	0	24	0	2	
PE 11	Calcarea grigio con rare liste di selce		0	4	7	234	11	9	14	14	1	7	2	3	8	134	8	7	2	3	0	8	6	27	10	26	3	0	4	7	2	24	0	2	
PE 12	Calcilutiti grige		0	7	7	701	7	6	5	15	1	7	2	3	11	570	5	12	2	3	0	0	5	45	9	39	2	1	1	9	1	25	0	2	
PE 13	Calcarei grigi fini massivi		0	0	3	167	2	3	3	7	1	7	2	4	3	122	8	3	1	2	0	2	4	0	18	41	3	3	3	8	2	26	0	1	
PE 14 A	Calcarei selciferi rossastri	campione rossastro, argilliti	4	17	9	1604	19	35	39	13	4	8	2	12	26	21	7	39	4	2	0	2	0	64	9	43	2	1	1	10	0	21	0	0	
PE 14 B		campione più chiaro, calcarea	7	35	30	146	25	55	25	40	7	9	2	2	42	35	13	83	9	2	0	6	0	88	16	43	10	3	3	9	0	21	3	0	
PE 15	Calcarei a grana fine con selce nerastra		3	9	14	186	29	17	10	19	2	9	3	3	13	39	12	15	2	3	0	0	6	33	3	22	4	1	2	9	0	21	1	0	
PE 16 A	Calcarei con liste di selce alternati a livelli mamosi		1	3	11	38	33	13	3	3	1	9	2	3	3	29	2	4	1	3	2	5	3	33	0	13	0	1	1	8	0	19	0	0	
PE 16 B			0	9	8	246	7	10	9	5	1	7	2	3	6	122	18	5	1	4	0	0	6	14	18	53	15	0	3	11	1	24	1	3	

*LLD= Lower Limits of Detection – riportato per gli elementi ritenuti di maggiore interesse

I campioni di roccia sono caratterizzati da due picchi di massima concentrazione nella distribuzione degli elementi in tracce corrispondenti al Mn (valore medio 549 ppm) e allo Sr (valore medio 117 ppm); seguono Ba (v.m. 57 ppm), Zr (v.m. 35 ppm), Ce (v.m. 38 ppm) e Ti (v.m. 23 ppm). Gli altri elementi sono stati rilevati in basse concentrazioni anche se, eccetto che in alcuni campioni e per alcuni elementi quali Sc, Se, Nb, Ag, superiori al LLD (Lower Limits of Detection) sperimentale.

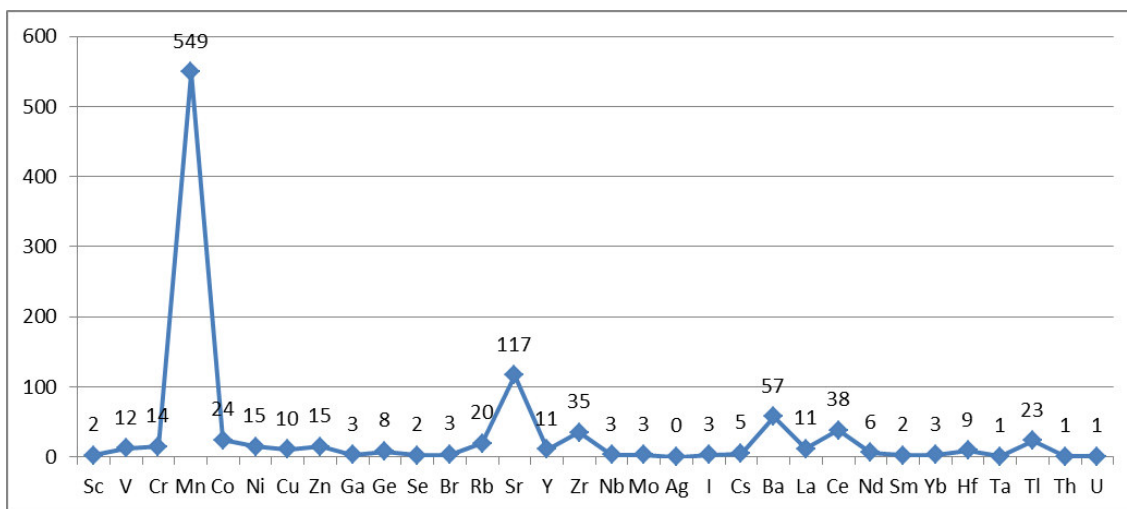


Figura 4-4: Andamento, espresso come valore medio, degli elementi in tracce nei campioni di rocce affioranti in località Pergola (“Studio mineralogico e chimico di rocce affioranti - Val d’Agri - Area pozzo Pergola 1”, eni).

L’andamento degli elementi in tracce varia a seconda della mineralogia. In Figura 4-5 e

sono riportati rispettivamente gli andamenti ed i valori medi litologie/mineralogie identificate.

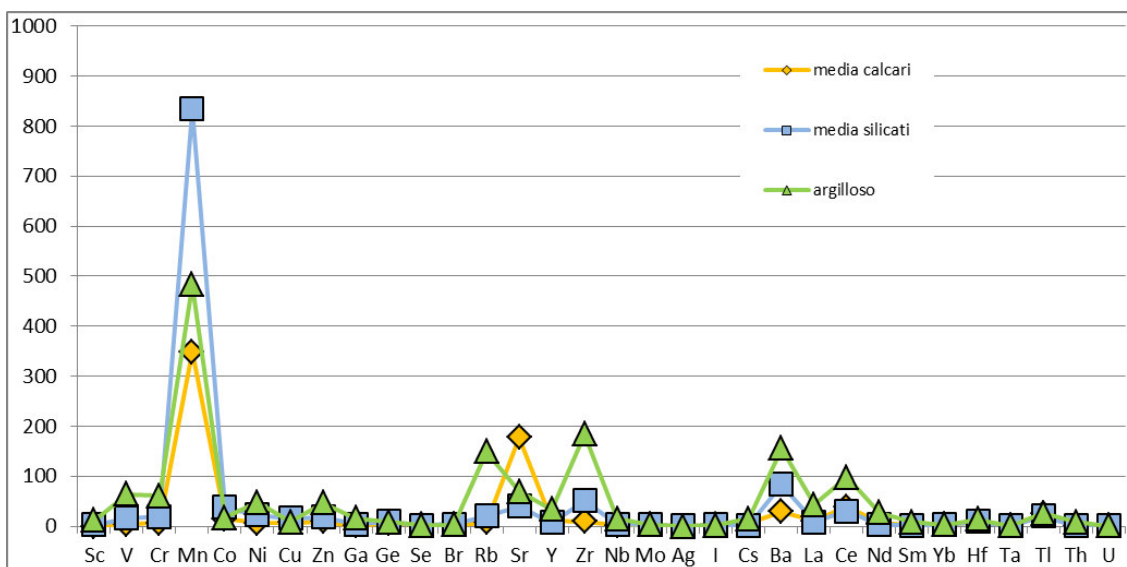



Figura 4-5: Andamento medio degli elementi in tracce nei campioni di rocce affioranti in località Pergola suddivisi nelle tre principali litologie/mineralogie identificate (“Studio mineralogico e chimico di rocce affioranti - Val d’Agri - Area pozzo Pergola 1”, eni).

 eni S.p.A. Distretto Meridionale	Data Marzo 2015	<p align="center"> “Pozzo esplorativo “Pergola 1” Monitoraggio acque sotterranee e superficiali nel territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo e addendum allo studio geologico comprensivo dell’analisi dei suoli e delle rocce </p> <p align="center"> Concessione Val D’Agri Comune di Marsico Nuovo (PZ) </p>	Pagina 34
---	-----------------------	---	-----------

	Sc	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	Se	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ag	I	Cs	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Yb	Hf	Ta	Tl	Th	U
media tutti i campioni	2	12	14	549	24	15	10	15	3	8	2	3	20	117	11	35	3	3	0	3	5	57	11	38	6	2	3	9	1	23	1	1
media calcari	0	4	7	349	15	6	7	9	1	7	2	3	7	177	11	10	1	3	0	3	6	30	11	38	6	2	3	9	1	25	0	1
media silicati	3	16	19	834	38	23	16	18	4	10	2	3	20	40	8	51	4	3	1	3	2	84	8	30	3	2	3	9	0	20	1	0
argilloso	12	64	61	483	17	47	8	46	16	9	2	3	149	69	34	184	15	2	0	2	14	156	44	98	27	8	2	14	1	26	9	1

Tabella 4-9: Elementi in tracce, valori medi per le tre principali litologie identificate confrontati con il valore medio di tutti i campioni di roccia analizzati in località Pergola. I dati sono espressi in ppm ("Studio mineralogico e chimico di rocce affioranti - Val d'Agri - Area pozzo Pergola 1", eni).

Le rocce silicatiche risultano più ricche in Mn rispetto alla media dei calcari e del campione argilloso. In particolare i campioni PE07 e PE14 risultano molto arricchiti in Mn (valori compresi tra 1500 e 2400 ppm). Viceversa i calcari, come atteso, sono relativamente più ricchi in Sr, essendo questo elemento un comune sostituito del Ca nella struttura della calcite. Il campione argilloso oltre a Rb, Zr, Ba e Ce è caratterizzato anche da contenuti più elevati in V, Cr, Ni e Zn. A conferma che questi elementi siano pertinenti all'argilla le correlazioni tra gli stessi ed il contenuto totale di argille di tutti i campioni analizzati è mediamente alto (v. Appendice 5).

In riferimento ai valori di metalli maggiori delle CSC riscontrati sui campioni di suolo e riportati in Tabella 4-4, il contenuto di Cobalto rilevato nelle rocce è compreso tra 2 e 79 ppm (Tabella 4-6) quindi i valori dei suoli (valore massimo 28.4 ppm) rientrano ampiamente nel range delle rocce.

I valori di zinco ritrovati nelle rocce sono tutti al di sotto del limite di legge (<150 ppm) essendo compresi tra 3 e 46 ppm. Nei suoli si osservano valori compresi tra 12.9 e 109 ppm, ad eccezione di un solo valore maggiore delle CSC (339 ppm).

Infine, sono stati quantificati gli anioni P, F, S e Cl (Tabella 7). Soprattutto F e P sono presenti in quantità significative con valori medi rispettivamente di 113 ppm e 98 ppm, mentre Cl e soprattutto S sono relativamente bassi. Si osserva inoltre che le concentrazioni di questi elementi variano molto da campione a campione. Si sottolinea che l'analisi XRD non ha rilevato la presenza di fasi minerali univoche per questi anioni quali solfuri/solfati, fluoruri, cloruri o fosfati, a causa, comunque della loro generale bassa concentrazione.


 eni S.p.A. Distretto Meridionale	Data Marzo 2015	<p align="center"> “Pozzo esplorativo “Pergola 1” Monitoraggio acque sotterranee e superficiali nel territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo e addendum allo studio geologico comprensivo dell’analisi dei suoli e delle rocce </p> <p align="center"> Concessione Val D’Agri Comune di Marsico Nuovo (PZ) </p>	Pagina 35
---	-----------------------	---	-----------

Tabella 4-10: Analisi chimica mediante XRF degli anioni F, P, S e Cl. I dati sono espressi in ppm ("Studio mineralogico e chimico di rocce affioranti - Val d'Agri - Area pozzo Pergola 1", eni).

codice campione	Litologia/descrizione	note	anioni (ppm)			
			F	P	S	Cl
PE 01	Calcere organogeno		34	31	30	64
PE 02 A	Argilliti rosse alternate a marne verdastre	campione rossastro, argilliti	827	288	0	25
PE 02 B		campione più chiaro, calcare	150	97	16	45
PE 03	Calcirudite massiva		55	23	1	32
PE 04	Calcere grigio fine		59	86	53	42
PE 05 A	Calcere silicifero alternato ad argilliti varicolori	campione più chiaro, calcare	0	86	0	36
PE 05 B		campione rossastro, argilliti	0	73	0	62
PE 06	Calcari selciferi rossastri		138	42	0	52
PE 07 A	Calciruditi grige con liste di selce bianca	campione più chiaro, calcare	0	46	4	61
PE 07 B		selce bianca				
PE 08	Calcari selciferi rossastri		75	310	21	92
PE 09	Calciruditi massive		0	141	0	44
PE 10	Alternanza di argilliti nere e calcilutiti marnose bianche		118	81	14	66
PE 11	Calcere grigio con rare liste di selce		103	110	37	52
PE 12	Calcilutiti grige		0	25	99	41
PE 13	Calcari grigi fini massivi		65	16	11	96
PE 14 A	Calcari selciferi rossastri	campione rossastro, argilliti	6	86	0	33
PE 14 B		campione più chiaro, calcare	247	150	0	50
PE 15	Calcari a grana fine con selce nerastra		185	90	5	90
PE 16 A	Calcari con liste di selce alternati a livelli marnosi		106	29	3	87
PE 16 B			101	149	44	52

Si osserva che, considerando i valori medi delle tre principali litologie (Figura 4-6), F e P sono presenti in quantità maggiori nel campione argilloso.

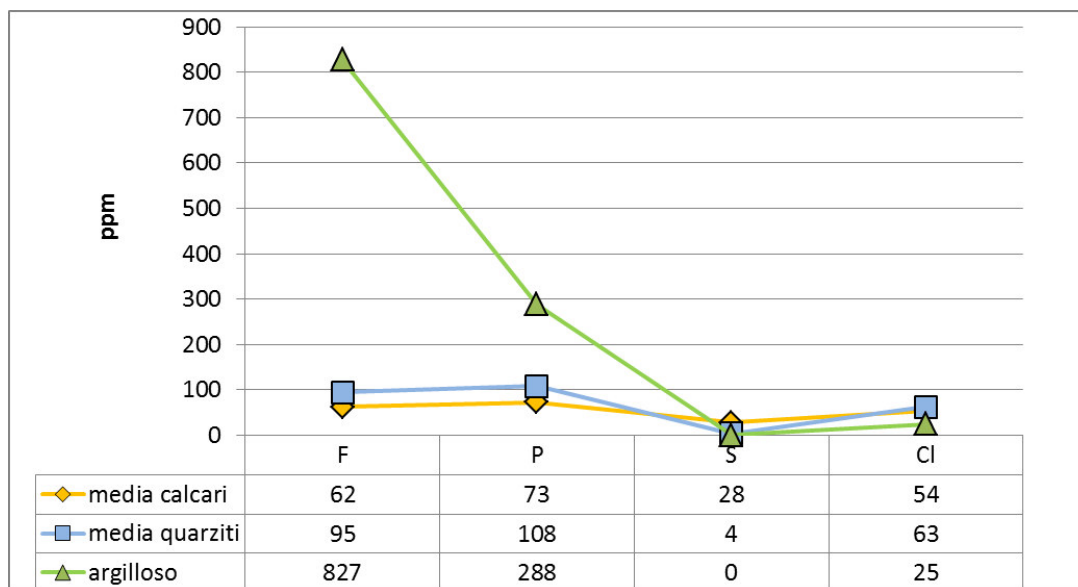


Figura 4-6: Andamento, espresso come valore medio, degli anioni F, P, S, Cl nei campioni di rocce affioranti in località Pergola suddivisi nelle tre principali litologie/mineralogie identificate (“Studio mineralogico e chimico di rocce affioranti - Val d’Agri - Area pozzo Pergola 1”, eni).


Le rocce sono caratterizzate da un basso tenore di S e Cl, così come osservato sui campioni di top-soil; per il F si segnalano valori nelle rocce mediamente più elevati ed in molti campioni al sopra le CSC dei limiti previsti per la colonna A (verde) (<100 ppm); il F potrebbe comunque essere presente come sostituito dei gruppi ossidrilici in argille tipo illite ed, in effetti il suo contenuto è abbastanza ben correlato alle quantità rilevate mediante XRD di questa fase minerale (v. Appendice 5).

Al fine di approfondire la composizione chimica degli elementi in tracce rilevati nei campioni di rocce eni ha realizzato un ulteriore studio per l’analisi di berillio e stagno sui campioni di roccia affioranti (Appendice 6, “Determinazione di Be e Sn in campioni di rocce provenienti da Val d’Agri”). Come riportato in precedenza, la metodologia XRF utilizzata nello studio mineralogico e chimico delle rocce affioranti (Appendice 5) non può rilevare alcuni degli elementi: in particolare i cianuri liberi ed il berillio in quanto la strumentazione utilizzata analizza elementi con $Z > 8$ e lo stagno per le basse concentrazioni indicate (1-2 ppm).

La determinazione di Berillio e stagno sui campioni di rocce affioranti è stata realizzata utilizzando lo stesso metodo di analisi utilizzato dal laboratorio Chelab per l’analisi di suoli. Per confronto, è stata applicata anche una procedura alternativa di preparazione mediante microonde, seguita da determinazione strumentale via ICP-AES. Per PE02A, PE07A e PE14B, quest’ultimo risultato vicino al limite di quantificazione di 1 mg/kg, è stato effettuato un controllo anche via ICP-MS.

Tutti i campioni di rocce analizzati sono risultati avere un contenuto inferiore a 1 mg/kg per Be e Sn.

Le procedure di preparazione, provate in alternativa per testare la diversa efficacia estrattiva, così come le due tecniche strumentali ICP (AES e MS) hanno fornito risultati comparabili (rispettivamente 0.8 e 0.7 mg/kg) sul campione PE14B (l’unico più vicino al limite di 1 mg/kg).

 eni S.p.A. Distretto Meridionale	Data Marzo 2015	“Pozzo esplorativo “Pergola 1” Monitoraggio acque sotterranee e superficiali nel territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo e addendum allo studio geologico comprensivo dell’analisi dei suoli e delle rocce Concessione Val D’Agri Comune di Marsico Nuovo (PZ)	Pagina 37
---	-----------------------	---	-----------

4.2.5 SINTESI DEI RISULTATI ANALITICI DEI CAMPIONI DI ROCCIA PRELEVATI NEL SONDAGGIO DEL PIEZOMETRO PZA

Al fine di acquisire una casistica maggiore circa la composizione delle rocce prelevate nell’intorno dell’area che ospita il pozzo Pergola 1, eni ha realizzato uno studio mineralogico e chimico sui campioni di rocce prelevate durante il sondaggio piezometrico nei pressi del pozzo Pergola 1 (Appendice 7). La Tabella 1 riporta i campioni sottoposti a caratterizzazione definiti dalla profondità di prelievo e corredati da una descrizione litologica.

Tabella 4-11: Elenco dei campioni prelevati durante il sondaggio piezometrico e sottoposti ad analisi mineralogica e chimica.

PROFONDITA' (m)	descrizione litologica
15,4	matrice argillosa grigia con clasti centimetrici sub-arrotondati
16,3	brecce di taglia da centimetrica a millimetrica immerse in matrice fangosa giallastra
19,4	mudstone calcareo/silicei (?) di taglia centimetrica
20,8	argille grigio chiaro/scuro
22,5	brecce di taglia da centimetrica a millimetrica di natura probabilmente silicea immerse in matrice fangosa/argillosa rossastra
23,5	brecce spigolose da centimetriche a millimetriche con matrice sabbiosa giallastra
24,7	matrice argillosa e marnosa giallastra con brecce rossastre
26,4	diaspri e clasti carbonatici scuri e verdastrici di taglia centimetrica
27,5	sabbie sciolte di taglia arenitica brunastre
28,3	brecce di taglia da centimetrica a millimetrica immerse in matrice fangosa giallastra
29,7	poche brecce angolose grigio scure in matrice argillosa e fangosa di colore grigio-azzurro-verdastra
30,1	Poche brecce angolose grigio scure in matrice argillosa grigio-azzurro-verdastra
31,4	granuli di taglia arenitica immersi in matrice argillo/fangosa grigiastra
36,5	sabbie grossolane (calcaree?) e poca matrice argillosa/siltosa grigie verdi e azzurre
39,2	brecce sub-angolari grigie/verdi e matrice quasi assente

La caratterizzazione è stata effettuata utilizzando la diffrattometria di raggi – X da polveri (XRD) per l’analisi mineralogica e la spettroscopia in fluorescenza di raggi (XRF) per l’analisi chimica sia in termini di elementi maggiori che in tracce.

La Tabella 2 riporta la composizione mineralogica di bulk delle rocce campionate.


 eni S.p.A. Distretto Meridionale	Data Marzo 2015	<p align="center"> “Pozzo esplorativo “Pergola 1” Monitoraggio acque sotterranee e superficiali nel territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo e addendum allo studio geologico comprensivo dell’analisi dei suoli e delle rocce </p> <p align="center"> Concessione Val D’Agri Comune di Marsico Nuovo (PZ) </p>	Pagina 38
---	-----------------------	---	-----------

Tabella 4-12: Analisi mineralogica di bulk dei campioni di roccia prelevati durante il sondaggio piezometrico in località Pergola. I dati sono espressi in % peso e normalizzati a 100% per la componente cristallina ("Sondaggio piezometrico - Analisi mineralogica e chimica - Val d'Agri - Area pozzo Pergola 1", eni).

PROFONDITA' (m)	descrizione litologica	calcite	quartz	plagioclase	illite "type" (1)	kaolinite	chlorite	total clays + micas	pyrite	hematite	Σ
15,4	matrice argillosa grigia con clasti centimetrici sub-arrottonati	7.2	56.8	1.9	21.1	9.2	2.5	32.8	0.5	0.8	100.0
16,3	brecce di taglia da centimetrica a millimetrica immerse in matrice fangosa giallastra	2.5	63.5	3.7	28.3	0.0	2.0	30.3	0.0	0.0	100.0
19,4	mudstone calcareo/siliceo (?) di taglia centimetrica	0.0	64.0	5.8	27.2	0.0	3.0	30.2	0.0	0.0	100.0
20,8	argille grigio chiaro/scuro	1.1	41.5	3.9	46.0	0.0	1.5	47.5	0.6	5.4	100.0
22,5	brecce di taglia da centimetrica a millimetrica di natura probabilmente silicea immerse in matrice fangosa/argillosa rossastra	0.0	60.9	4.1	32.9	0.0	0.0	32.9	0.3	1.8	100.0
23,5	brecce spigolose da centimetriche a millimetriche con matrice sabbiosa giallastra	7.6	74.7	1.1	16.1	0.0	0.0	16.1	0.1	0.4	100.0
24,7	matrice argillosa e marnosa giallastra con brecce rossastre	1.2	71.1	3.4	24.3	0.0	0.0	24.3	0.0	0.0	100.0
26,4	diaspri e clasti carbonatici scuri e verdastri di taglia centimetrica	13.7	86.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
27,5	sabbie sciolte di taglia arenitica brunastre	6.5	70.1	2.0	19.6	0.0	0.0	19.6	0.5	1.3	100.0
28,3	brecce di taglia da centimetrica a millimetrica immerse in matrice fangosa giallastra	0.0	79.1	2.7	17.9	0.0	0.0	17.9	0.3	0.0	100.0
29,7	poche brecce angolose grigio scure in matrice argillosa e fangosa di colore grigio-azzurro-verdastra	0.6	71.2	3.3	21.9	1.1	0.6	23.6	1.0	0.3	100.0
30,1	poche brecce angolose grigio scure in matrice argillosa grigio-azzurro-verdastra	0.4	73.1	3.0	20.5	1.1	0.7	22.3	0.8	0.4	100.0
31,4	granuli di taglia arenitica immersi in matrice argillo/fangosa grigiastra	12.5	73.2	1.5	11.4	1.0	0.2	12.6	0.2	0.0	100.0
36,5	sabbie grossolane (calcaree?) e poca matrice argillosa/siltosa grigie verdi e azzurre	7.4	73.0	1.6	15.8	1.0	0.5	17.3	0.4	0.3	100.0
39,2	brecce sub-angolari grigie/verdi e matrice quasi assente	0.0	81.4	2.4	14.7	1.1	0.0	15.8	0.4	0.0	100.0

Si riscontra una buona corrispondenza tra descrizione litologica e composizione mineralogica. In particolare le rocce analizzate possono essere distinte in due principali gruppi litologici e mineralogici:

- **Gruppo rocce silicatiche** che contiene i campioni descritti litologicamente come sabbie, areniti e diaspri ed in cui il quarzo risulta essere la fase mineralogica prevalente (> 70% in peso). Alcuni campioni sono caratterizzati dalla presenza di calcite (probabili clasti carbonacei) che però risulta essere sempre in quantità inferiori al 15% peso. La frazione argillosa è o assente (campione a 26,4m) o mediamente inferiore al 20% in peso.
- **Gruppo argilliti** in cui il contenuto di argille totale è compreso tra il 20 ed il 50% in peso circa. La fase argillosa prevalente è l'“illite type”, mentre la caolinite, così come la clorite sono solo in tracce eccetto che nel campione a 15,4 m in cui la caolinite è significativa. In questo gruppo il quarzo è comunque sempre elevato, mentre i carbonati sono in basse quantità (< 10% peso).

Con il termine “illite type” si intende quel gruppo di minerali argillosi che sono identificati principalmente dal picco di diffrazione che cade a circa 10 Å e che è tipico dell'illite, della muscovite e di un interstrato I/S (illite/smectite) con bassa frazione smectitica. In effetti nell'analisi mineralogica di bulk non è possibile separare e quantificare con accuratezza queste tre fasi; dall'analisi del profilo del picco di diffrazione a 10 Å la componente smectitica dello strato misto potrebbe anche essere significativa.

Si segnala, infine, in alcuni campioni la presenza di ematite (ossido di Fe, Fe₂O₃) molto probabilmente come prodotto di alterazione/ossidazione secondaria di fasi contenenti Fe, quali solfuri (pirite) e/o argille.

L'analisi chimica degli elementi maggiori (Tabella 4-13) conferma la composizione mineralogica sopra discussa. In particolare molto buono è l'accordo tra contenuto di Al (Al₂O₃), Fe (Fe₂O₃), K (K₂O) ed argille totali. Anche tra Ca (CaO) e calcite la correlazione è molto alta (v. Appendice 7).


 eni S.p.A. Distretto Meridionale	Data Marzo 2015	“Pozzo esplorativo “Pergola 1” Monitoraggio acque sotterranee e superficiali nel territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo e addendum allo studio geologico comprensivo dell’analisi dei suoli e delle rocce	Pagina 39
		Concessione Val D’Agri Comune di Marsico Nuovo (PZ)	

Tabella 4-13: composizione chimica ottenuta mediante XRF degli elementi chimici maggiori espressi nella forma ossidica più comune. I dati sono espressi in % peso (“Sondaggio piezometrico - Analisi mineralogica e chimica - Val d’Agri - Area pozzo Pergola 1”, eni).

PROFONDITA' (m)	descrizione litologica	Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	K2O	CaO	TiO2	Fe2O3	Σ'
15,4	matrice argillosa grigia con clasti centimetrici sub-arrottonati	0.4	1.8	14.1	68.7	2.7	5.1	0.8	5.9	99.4
16,3	breccie di taglia da centimetrica a millimetrica immerse in matrice fangosa giallastra	0.4	1.2	10.7	75.9	2.3	3.0	0.6	5.5	99.6
19,4	mudstone calcareo/silicei (?) di taglia centimetrica	0.6	1.2	11.4	76.3	2.7	0.7	0.7	6.1	99.7
20,8	argille grigio chiaro/scuro	0.3	1.6	17.0	61.2	3.5	1.9	1.3	12.6	99.5
22,5	breccie di taglia da centimetrica a millimetrica di natura probabilmente silicea immerse in matrice fangosa/argillosa rossastra	0.4	1.1	10.2	78.8	2.4	0.7	0.5	5.5	99.7
23,5	breccie spigolose da centimetriche a millimetriche con matrice sabbiosa giallastra	0.3	0.5	4.3	85.5	0.8	6.0	0.2	1.9	99.5
24,7	matrice argillosa e marmosa giallastra con breccie rossastre	0.4	0.9	8.3	81.4	2.0	1.9	0.5	4.2	99.6
26,4	diaspri e clasti carbonatici scuri e verdastrì di taglia centimetrica	0.1	0.2	1.6	85.7	0.3	10.5	0.1	0.7	99.2
27,5	sabbie sciolte di taglia arenitica brunastre	0.3	0.9	8.0	77.0	1.7	6.6	0.4	4.4	99.5
28,3	breccie di taglia da centimetrica a millimetrica immerse in matrice fangosa giallastra	0.3	0.7	5.3	88.2	1.2	1.2	0.2	2.3	99.4
29,7	poche breccie angolose grigio scure in matrice argillosa e fangosa di colore grigio-azzurro-verdastra	0.4	1.0	7.3	83.1	1.7	1.3	0.3	3.5	98.7
30,1	poche breccie angolose grigio scure in matrice argillosa grigio-azzurro-verdastra	0.3	1.0	7.0	83.6	1.7	1.5	0.3	3.4	99.0
31,4	granuli di taglia arenitica immersi in matrice argillo/fangosa grigiastrea	0.2	0.6	2.9	82.5	0.6	10.8	0.1	1.3	99.1
36,5	sabbie grossolane (calcaree?) e poca matrice argillosa/siltosa grigie verdi e azzurre	0.3	0.9	4.4	83.5	1.2	6.4	0.2	2.3	99.2
39,2	breccie sub-angolari grigie/verdi e matrice quasi assente	0.2	0.7	3.8	91.3	1.0	0.8	0.1	1.5	99.4

*La chiusura a 100 è data da elementi minori la cui quantificazione è stata effettuata con altro metodo (vedi più avanti)

La Tabella seguente riporta l’analisi completa degli elementi in tracce.

Tabella 4-14: Composizione chimica ottenuta mediante XRF degli elementi chimici in tracce. I dati sono espressi in ppm (“Sondaggio piezometrico - Analisi mineralogica e chimica - Val d’Agri - Area pozzo Pergola 1”, eni).

depth (m)	Sc	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	Se	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ag	I	Cs	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Yb	Hf	Ta	Tl	Pb	Th	U
LLD*	2	3	2	2	4	2					8			1	1	1	1	1	1		6	10							2				
15,4	10	62	49	583	45	84	29	48	12	8	2	3	72	53	17	101	13	4	0	4	1	95	25	67	16	3	2	9	1	23	0	5	3
16,3	9	48	42	339	52	64	62	73	11	9	2	3	65	50	20	81	9	3	0	5	5	108	24	67	18	9	3	8	0	23	0	4	2
19,4	9	70	49	82	14	29	20	61	13	8	2	3	87	55	18	99	11	3	0	5	4	130	23	75	16	2	5	12	1	22	0	6	1
20,8	11	77	73	211	126	243	90	97	19	9	2	3	91	60	21	149	23	4	0	7	6	93	41	96	26	10	2	13	2	24	7	8	2
22,5	8	45	43	164	18	29	26	49	11	8	2	2	72	42	14	81	10	3	0	3	3	113	23	63	13	0	2	10	2	23	0	4	1
23,5	3	17	25	1250	38	17	23	17	4	11	2	2	23	38	12	32	4	3	0	2	1	75	11	36	8	2	4	7	0	20	0	1	0
24,7	6	37	40	531	24	33	18	46	9	9	2	2	60	42	16	69	8	4	0	9	6	108	19	57	15	7	2	10	0	23	0	4	1
26,4	2	5	15	1782	43	13	6	1	11	1	2	2	8	39	9	12	2	3	0	1	2	95	2	21	1	3	4	8	0	20	0	0	0
27,5	6	34	45	1496	30	34	27	35	8	9	2	2	43	43	13	60	8	4	0	8	3	91	16	48	9	2	3	8	1	21	0	2	0
28,3	4	22	27	662	32	28	16	27	5	9	1	2	31	29	12	39	5	3	0	5	1	100	12	36	6	6	5	8	1	20	0	1	0
29,7	5	37	35	584	36	39	26	43	8	9	2	3	50	38	15	59	8	3	0	4	1	108	16	53	9	8	2	10	0	21	0	3	0
30,1	6	35	30	326	31	38	37	48	7	8	2	2	46	36	12	57	7	3	4	6	6	91	14	44	10	6	2	8	0	20	0	2	0
31,4	3	13	16	2778	33	18	19	24	3	10	2	2	17	83	8	20	3	3	0	6	4	41	8	25	0	1	2	7	1	21	0	0	1
36,5	3	21	28	1872	42	30	24	24	5	10	2	2	29	56	9	27	3	4	0	0	2	58	14	32	4	0	3	6	0	20	0	0	1
39,2	3	15	19	413	60	27	16	19	4	13	2	2	26	22	5	22	3	3	0	2	3	51	6	30	4	3	3	6	0	20	0	1	0

*LLD= Lower Limits of Detection – riportato per gli elementi ritenuti di maggiore interesse

Queste rocce (Figura 4-7) presentano un picco molto elevato nella distribuzione degli elementi in tracce corrispondente al Mn (valore medio 872 ppm); altri elementi presenti mediamente in concentrazioni significative sono il Ba (valore medio 90 ppm), Zr (valore medio 61), così come Co, Ni, Rb, Sr e Ce che sono stati rilevati in concentrazione media di circa 50 ppm. Gli altri elementi sono in basse concentrazioni anche se, eccetto che in alcuni campioni e per alcuni elementi quali Se, Ag, Cs, superiori al LLD (Lower Limits of Detection) sperimentale.

In riferimento ai valori di metalli superiori alle CSC, riscontrati sui campioni di suolo, il contenuto di Cobalto e Zinco delle rocce affioranti è caratterizzato dallo stesso ordine di grandezza dei valori osservati nelle rocce del sondaggio del PzA. Il Cobalto registra valori tra 14 e 60 ppm (ad eccezione di un solo valore maggiore pari a 126 ppm); i valori dei suoli (valore massimo 28.4 ppm) rientrano ampiamente nel range delle rocce del sondaggio. I valori di Zinco ritrovati nelle rocce del sondaggio sono compresi tra 6 e 97 e risultano quindi al di sotto del limite di legge (<150 ppm). Nei suoli si osservano valori compresi tra 12.9 e 109 ppm, ad eccezione di un solo valore maggiore delle CSC (339 ppm).

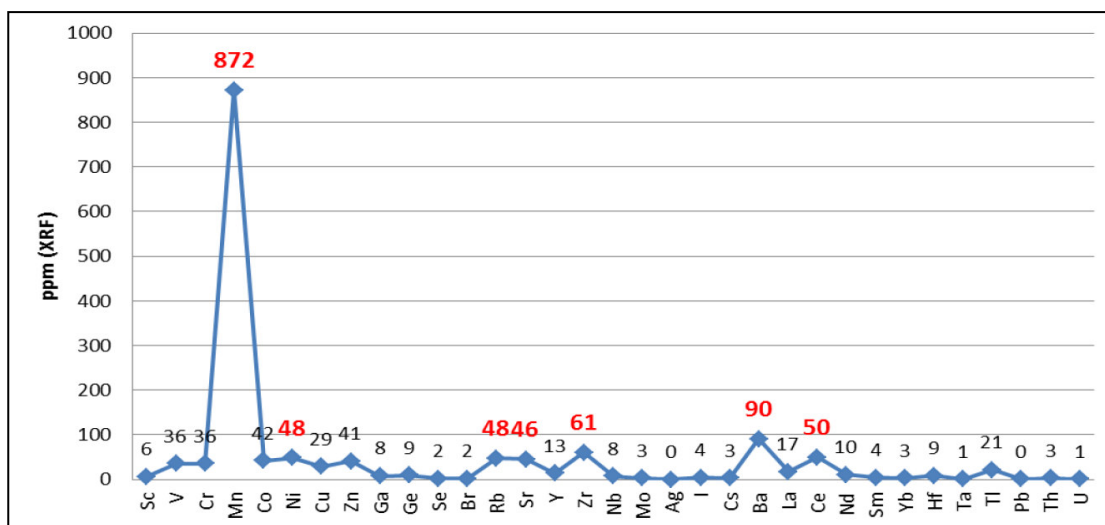
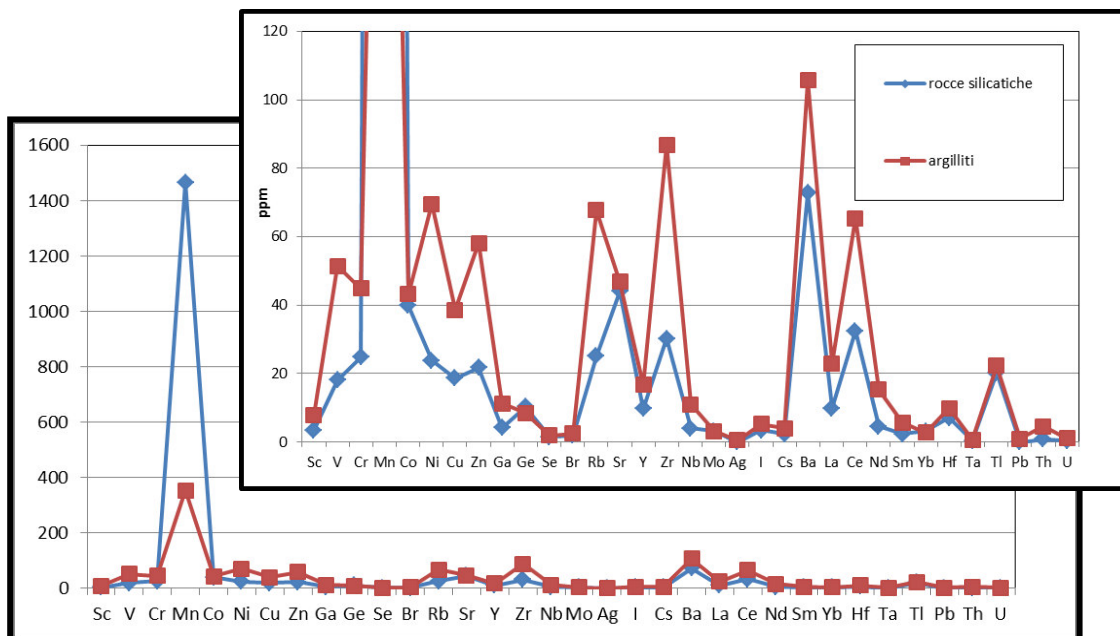


Figura 4-7: Andamento, espresso come valore medio, degli elementi in tracce nei campioni di rocce da sondaggio piezometrico ("Sondaggio piezometrico - Analisi mineralogica e chimica - Val d'Agri - Area pozzo Pergola 1", eni).

E' possibile osservare che l'andamento degli elementi in tracce varia a seconda della mineralogia (Figura 4-8).




 eni S.p.A. Distretto Meridionale	Data Marzo 2015	<p align="center"> “Pozzo esplorativo “Pergola 1” Monitoraggio acque sotterranee e superficiali nel territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo e addendum allo studio geologico comprensivo dell’analisi dei suoli e delle rocce </p> <p align="center"> Concessione Val D’Agri Comune di Marsico Nuovo (PZ) </p>	Pagina 41
---	-----------------------	---	-----------

Figura 4-8: Andamento medio degli elementi in tracce nei campioni di rocce prelevate da sondaggio piezometrico suddivisi nelle due principali litologie/mineralogie identificate (rocce silicatiche ed argilliti) (“Sondaggio piezometrico - Analisi mineralogica e chimica - Val d’Agri - Area pozzo Pergola 1”, eni).

Si osserva che le rocce silicee sono più ricche in Mn rispetto alla media dei campioni argillosi. Viceversa le argilliti sono mediamente più ricche di altri elementi quali V, Cr, Ni, Zn, Rb, Zr, Ba e Ce.

E’ possibile osservare che il Manganese è caratterizzato da un andamento strettamente associato alla quantità di calcite (Figura 4-9), presente in quantità comunque inferiori al 15% peso nei campioni silicatici.

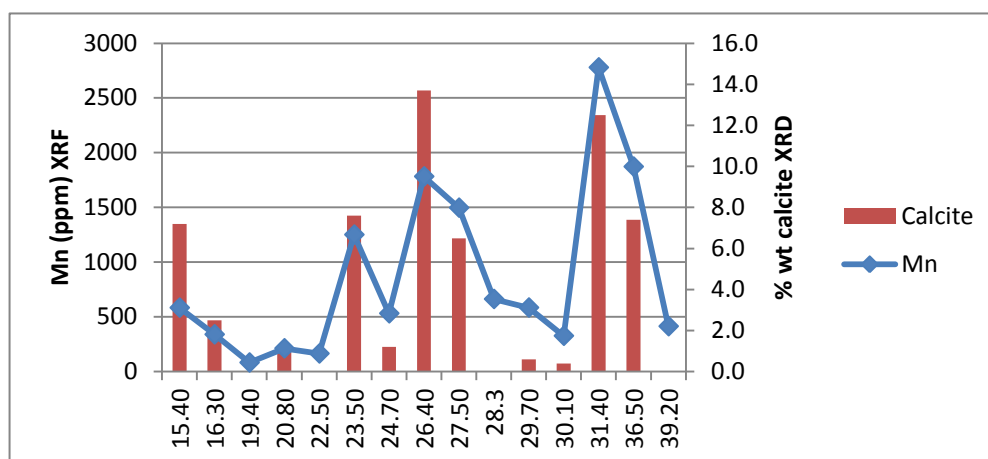


Figura 4-9: Andamento del Mn in relazione alla quantità di calcite presente nelle rocce silicatiche (“Sondaggio piezometrico - Analisi mineralogica e chimica - Val d’Agri - Area pozzo Pergola 1”, eni).

Si osservano numerose correlazioni positive tra la quantità di alcuni elementi in tracce e l’aumentare del contenuto totale di argille. Ciò è soprattutto evidente per V, Cr, Rb, Zr, La e Ce (v. Appendice 7).

Per quanto riguarda Co, Ni e Ba, anche se le correlazioni non sono molto elevate, si osservano comunque andamenti congruenti con il contenuto totale di argille (Figura 4-10). Ad esempio Co e Ni sono soprattutto presenti nel campione caratterizzato dal contenuto maggiore in argille, così come il trend in diminuzione del Ba, è sostanzialmente in sintonia con la diminuzione del contenuto in frazione argillosa.

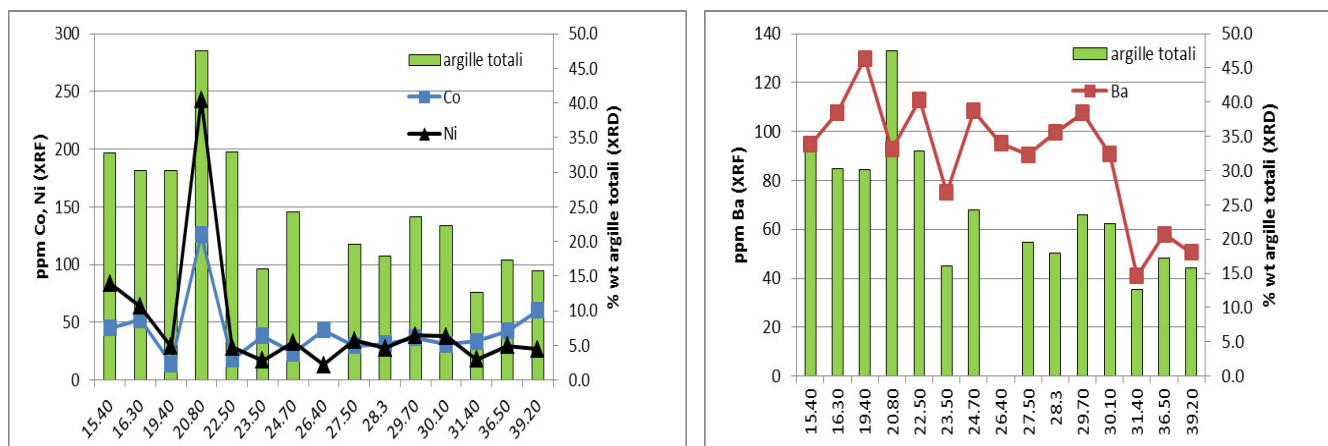


Figura 4-10: variazione del contenuto di Co, Ni (sinistra) e Ba (destra) in relazione al contenuto totale di argille per tutti i campioni analizzati ("Sondaggio piezometrico - Analisi mineralogica e chimica - Val d'Agri - Area pozzo Pergola 1", eni).


Infine sono stati quantificati gli anioni P, F, S e Cl (Tabella 5).

Tabella 4-15: analisi chimica mediante XRF degli anioni F, P, S e Cl. I dati sono espressi in ppm ("Sondaggio piezometrico - Analisi mineralogica e chimica - Val d'Agri - Area pozzo Pergola 1", eni).

PROFONDITA' (m)	descrizione litologica	F	P	S	Cl
15,4	matrice argillosa grigia con clasti centimetrici sub-arrotondati	416	194	478	14
16,3	brecce di taglia da centimetrica a millimetrica immerse in matrice fangosa giallastra	325	313	34	15
19,4	mudstone calcareo/silicei (?) di taglia centimetrica	329	221	19	7
20,8	argille grigio chiaro/scuro	273	122	0	2
22,5	brecce di taglia da centimetrica a millimetrica di natura probabilmente silicea immerse in matrice fangosa/argillosa rossastra	344	141	6	20
23,5	brecce spigolose da centimetriche a millimetriche con matrice sabbiosa giallastra	97	237	52	23
24,7	matrice argillosa e marnosa giallastra con brecce rossastre	238	239	0	10
26,4	diaspri e clasti carbonatici scuri e verdastri di taglia centimetrica	0	135	16	30
27,5	sabbie sciolte di taglia arenitica brunastre	207	198	12	11
28,3	brecce di taglia da centimetrica a millimetrica immerse in matrice fangosa giallastra	218	264	57	15
29,7	poche brecce angolose grigio scure in matrice argillosa e fangosa di colore grigio-azzurro-verdas	280	249	1950	11
30,1	poche brecce angolose grigio scure in matrice argillosa grigio-azzurro-verdastra	302	199	1445	11
31,4	granuli di taglia arenitica immersi in matrice argillo/fangosa grigiastra	0	128	304	27
36,5	sabbie grossolane (calcaree?) e poca matrice argillosa/siltosa grigie verdi e azzurre	94	153	348	12
39,2	brecce sub-angolari grigie/verdi e matrice quasi assente	223	98	295	21

Si osserva che il Cl è molto basso in tutti i campioni (≤ 30 ppm), mentre per F, P e soprattutto S i valori sono molto variabili. Lo zolfo risulta essere ben correlato, come atteso, al contenuto di pirite (FeS_2) (v. Appendice 7), fase questa presente nei campioni analizzati in concentrazioni $\leq 1\%$ peso.

Il F, analogamente a quanto già discusso per le rocce di affioramento, viene rilevato in significative quantità soprattutto nelle rocce argillose (Figura 4-11) in quanto molto probabilmente presente come sostituito dei gruppi ossidrilici in argille tipo illite.

 eni S.p.A. Distretto Meridionale	Data Marzo 2015	<p align="center"> “Pozzo esplorativo “Pergola 1” Monitoraggio acque sotterranee e superficiali nel territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo e addendum allo studio geologico comprensivo dell’analisi dei suoli e delle rocce </p> <p align="center"> Concessione Val D’Agri Comune di Marsico Nuovo (PZ) </p>	Pagina 43
---	-----------------------	---	-----------

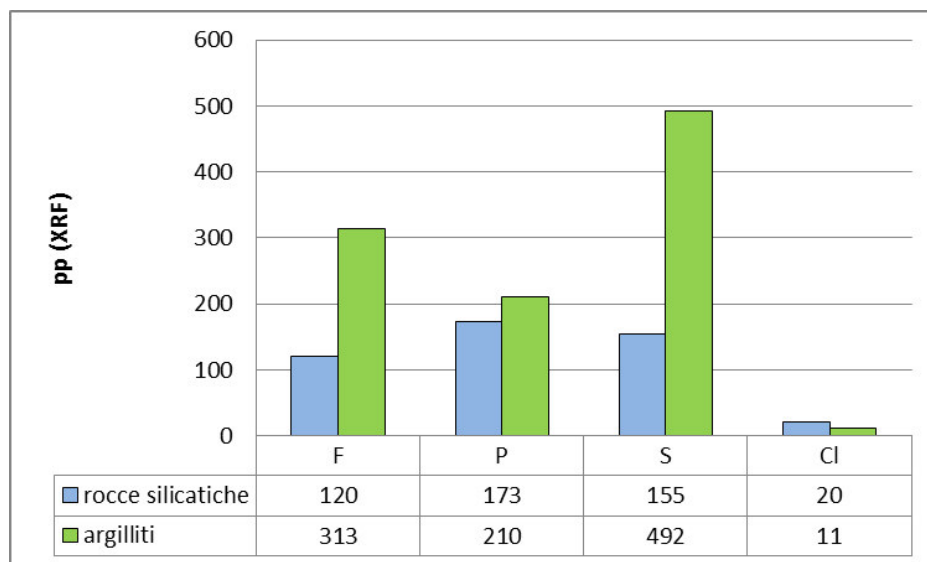



Figura 4-11: contenuto medio in F, P, S e Cl nelle due principali litologie definite: rocce silicatiche ed argilliti ("Sondaggio piezometrico - Analisi mineralogica e chimica - Val d'Agri - Area pozzo Pergola 1", eni).

 eni S.p.A. Distretto Meridionale	Data Marzo 2015	<p align="center">“Pozzo esplorativo “Pergola 1” Monitoraggio acque sotterranee e superficiali nel territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo e addendum allo studio geologico comprensivo dell’analisi dei suoli e delle rocce</p> <p align="center">Concessione Val D’Agri Comune di Marsico Nuovo (PZ)</p>	Pagina 44
---	-----------------------	--	-----------

5 CONCLUSIONI

Il presente capitolo riassume le attività di monitoraggio eseguite da AECOM Italy nel periodo 9 e 10 Dicembre 2014, nell’area che sarà oggetto di future attività di perforazione del pozzo esplorativo Pergola 1 (Comune di Marsico Nuovo, Provincia di Potenza).


Le attività di monitoraggio hanno previsto il campionamento da un fontanile posto ad ovest della postazione del pozzo, precedentemente oggetto di monitoraggio e dai punti d’acqua proposti nello studio geologico-idrogeologico (Doc. SIME_AMB_06_92, Settembre 2014) ed ubicati esternamente all’area pozzo. Come proposto nello studio geologico-idrogeologico è stato incluso anche il prelievo delle acque dal piezometro di nuova realizzazione. Nel presente documento vengono sintetizzate anche le attività di realizzazione del nuovo piezometro PzA, che è stato realizzato da eni a fine novembre 2014.

Le attività di monitoraggio acque sono state eseguite in corrispondenza di n. 7 punti, come di seguito riassunto:

- n. 1 campionamento acque sotterranee da un fontanile (denominato "abbeveratoio",) precedentemente monitorato (ottobre 2008 e maggio 2014) posto a pochi m a Nord-Ovest dalla postazione pozzo;
- n. 3 campionamenti acque superficiali (As1, As2, As3), indicate tra i punti di monitoraggio integrativi proposti nell’ambito dello studio geologico-idrogeologico di dettaglio dell’area;
- n. 2 campionamenti acque delle sorgenti (sorgente Occhio e sorgente Cuio) indicate tra i punti di monitoraggio integrativi proposti nell’ambito dello studio geologico-idrogeologico di dettaglio dell’area;
- n. 1 campionamento acque sotterranee dal piezometro di nuova realizzazione PzA, proposto nello studio geologico-idrogeologico.

I risultati dei monitoraggi possono essere così riassunti:

- confrontando i risultati dei monitoraggi delle acque con i limiti per le acque sotterranee (CSC del D.Lgs 152/06), si registrano soltanto due superamenti nel piezometro PzA per il Ferro (pari a circa 900 µg/L) e per il Manganese (pari a circa 313 µg/L);
- per quanto riguarda i restanti composti si registrano concentrazioni assenti od inferiori ai limiti di rilevabilità analitica per Idrocaburi C<12, MetilNaftaleni, Fenoli volatili, Composti alifatici alogenati cancerogeni, Composti alifatici Clorurati cancerogeni e non, Composti aromatici policiclici, Composto organici aromatici e per gran parte dei metalli;
- per quanto riguarda gli elementi principali rilevati si osserva quanto segue:
 - per quanto riguarda gli anioni principali, si rilevano tenori di bicarbonati molto simili tra i vari punti; nelle acque superficiali si osserva un contenuto di solfati, cloruri, nitrati più elevato rispetto alle acque di sorgente e sotterranee;
 - per quanto riguarda i cationi principali, si rilevano tenori molto simili tra i vari punti di campionamento, con un tenore leggermente più elevato di sodio nelle acque sotterranee (pzA);
 - per quanto riguarda i metalli nelle acque sotterranee del PzA si rilevano le concentrazioni più elevate di ferro, manganese, alluminio e boro (quest’ultimo rilevato anche in As1); per

 eni S.p.A. Distretto Meridionale	Data Marzo 2015	<p align="center">“Pozzo esplorativo “Pergola 1” Monitoraggio acque sotterranee e superficiali nel territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo e addendum allo studio geologico comprensivo dell’analisi dei suoli e delle rocce</p> <p align="center">Concessione Val D’Agri Comune di Marsico Nuovo (PZ)</p>	Pagina 45
---	-----------------------	--	-----------

quanto riguarda il bario le concentrazioni maggiori si rilevano nelle acque superficiali, mentre i tenori più bassi nelle sorgenti;

- per quanto riguarda gli idrocarburi leggeri C<12 sono assenti in tutti i punti, mentre sono presenti idrocarburi C>12 in concentrazioni basse (valori compresi tra circa 50 e 70 mg/L) in quasi tutti i punti ad eccezione del piezometro PzA.

Il presente documento riporta un approfondimento dello studio geologico e idrogeologico redatto da AECOM per conto di eni (“Pozzo esplorativo Pergola 1 - Studio geologico, idrogeologico e idrochimico di dettaglio del territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo” Concessione Val D’Agri, Comune di Marsico Nuovo (PZ), Doc. SIME_AMB_06_92, Settembre 2014).

Nell’ambito di tale approfondimento si è provveduto a prelevare ed analizzare n. 20 campioni di top-soil (TS01÷TS20) e n. 16 campioni di roccia (PE01÷PE16) al fine di valutare la composizione naturale dei terreni e delle rocce nell’intorno dell’area che ospiterà il pozzo Pergola 1. Inoltre, sono stati prelevati campioni di roccia nel corso delle attività di perforazione del piezometro PzA, realizzato in prossimità del pozzo Pergola 1.

I risultati analitici dei campioni di top soil sono stati confrontati sia con i limiti per i terreni previsti dal D.Lgs. 152/06, Tabella 1, colonna A (uso verde, residenziale), sia con i limiti della colonna B (uso commerciale ed industriale).

Dai risultati non sono emersi superamenti delle CSC per i composti delle famiglie degli idrocarburi aromatici, policiclici aromatici, idrocarburi (C><12) e per i mercaptani.


Sono stati rilevati superamenti per i seguenti parametri:

- Si rilevano diffusi superamenti delle CSC dei limiti previsti per la colonna A (verde) per i metalli, ed in particolare per Berillio e Stagno; si rilevano due superamenti del cobalto (valore massimo pari a 28.4 µg/l in TS8) ed un unico superamento in TS15 per lo zinco (pari a 339 µg/l) e per il cadmio (pari a 4.57 µg/l). In generale i valori di concentrazione sono dello stesso ordine di grandezza del limite (col. A).
- Si rileva qualche lieve superamento delle CSC (col, A), anche per i cianuri liberi, con valori di poco superiori al limite, compresi tra circa 1.2 e 1.9 µg/l.

In generale, i superamenti dei metalli (Be, Cd, Co, Sn, Zn) e dei cianuri liberi risultano diffusi in tutta l’area di rilevamento, sia nelle zone a valle (Mass.e Lombardi) che lungo i versanti montuosi dell’area di rilevamento.

Al fine di avere un quadro dettagliato della mineralogia e composizione chimica ante operam, eni ha svolto uno studio mineralogico e chimico delle rocce affioranti, campionate durante il rilievo geologico (“Studio mineralogico e chimico di rocce affioranti - Val d’Agri - Area pozzo Pergola 1” - Appendice 5, “Determinazione di Be e Sn in campioni di rocce provenienti da Val d’Agri” - Appendice 6) e uno studio mineralogico e chimico sui campioni di rocce prelevate durante il sondaggio piezometrico (PzA) nei pressi del pozzo Pergola 1 (“Sondaggio piezometrico - Analisi mineralogica e chimica - Val d’Agri - Area pozzo Pergola 1” – Appendice 7).

La composizione mineralogica di bulk delle rocce affioranti campionate ha permesso di osservare una buona corrispondenza tra descrizione litologica e composizione mineralogica. In particolare le rocce analizzate possono essere distinte in tre principali gruppi litologici e mineralogici: gruppo rocce carbonatiche, gruppo rocce silicatiche, gruppo argilliti. L’analisi chimica degli elementi maggiori conferma la composizione mineralogica rilevata. Per quanto riguarda gli elementi in traccia i campioni di roccia affioranti sono caratterizzati da due picchi di massima concentrazione nella distribuzione di Mn (valore medio 549 ppm) e Sr

 eni S.p.A. Distretto Meridionale	Data Marzo 2015	<p align="center"> “Pozzo esplorativo “Pergola 1” Monitoraggio acque sotterranee e superficiali nel territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo e addendum allo studio geologico comprensivo dell’analisi dei suoli e delle rocce </p> <p align="center"> Concessione Val D’Agri Comune di Marsico Nuovo (PZ) </p>	Pagina 46
---	-----------------------	---	-----------

(valore medio 117 ppm); seguono Ba (v.m. 57 ppm), Zr (v.m. 35 ppm), Ce (v.m. 38 ppm) e Tl (v.m. 23 ppm). Gli altri elementi sono stati rilevati in basse concentrazioni anche se, eccetto che in alcuni campioni e per alcuni elementi quali Sc, Se, Nb, Ag, superiori al LLD (Lower Limits of Detection) sperimentale.


In riferimento ai valori di metalli maggiori delle CSC riscontrati sui campioni di suolo il contenuto di Cobalto rilevato nelle rocce affioranti è compreso tra 2 e 79 ppm quindi i valori dei suoli (valore massimo 28.4 ppm) rientrano ampiamente nel range delle rocce. I valori di zinco ritrovati nelle rocce sono tutti al di sotto del limite di legge (<150 ppm) essendo compresi tra 3 e 46 ppm. Nei suoli si osservano valori compresi tra 12.9 e 109 ppm, ad eccezione di un solo valore maggiore delle CSC (339 ppm). Le concentrazioni di Berillio e Stagno nelle rocce affioranti è risultata < 1mg/kg, con valori pari a 0.7-0.8 mg/kg sul campione PE14-B.

Al fine di acquisire una casistica maggiore circa la composizione delle rocce prelevate nell’intorno dell’area che ospita il pozzo Pergola 1, eni ha realizzato uno studio mineralogico e chimico sui campioni di rocce prelevate durante il sondaggio piezometrico (PzA) nei pressi del pozzo Pergola 1. Lo studio ha permesso di riscontrare una buona corrispondenza tra descrizione litologica e composizione mineralogica. In particolare le rocce prelevate durante il sondaggio piezometrico possono essere distinte in due principali gruppi litologici e mineralogici: gruppo rocce silicatiche, gruppo argilliti. L’analisi chimica degli elementi maggiori ha confermato la composizione mineralogica rilevata. Queste rocce, infatti, presentano un picco molto elevato nella distribuzione degli elementi in tracce corrispondente al Mn (valore medio 872 ppm); altri elementi presenti mediamente in concentrazioni significative sono il Ba (valore medio 90 ppm), Zr (valore medio 61), così come Co, Ni, Rb, Sr e Ce che sono stati rilevati in concentrazione media di circa 50 ppm. Gli altri elementi sono in basse concentrazioni anche se, eccetto che in alcuni campioni e per alcuni elementi quali Se, Ag, Cs, superiori al LLD (Lower Limits of Detection) sperimentale. E’ stato inoltre possibile osservare che l’andamento degli elementi in tracce varia a seconda della mineralogia.


Da un punto di vista mineralogico i campioni prelevati durante il sondaggio, se confrontati con le rocce di affioramento caratterizzate in precedenza (Appendice 6), risultano essere più argillosi e meno ricchi in componente carbonatica, in accordo al fatto che possano essere rappresentativi della sola formazione degli scisti silicei. Inoltre, confrontando l’andamento degli elementi in tracce, esiste un buon accordo tra rocce in affioramento e quelle campionate nel sondaggio PzA. In riferimento ai valori di metalli maggiori delle CSC riscontrati sui campioni di suolo, il contenuto di Cobalto e Zinco delle rocce affioranti è caratterizzato dallo stesso ordine di grandezza dei valori osservati nelle rocce del sondaggio del PzA. Il Cobalto registra valori tra 14 e 60 ppm (ad eccezione di un solo valore maggiore pari a 126 ppm); i valori dei suoli (valore massimo 28.4 ppm) rientrano ampiamente nel range delle rocce del sondaggio. I valori di Zinco ritrovati nelle rocce del sondaggio sono compresi tra 6 e 97 e risultano quindi al di sotto del limite di legge (<150 ppm). Nei suoli si osservano valori compresi tra 12.9 e 109 ppm, ad eccezione di un solo valore maggiore delle CSC (339 ppm).

Si sottolinea che gli studi relativi ai suoli e alle rocce effettuati nell’ambito del presente documento rappresentano una caratterizzazione volta ad avere un quadro della mineralogia e composizione chimica ante operam di tali matrici.


Infine sulla base delle informazione desunte dall’analisi mineralogica effettuata da eni sui campioni di roccia prelevati dal piezometro PzA durante la perforazione, è stato possibile anche aggiornare il modello concettuale dell’area, rispetto a quanto presentato nello Studio geologico, idrogeologico e idrochimico di dettaglio del territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo” (Doc. SIME_AMB_06_92, del settembre 2014).

 eni S.p.A. Distretto Meridionale	Data Marzo 2015	<p align="center"> “Pozzo esplorativo “Pergola 1” Monitoraggio acque sotterranee e superficiali nel territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo e addendum allo studio geologico comprensivo dell’analisi dei suoli e delle rocce </p> <p align="center"> Concessione Val D’Agri Comune di Marsico Nuovo (PZ) </p>	Pagina 47
---	-----------------------	---	-----------

TAVOLE


 <p>eni S.p.A. Distretto Meridionale</p>	<p>Data Marzo 2015</p>	<p>“Pozzo esplorativo “Pergola 1” Monitoraggio acque sotterranee e superficiali nel territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo e addendum allo studio geologico comprensivo dell’analisi dei suoli e delle rocce</p> <p>Concessione Val D’Agri Comune di Marsico Nuovo (PZ)</p>	<p>Pagina 48</p>
--	--------------------------------	---	------------------

APPENDICI

 eni S.p.A. Distretto Meridionale	Data Marzo 2015	<p align="center"> “Pozzo esplorativo “Pergola 1” Monitoraggio acque sotterranee e superficiali nel territorio circostante l’area di realizzazione del pozzo e addendum allo studio geologico comprensivo dell’analisi dei suoli e delle rocce </p> <p align="center"> Concessione Val D’Agri Comune di Marsico Nuovo (PZ) </p>	Pagina 49
---	-----------------------	---	-----------


APPENDICE 1

Tabella di sintesi dei risultati dei monitoraggi acque

 <p>eni S.p.A. Divisione E&P Distretto Meridionale</p>	<p>Data Febbraio 2015</p>	<p>“Area cluster Sant’Elia (Pozzi SE1-CF7) Studio geologico, idrogeologico e idrochimico di dettaglio del territorio circostante l’area di realizzazione dei pozzi”</p> <p>Concessione Val D’Agri Comune di Marsicovetere (PZ)</p>	<p>Pagina 50</p>
--	-----------------------------------	--	------------------


APPENDICE 2

Rapporti di prova campioni acque

 <p>eni S.p.A. Divisione E&P Distretto Meridionale</p>	<p>Data Febbraio 2015</p>	<p>“Area cluster Sant’Elia (Pozzi SE1-CF7) Studio geologico, idrogeologico e idrochimico di dettaglio del territorio circostante l’area di realizzazione dei pozzi”</p> <p>Concessione Val D’Agri Comune di Marsicovetere (PZ)</p>	<p>Pagina 51</p>
--	-----------------------------------	--	------------------


APPENDICE 3

Tabella di sintesi dei risultati analitici dei campioni top-soil

 <p>eni S.p.A. Divisione E&P Distretto Meridionale</p>	<p>Data Febbraio 2015</p>	<p>“Area cluster Sant’Elia (Pozzi SE1-CF7) Studio geologico, idrogeologico e idrochimico di dettaglio del territorio circostante l’area di realizzazione dei pozzi”</p> <p>Concessione Val D’Agri Comune di Marsicovetere (PZ)</p>	<p>Pagina 52</p>
--	-----------------------------------	--	------------------


APPENDICE 4

Rapporti di prova campioni top-soil

 <p>eni S.p.A. Divisione E&P Distretto Meridionale</p>	<p>Data Febbraio 2015</p>	<p>“Area cluster Sant’Elia (Pozzi SE1-CF7) Studio geologico, idrogeologico e idrochimico di dettaglio del territorio circostante l’area di realizzazione dei pozzi”</p> <p>Concessione Val D’Agri Comune di Marsicovetere (PZ)</p>	<p>Pagina 53</p>
--	-----------------------------------	--	------------------


APPENDICE 5

"Studio mineralogico e chimico di rocce affioranti - Val d'Agri - Area pozzo Pergola 1", eni

 <p>eni S.p.A. Divisione E&P Distretto Meridionale</p>	<p>Data Febbraio 2015</p>	<p>“Area cluster Sant’Elia (Pozzi SE1-CF7) Studio geologico, idrogeologico e idrochimico di dettaglio del territorio circostante l’area di realizzazione dei pozzi”</p> <p>Concessione Val D’Agri Comune di Marsicovetere (PZ)</p>	<p>Pagina 54</p>
--	-----------------------------------	--	------------------

APPENDICE 6

“Determinazione di Be e Sn in campioni di rocce provenienti da Val d’Agri”, eni

 <p>eni S.p.A. Divisione E&P Distretto Meridionale</p>	<p>Data Febbraio 2015</p>	<p>“Area cluster Sant’Elia (Pozzi SE1-CF7) Studio geologico, idrogeologico e idrochimico di dettaglio del territorio circostante l’area di realizzazione dei pozzi”</p> <p>Concessione Val D’Agri Comune di Marsicovetere (PZ)</p>	<p>Pagina 55</p>
--	-----------------------------------	--	------------------

APPENDICE 7

"Sondaggio piezometrico - Analisi mineralogica e chimica - Val d'Agri - Area pozzo Pergola 1", eni

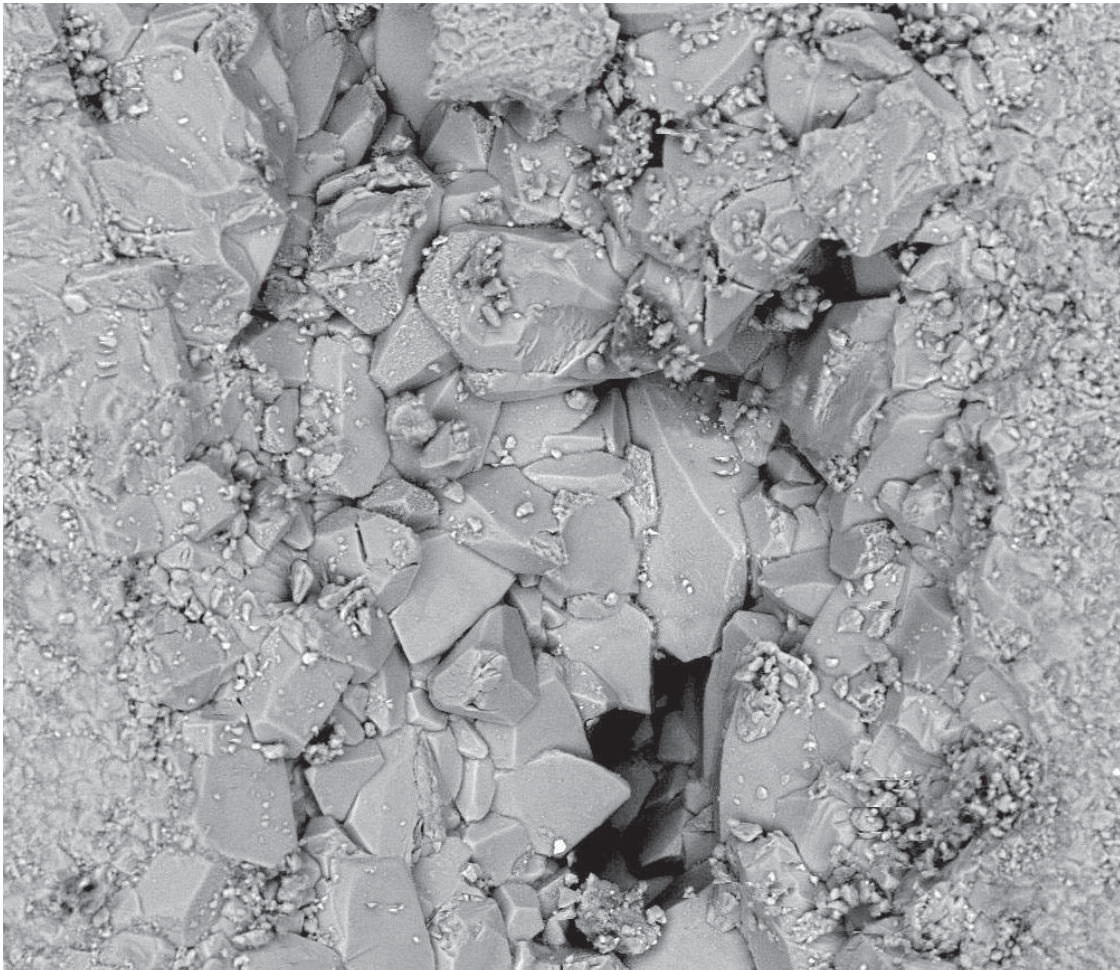
Italia - Basilicata

Val d'Agri - Area pozzo Pergola 1

studio mineralogico e chimico di rocce affioranti

eplab - geolab

Ottobre 2014





BASILICATA

VAL D'AGRI - AREA POZZO PERGOLA 1

**STUDIO MINERALOGICO E CHIMICO DI ROCCE
AFFIORANTI**

	Mineralogical and Chemical Study	Elisabetta Previde Massara <i>Elisabetta Previde Massara</i>	Nicola Bevilacqua <i>Nicola Bevilacqua</i>	9 ottobre 2014
REV.	DESCRIPTION	PREPARED BY	APPROVED BY	DATE

 eni s.p.a. Upstream and Technical Services	date Ottobre 2014	Doc. N°. GEOLAB- 2014/19	Rev.	sheet of 2 14
--	----------------------	------------------------------------	------	------------------

RITE – EPLAB

GEOLAB

Elisabetta Previde Massara e Piernatale Casali (GEOLAB)
con il contributo di Giacomo Brandazzi (GEOLAB)

GEOES/ME: 3 + 3 Cd-rom
GEOLAB: 1 + 1 Cd-rom
GEOD: 1 + 1 Cd-rom

 eni s.p.a. Upstream and Technical Services	date Ottobre 2014	Doc. N°. GEOLAB- 2014/19	Rev.	sheet of 3 14
--	----------------------	------------------------------------	------	------------------

Sommario

PREMESSA	4
METODOLOGIA DI CAMPIONAMENTO	5
RISULTATI.....	6
Caratterizzazione mineralogica e chimica delle rocce	6
Metodologia	6
Risultati	7
APPENDICE 1: foto campioni con area di prelievo	14

 eni s.p.a. Upstream and Technical Services	date	Doc. N°.	Rev.	sheet	of
	Ottobre 2014	GEOLAB- 2014/19		4	14

PREMESSA

Il presente studio ha lo scopo di valutare la composizione naturale dei terreni e delle rocce nell'intorno dell'area che ospiterà il pozzo Pergola 1, al fine di avere un quadro dettagliato della mineralogia e composizione chimica *ante operam*.

Dalle prime analisi eseguiti sui suoli è emerso che alcuni elementi superano i limiti di legge consentiti. In particolare, come riassunto in Tabella 1, sono cianuri liberi, berillio, cobalto, stagno e zinco. Al fine di verificare queste anomalie, sono stati campionate, nella stessa area, le rocce affioranti per essere sottoposte ad indagine mineralogica e chimica.

Occorre sottolineare che i metodi analitici impiegati nel presente studio sono diversi da quelli utilizzati da AECOM. In particolare presso GEOLAB vengono impiegati la diffrazione di raggi-X da polveri (XRD) per l'analisi mineralogica e la fluorescenza di raggi-X (WDS-XRF) per l'analisi chimica; AECOM invece fa riferimento a metodi ISO ed EPA (Tabella 1). Va di per sé che per un confronto e valutazioni più efficaci sarebbe necessario sottoporre ad analisi XRD ed XRF anche i suoli già analizzati da AECOM e/o viceversa AECOM dovrebbe analizzare con i metodi ISO ed EPA le rocce affioranti oggetto del presente studio. Inoltre la metodologia XRF, in uso presso GEOLAB, non può rilevare alcuni degli elementi individuati come critici in particolare i cianuri liberi ed il berillio in quanto la strumentazione utilizzata analizza elementi con $Z > 8$ e lo stagno per le basse concentrazioni indicate (1-2 ppm).

Tabella 1: elementi rilevati nei suoli di Pergola in concentrazioni superiori ai limiti di legge; analisi AECOM.

Prova	Metodo	Unità di Misura	Limiti	valori massimi rilevati nei suoli di Pergola
Cianuri liberi	ISO 17380:2013	mg/kg (su s.s.)	<1	1,99±0,61
Berillio	DM 13/09/1999 GU N°248 21/10/1999 MET.XI.1 + EPA 6010 C 2007	mg/kg (su s.s.)	<2	4,12±0,70
Cobalto	DM 13/09/1999 GU N°248 21/10/1999 MET.XI.1 + EPA 6010 C 2007	mg/kg (su s.s.)	<20	28,4±3,9
Stagno	DM 13/09/1999 GU N°248 21/10/1999 MET.XI.1 + EPA 6010 C 2007	mg/kg (su s.s.)	<1	1,85±0,58
Zinco	DM 13/09/1999 GU N°248 21/10/1999 MET.XI.1 + EPA 6010 C 2007	mg/kg (su s.s.)	<150	339±45

METODOLOGIA DI CAMPIONAMENTO

Sono state campionate delle rocce affioranti in località Pergola al fine di verificare se la composizione mineralogica e soprattutto la composizione chimica sia degli elementi maggiori che degli elementi in tracce siano congruenti con quella effettuata da AECOM sui suoli. La Figura 1 riporta le zone di campionamento delle rocce, mentre in Tabella 2 vengono elencati i campioni definiti da una sigla (PExx) e dalle coordinate geografiche. Segue anche una breve descrizione litologica.

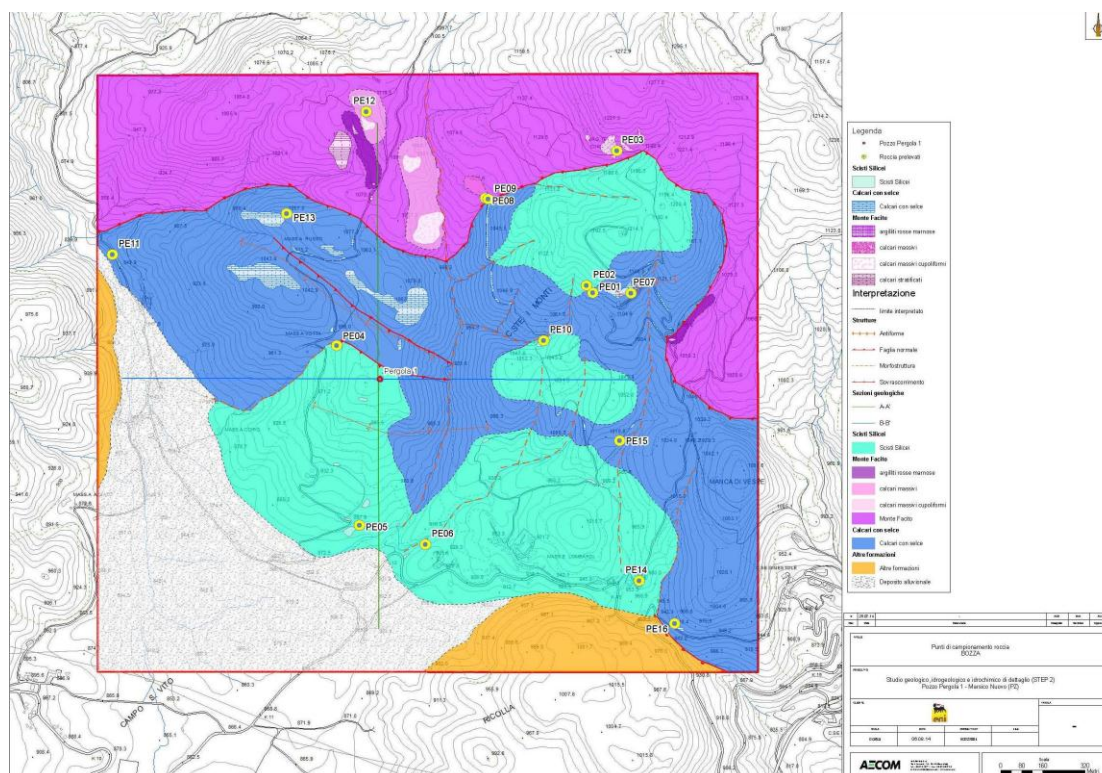


Figura 1: localizzazione dei punti di campionamento delle rocce affioranti in località Pergola (AECOM)

In Appendice 1 vengono riportate, per documentazione, le fotografie dei campioni di rocce con indicati i frammenti prelevati per le analisi mineralogiche e chimiche. In alcuni campioni è stato necessario prelevare dei plug e si è cercato di escludere dalle analisi le aree superficiali di alterazione, per altri, in cui era evidente l'eterogeneità litologica, sono stati prelevati due frammenti.

 eni s.p.a. Upstream and Technical Services	date	Doc. N°.	Rev.	sheet	of
	Ottobre 2014	GEOLAB- 2014/19		6	14

Tabella 2: elenco dei campioni di roccia prelevati in affioramento con coordinate geografiche e breve descrizione litologica (AECOM).

Sigla	Data	Latitudine	Longitudine	Descrizione
PE01	6/24/2014	40° 26' 43,1"	15° 42' 42,88"	Calccare organogeno
PE02	6/24/2014	40° 26' 43,98"	15° 42' 41,89"	Argilliti rosse alternate a marne verdastre
PE03	6/24/2014	40° 27' 0,52"	15° 42' 46,97"	Calcirudite massiva
PE04	6/25/2014	40° 26' 36,85"	15° 42' 1,59"	Calccare grigio fine
PE05	6/25/2014	40° 26' 14,7"	15° 42' 5,03"	Calccare silicifero alternato ad argilliti varicolori
PE06	7/2/2014	40° 26' 12,31"	15° 42' 15,62"	Calcari selciferi rossastri
PE07	7/3/2014	40° 26' 42,99"	15° 42' 49,04"	Calciruditi grigie con liste di selce bianca
PE08	7/3/2014	40° 26' 54,83"	15° 42' 25,74"	Calcari selciferi rossastri
PE09	7/3/2014	40° 26' 54,68"	15° 42' 26,13"	Calciruditi massive
PE10	7/3/2014	40° 26' 37,26"	15° 42' 34,89"	Alternanza di argilliti nere e calcilutiti marnose bianche
PE11	7/21/2014	40° 26' 48,24"	15° 41' 25,65"	Calccare grigio con rare liste di selce
PE12	7/21/2014	40° 27' 5,58"	15° 42' 6,68"	Calcilutiti grigie
PE13	7/21/2014	40° 26' 53,12"	15° 41' 53,73"	Calcari grigi fini massivi
PE14	7/21/2014	40° 26' 7,63"	15° 42' 49,99"	Calcari selciferi rossastri
PE15	7/22/2014	40° 26' 24,86"	15° 42' 46,99"	Calcari a grana fine con selce nerastra
PE16	7/23/2014	40° 26' 2,36"	15° 42' 55,62"	Calcari con liste di selce alternati a livelli marnosi

RISULTATI

Caratterizzazione mineralogica e chimica delle rocce

La caratterizzazione è stata effettuata utilizzando la diffrazione di raggi - X da polveri (XRD) per l'analisi mineralogica e la spettroscopia in fluorescenza di raggi (XRF) per l'analisi chimica sia in termini di elementi maggiori che in tracce.

Metodologia

L'analisi mineralogica è stata ottenuta mediante diffrazione di raggi-X da polveri (XRD) utilizzando un diffrattometro verticale, PANalytical Cubi'X, dotato di tubo di rame (CuK α , $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) ed Fast detector. I dati sono stati raccolti nell'intervallo spettrale $3^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ con step di $0.02^\circ 2\theta$ e tempo di accumulo di 10 s/step. L'identificazione delle fasi mineralogiche è stata effettuata attraverso una procedura di search-match inclusa nel software HighScore Plus della PANalytical confrontando le posizioni e le intensità relative delle riflessioni dei diffrattogrammi dei campioni analizzati, con i dati contenuti in un database di riferimento. L'analisi quantitativa di bulk è stata ottenuta applicando un metodo di full-profile fitting (basato sul metodo di Rietveld) usando il software SiroQuant (vers. 3.0). Questo metodo consiste nel minimizzare, attraverso l'affinamento di alcuni parametri strutturali, le differenze tra lo spettro XRD sperimentale e quello calcolato sulla base dei dati strutturali relativi alle singole fasi mineralogiche identificate nel campione in analisi. I risultati dell'analisi quantitativa sono espressi in % peso e normalizzati a 100 per la sola componente cristallina.

Per determinare la **composizione chimica elementare** è stato utilizzato uno spettrometro di fluorescenza di raggi-X a dispersione di lunghezza d'onda (WDXRF) della PANalytical. Il metodo Val d'Agri - Area Pozzo Pergola 1 - Studio Mineralogico e Chimico di rocce affioranti

impiegato è veloce ed accurato e richiede comunque una attenta preparazione dei campioni.

Il metodo messo a punto consente di determinare la concentrazione di elementi dal Berillio all'Uranio, nel range di concentrazione da pochi ppm alle % peso. In generale, elementi pesanti (elevato numero atomico) hanno un limite di rilevazione migliore rispetto agli elementi leggeri. Diverse curve di calibrazione con campioni standard certificati sono state acquisite così da poter effettuare analisi quantitative sia degli elementi maggiori che degli elementi in tracce.

L'analisi chimica degli elementi maggiori viene di norma anche impiegata per controllare la qualità del dato mineralogico ottenuto mediante XRD attraverso l'utilizzo di un software, sviluppato in proprio, che tiene conto delle stechiometrie (e quindi della composizione chimica) delle principali fasi mineralogiche identificate nell'analisi mineralogica mediante tecniche diffrattometriche.

Risultati

La Tabella 3 riporta la composizione mineralogica di bulk delle rocce campionate.

Tabella 3: analisi mineralogica di bulk dei campioni di roccia prelevati in affioramento in località Pergola. I dati sono espressi in % peso e normalizzati a 100% per la componente cristallina.

Sigla	Litologia/descrizione ✨	note	carbonati					silicati							minerali accessori		Σ	
			calcite	dolomite	ankerite	siderite	carbonati totali	quarzo	K-feldspato	plagioclasio	illite "type" (1)	caolinite	clorite	argille totali + miche	pirite	ematite		
PE 01	Calccare organogeno		91.5	0.0	0.0	0.5	92.0	8.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
PE 02 A	Argilliti rosse alternate a mame verdastre	campione rossastro, argilliti	15.3	0.0	0.0	0.0	15.3	29.0	0.0	0.0	48.7	0.0	0.0	48.7	0.7	6.3	100.0	
PE 02 B		campione più chiaro, calcare	83.0	0.0	0.0	0.0	83.0	8.4	0.0	0.0	8.6	0.0	0.0	8.6	0.0	0.0	100.0	
PE 03	Calcirudite massiva		98.4	0.0	0.0	0.0	98.4	1.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	
PE 04	Calccare grigio fine		99.5	0.0	0.0	0.0	99.5	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	
PE 05 A	Calccare silicifero alternato ad argilliti varicolori	campione più chiaro, calcare	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	98.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.9	1.9	0.0	0.0	100.0
PE 05 B		campione rossastro, argilliti	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	98.3	0.0	0.0	0.0	0.0	1.7	1.7	0.0	0.0	100.0	
PE 06	Calcarei selciferi rossastri		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	89.4	0.0	0.0	7.4	0.0	1.5	8.9	0.0	1.7	100.0	
PE 07 A	Calciruditi grigie con liste di selce bianca	campione più chiaro, calcare	2.0	91.2	4.3	0.0	97.5	2.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	
PE 07 B		selce bianca	0.6	16.7	1.5	0.0	18.8	81.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	
PE 08	Calcarei selciferi rossastri		12.4	0.0	0.0	0.0	12.4	60.8	0.0	15.4	7.3	1.1	3.0	11.4	0.0	0.0	100.0	
PE 09	Calciruditi massive		60.3	37.4	1.6	0.0	99.3	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	
PE 10	Alternanza di argilliti nere e calcilutiti marmose bianche		73.2	0.7	1.0	0.0	74.9	22.6	0.0	2.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	
PE 11	Calccare grigio con rare liste di selce		85.2	0.6	0.7	0.0	86.5	9.1	0.0	0.0	4.4	0.0	0.0	4.4	0.0	0.0	100.0	
PE 12	Calcilutiti grigie		75.6	3.5	11.9	0.0	91.0	3.3	0.0	1.9	3.5	0.0	0.0	3.5	0.0	0.3	100.0	
PE 13	Calcarei grigi fini massivi		99.2	0.0	0.0	0.0	99.2	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	
PE 14 A	Calcarei selciferi rossastri	campione rossastro, argilliti	1.9	0.0	0.0	0.0	1.9	86.1	0.0	0.0	10.9	0.0	0.0	10.9	0.0	1.1	100.0	
PE 14 B		campione più chiaro, calcare	0.5	0.0	0.0	0.0	0.5	79.8	0.0	3.7	11.9	0.0	2.0	13.9	0.0	2.1	100.0	
PE 15	Calcarei a grana fine con selce nerastra		27.6	0.4	0.0	0.0	28.0	67.4	0.0	0.0	4.6	0.0	0.0	4.6	0.0	0.0	100.0	
PE 16 A	Calcarei con liste di selce alternati a livelli mamosi		10.0	0.0	0.0	0.0	10.0	90.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	
PE 16 B			70.9	0.3	0.0	0.0	71.2	27.0	0.0	0.0	1.8	0.0	0.0	1.8	0.0	0.0	100.0	



gruppo rocce carbonatiche
gruppo rocce silicatiche
gruppo argilliti

Si riscontra una buona corrispondenza tra descrizione litologica e composizione mineralogica. In particolare le rocce analizzate possono essere distinte in tre principali gruppi litologici e mineralogici:

- 1) **Gruppo rocce carbonatiche** (calcarei organogeni, calciruditi e calcari vari, evidenziati in Tabella 3 in giallo) costituiti prevalentemente da calcite con dolomite/ankerite generalmente minoritaria tranne che nel campione PE07A in cui la dolomite è prevalente.
- 2) **Gruppo rocce silicatiche** (prelevati da campioni definiti litologicamente come calcari selciferi ma che presentavano delle situazioni di eterogeneità anche cromatiche, evidenziati

 eni s.p.a. Upstream and Technical Services	date	Doc. N°.	Rev.	sheet	of
	Ottobre 2014	GEOLAB- 2014/19		8	14

in azzurro). In questi campioni il quarzo è la fase prevalente con argille minoritarie e soprattutto rappresentate dall'illite type, mentre caolinite e/o clorite sono saltuariamente presenti. Il K-feldspato è assente, mentre il plagioclasio è significativo solo nel campione PE08.

- 3) **Gruppo argilliti.** Ne è stato campionato solo uno (PE02 A) ricco in argille (circa 48% peso) con rappresentata solo la fase "illite type" (evidenziato in verde).

Con il termine "illite type" si intende quel gruppo di minerali argillosi che sono identificati principalmente dal picco di diffrazione che cade a circa 10 Å e che è tipico dell'illite, della muscovite e di un interstrato I/S (illite/smectite) con bassa frazione smectitica. In effetti nell'analisi mineralogica di bulk non è possibile separare e quantificare con accuratezza queste tre fasi, anche se, dall'analisi del profilo del picco di diffrazione a 10 Å la componente smectitica è da considerarsi minoritaria nella totalità dei campioni analizzati.

Si segnala infine in alcuni campioni la presenza di ematite (ossido di Fe, Fe₂O₃) molto probabilmente come prodotto di alterazione/ossidazione secondaria di fasi contenenti Fe, quali solfuri (pirite) e/o argille.

L'analisi chimica degli elementi maggiori, riportata in Tabella 4, conferma la composizione mineralogica sopra discussa come anche evidenziato dalle correlazioni riportate nelle Figure 2-4. In particolare ottimo è l'accordo tra contenuto di Ca (CaO) e % di calcite (Figura 2), eccetto che per il campione evidenziato con la freccia in cui elevato è il contenuto di dolomite; così come tra Al (Al₂O₃) e argille totali (Figura 3). Anche tra Fe (Fe₂O₃) e K (K₂O) e contenuto totale di argille la correlazione è alta (Figura 4).

Tabella 4: composizione chimica ottenuta mediante XRF degli elementi chimici maggiori espressi nella forma ossidica più comune. I dati sono espressi in % peso.

codice campione	Litologia/descrizione	note	elementi maggiori (% peso) analisi semi-quantitativa							
			Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	K2O	CaO	TiO2	Fe2O3
PE 01	Calccare organogeno		0.1	0.7	0.5	9.9	0.1	87.9	0.0	0.4
PE 02 A	Argilliti rosse alternate a marne verdastre	campione rossastro, argilliti	0.2	2.7	15.6	55.4	5.3	9.7	1.0	9.4
PE 02 B		campione più chiaro, calcare	0.1	1.3	4.3	18.2	1.3	71.8	0.3	2.2
PE 03	Calcuridite massiva		0.0	0.6	0.5	2.1	0.1	96.2		0.3
PE 04	Calccare grigio fine		0.1	0.7	0.8	1.3	0.1	96.2	0.1	0.3
PE 05 A	Calccare silicifero alternato ad argilliti varicolori	campione più chiaro, calcare	0.1	0.4	3.6	92.6	0.4	0.9	0.1	1.5
PE 05 B		campione rossastro, argilliti	0.1	0.3	3.4	93.8	0.3	0.2	0.1	1.1
PE 06	Calcari selciferi rossastri		0.1	0.5	3.5	92.5	0.9	0.1	0.1	2.1
PE 07 A	Calcuriditi grigie con liste di selce bianca	campione più chiaro, calcare	0.1	26.8	0.6	5.7	0.1	66.2	0.0	0.3
PE 07 B		selce bianca	quantità non sufficiente di campione							
PE 08	Calcari selciferi rossastri		1.7	1.2	8.2	73.9	0.8	10.5	0.5	2.7
PE 09	Calcuriditi massive		0.0	7.7	1.2	3.3	0.3	86.3	0.1	0.7
PE 10	Alternanza di argilliti nere e calcilutiti marnose bianche		0.1	1.0	1.4	30.3	0.4	65.5	0.1	1.1
PE 11	Calccare grigio con rare liste di selce		0.0	1.0	1.5	12.1	0.5	83.3	0.1	1.1
PE 12	Calcilutiti grigie		0.2	2.9	2.1	8.4	0.5	83.7	0.2	1.5
PE 13	Calcari grigi fini massivi		0.0	0.7	0.5	1.7	0.2	96.4	0.0	0.3
PE 14 A	Calcari selciferi rossastri	campione rossastro, argilliti	0.1	0.5	4.0	89.4	0.9	2.4	0.2	2.1
PE 14 B		campione più chiaro, calcare	0.3	1.0	6.9	85.2	1.4	0.4	0.6	4.0
PE 15	Calcari a grana fine con selce nerastra		0.1	0.7	2.4	69.5	0.7	25.5	0.1	0.9
PE 16 A	Calcari con liste di selce alternati a livelli marnosi		0.1	0.2	0.6	88.8	0.1	9.9	0.0	0.2
PE 16 B			0.1	0.5	1.0	33.6	0.4	63.2	0.0	0.9

Le ottime correlazioni visibili nelle Figure 2-4 oltre ad indicare che questi elementi chimici sono pertinenti alle fase mineralogiche individuate, sono a supporto della bontà del modello mineralogico adottato.

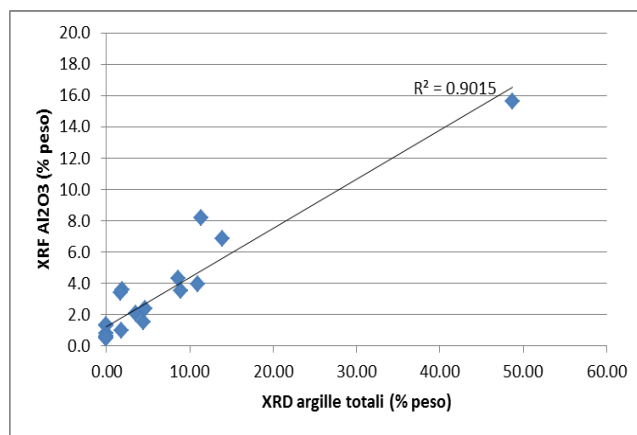
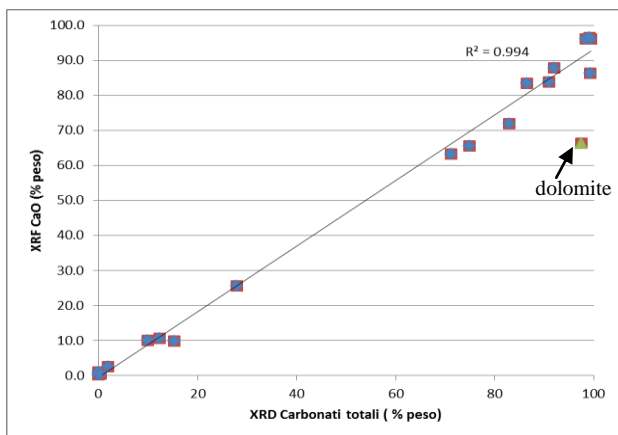


Figura 2: correlazione tra carbonati totali (XRD) e CaO (XRF)

Figura 3: correlazione tra argille totali (XRD) e Al₂O₃ (XRF)

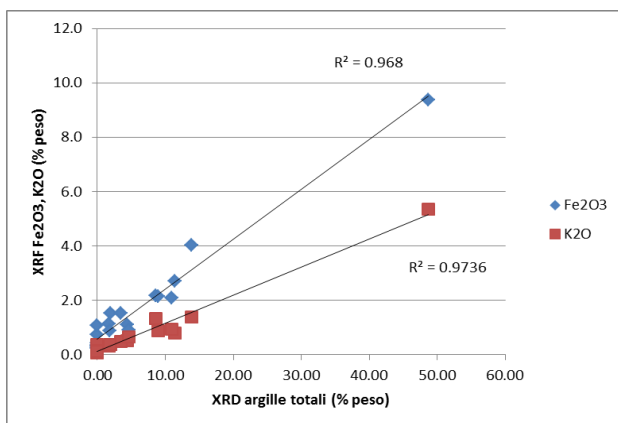


Figura 4: correlazione tra argille totali (XRD), Fe₂O₃ e K₂O (XRF)

La Tabella 5 riporta l'analisi completa degli elementi in tracce.

Tabella 5: composizione chimica ottenuta mediante XRF degli elementi chimici in tracce. I dati sono espressi in ppm.

codice campione	Litologia/descrizione	note	elementi in tracce (ppm)																																
			Sc	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	Se	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ag	I	Cs	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Yb	Hf	Ta	Tl	Th	U	
		LD*	2	3	2	2	4	2	2	1			8			1	1	1	1	1	1	6	10			8	37	4	0	2	8	1	27	0	2
PE 01	Calccare organogeno		0	0	4	644	79	6	2	5	0	7	3	4	3	119	11	3	1	2	0	7	7	66	8	37	4	0	2	8	1	27	0	2	
PE 02 A	Argilliti rosse alternate a mame verdastre	campione rossoastro, argilliti	12	64	61	483	17	47	8	46	16	9	2	3	149	69	34	184	15	2	0	2	14	156	44	98	27	8	2	14	1	26	9	1	
PE 02 B	Calcirudite massiva	campione più chiaro, calcare	0	11	15	523	11	11	21	13	3	6	2	3	28	152	29	49	4	3	0	2	7	53	23	56	25	7	5	11	2	26	1	1	
PE 03	Calcirudite massiva		0	0	4	174	14	6	5	12	0	6	3	3	2	102	13	2	1	3	0	3	10	43	11	52	5	0	1	8	1	26	0	1	
PE 04	Calccare grigio fine		0	5	7	531	9	3	5	7	0	6	4	4	3	420	3	3	1	2	0	4	10	27	2	38	0	0	2	11	0	26	0	1	
PE 05 A	Calccare silicifero alternato ad argilliti varicolori	campione più chiaro, calcare	2	13	13	1544	46	17	9	13	3	10	1	2	14	19	4	22	3	3	2	5	2	73	11	27	1	5	4	7	0	20	0	0	
PE 05 B		campione rossoastro, argilliti	1	12	27	2372	61	11	7	10	3	12	2	2	13	20	4	22	3	3	1	3	2	64	6	33	0	1	3	8	0	18	1	0	
PE 06	Calcari selciferi rossoastri		2	17	22	136	57	21	17	17	4	12	2	1	27	19	4	20	3	2	0	3	2	56	7	24	4	1	4	8	0	20	1	1	
PE 07 A	Calciruditi grigie con liste di selce bianca	campione più chiaro, calcare	0	2	4	164	15	4	2	4	0	7	2	3	2	48	9	2	1	2	0	2	0	13	9	17	0	3	2	10	1	23	0	0	
PE 07 B		selce bianca																																	
PE 08	Calcari selciferi rossoastri		5	24	26	645	31	12	14	28	6	10	2	3	24	136	17	204	7	3	0	2	0	259	13	36	5	4	3	14	1	22	3	1	
PE 09	Calciruditi massive		0	1	7	170	6	6	4	13	1	7	3	3	6	46	9	8	1	2	0	0	5	19	7	31	2	3	3	8	2	25	0	1	
PE 10	Alternanza di argilliti nere e calciruditi marmose bianche		0	6	6	282	7	8	6	6	1	7	3	3	9	111	12	12	2	3	0	3	7	18	4	33	1	5	3	10	0	24	0	2	
PE 11	Calccare grigio con rare liste di selce		0	4	7	234	11	9	14	14	1	7	2	3	8	134	8	7	2	3	0	8	6	27	10	26	3	0	4	7	2	24	0	2	
PE 12	Calciruditi grigie		0	7	7	701	7	6	5	15	1	7	2	3	11	570	5	12	2	3	0	0	5	45	9	39	2	1	1	9	1	25	0	2	
PE 13	Calcari grigi fini massivi		0	0	3	167	2	3	3	7	1	7	2	4	3	122	8	3	1	2	0	2	4	0	18	41	3	3	3	8	2	26	0	1	
PE 14 A	Calcari selciferi rossoastri	campione rossoastro, argilliti	4	17	9	1604	19	35	39	13	4	8	2	12	26	21	7	39	4	2	0	2	0	64	9	43	2	1	1	10	0	21	0	0	
PE 14 B		campione più chiaro, calcare	7	35	30	146	25	55	25	40	7	9	2	2	42	35	13	83	9	2	0	6	0	88	16	43	10	3	3	9	0	21	3	0	
PE 15	Calcari a grana fine con selce nerastra		3	9	14	186	29	17	10	19	2	9	3	3	13	39	12	15	2	3	0	0	6	33	3	22	4	1	2	9	0	21	1	0	
PE 16 A	Calcari con liste di selce alternati a livelli mamosi		1	3	11	38	33	13	3	3	1	9	2	3	3	29	2	4	1	3	2	5	3	33	0	13	0	1	1	8	0	19	0	0	
PE 16 B			0	9	8	246	7	10	9	5	1	7	2	3	6	122	16	5	1	4	0	0	6	14	18	53	15	0	3	11	1	24	1	3	

*LLD= Lower Limits of Detection – riportato per gli elementi ritenuti di maggiore interesse

Si osserva, ancor meglio nella Figura 6, che queste rocce presentano due picchi di massima concentrazione nella distribuzione degli elementi in tracce corrispondenti al Mn (valore medio 549 ppm) e allo Sr (valore medio 117 ppm); seguono Ba (v.m. 57 ppm), Zr (v.m. 35 ppm), Ce (v.m. 38 ppm) e Tl (v.m. 23 ppm). Gli altri elementi sono stati rilevati in basse concentrazioni anche se, eccetto che in alcuni campioni e per alcuni elementi quali Sc, Se, Nb, Ag, superiori al LLD (Lower Limits of Detection) sperimentale.

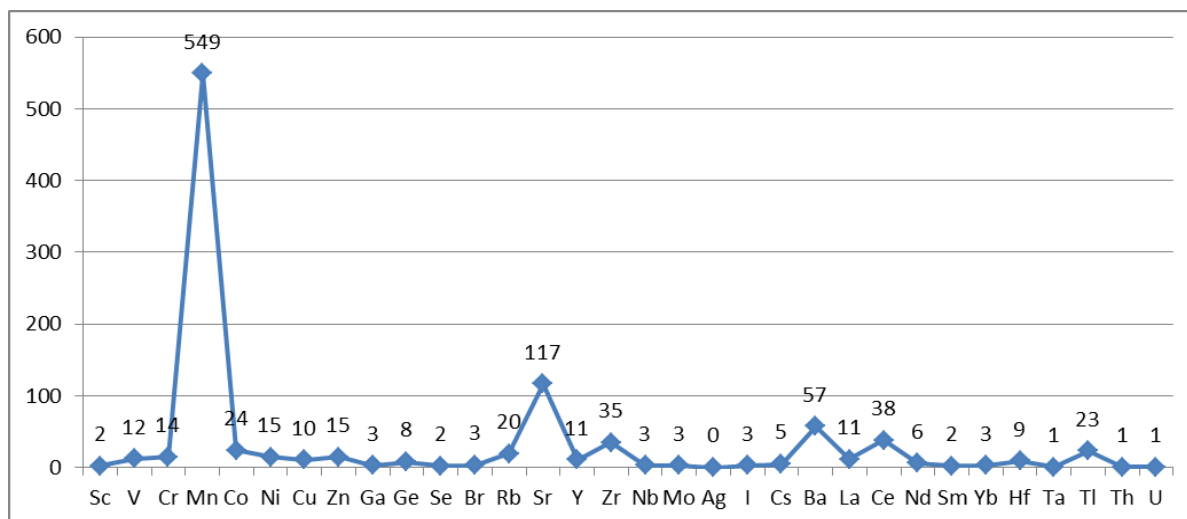


Figura 5: andamento, espresso come valore medio, degli elementi in tracce nei campioni di rocce affioranti in località Pergola.

Interessante è anche notare come l'andamento degli elementi in tracce vari a seconda della mineralogia. In Figura 6 e Tabella 6 sono riportati rispettivamente gli andamenti ed i valori medi

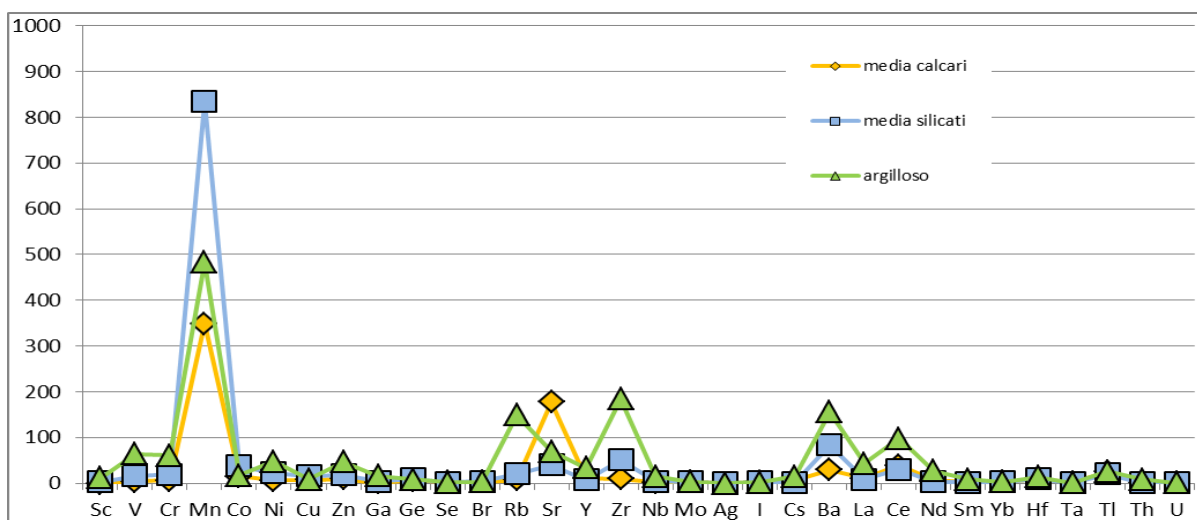


Figura 6: andamento medio degli elementi in tracce nei campioni di rocce affioranti in località Pergola suddivisi nelle tre principali litologie/mineralogie identificate.

degli elementi in tracce dei tre principali gruppi mineralogici definiti nel paragrafo precedente (carbonati, silicati e argille). Si osserva come le rocce silicatiche siano più ricche in Mn rispetto alla media dei calcari e del campione argilloso. In particolare i campioni PE07 e PE14 risultano molto arricchiti in Mn (valori compresi tra 1500 e 2400 ppm). Viceversa i calcari, come atteso, sono

relativamente più ricchi in Sr, essendo questo elemento un comune sostituto del Ca nella struttura della calcite.

Tabella 6: elementi in tracce, valori medi per le tre principali litologie identificate confrontati con il valore medio di tutti i campioni di roccia analizzati in località Pergola. I dati sono espressi in ppm.

	Sc	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	Se	Br	Pb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ag	I	Cs	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Yb	Hf	Ta	Tl	Th	U
media tutti i campioni	2	12	14	549	24	15	10	15	3	8	2	3	20	117	11	35	3	3	0	3	5	57	11	38	6	2	3	9	1	23	1	1
media calcari	0	4	7	349	15	6	7	9	1	7	2	3	7	177	11	10	1	3	0	3	6	30	11	38	6	2	3	9	1	25	0	1
media silicati	3	16	19	834	38	23	16	18	4	10	2	3	20	40	8	51	4	3	1	3	2	84	8	30	3	2	3	9	0	20	1	0
argilloso	12	64	61	483	17	47	8	46	16	9	2	3	149	69	34	184	15	2	0	2	14	156	44	98	27	8	2	14	1	26	9	1

Il campione argilloso oltre a Rb, Zr, Ba e Ce è caratterizzato anche da contenuti più elevati in V, Cr, Ni e Zn. A conferma che questi elementi siano pertinenti all'argilla le correlazioni tra gli stessi ed il contenuto totale di argille di tutti i campioni analizzati è mediamente alto (Figura 7).

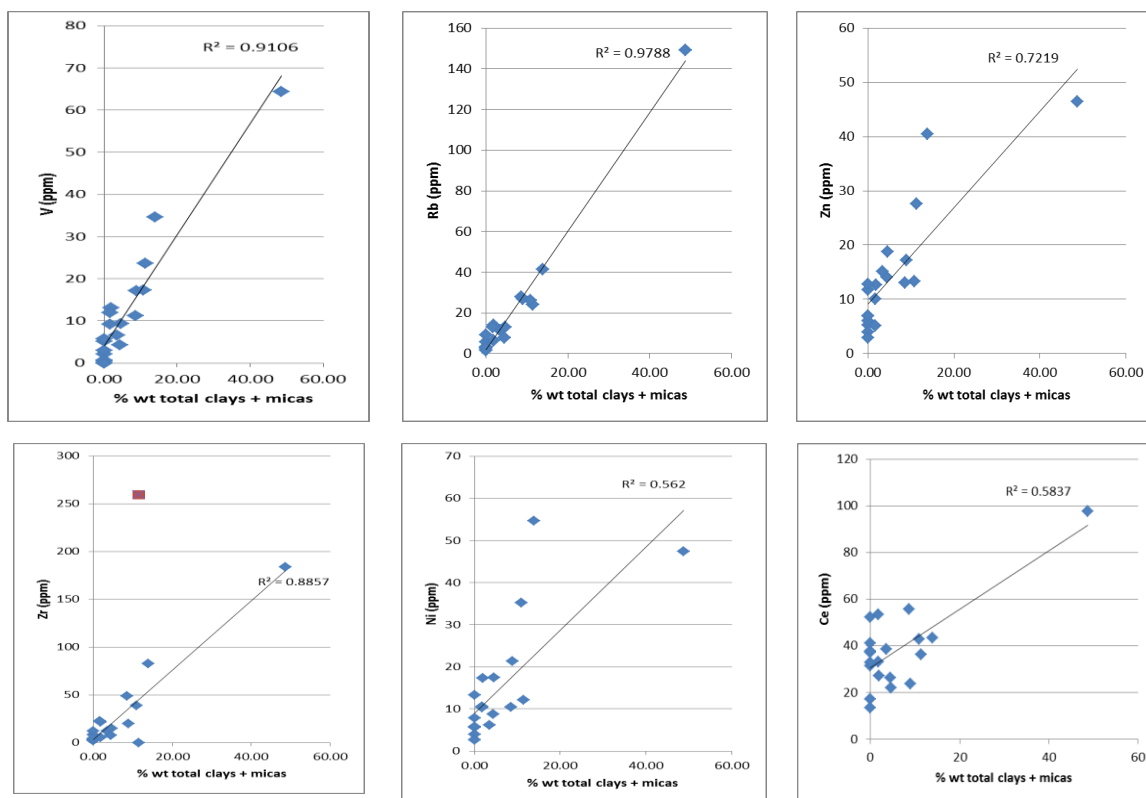


Figura 7: correlazioni tra quantità di alcuni elementi in tracce (XRF) e contenuto totale di minerali argillosi (XRD). Si osserva soprattutto per V, Rb, Zn e Zr le ottime correlazioni ad indicare che questi elementi sono pertinenti alla componente argillosa.

Per quanto riguarda le concentrazioni anomale riscontrate da AECOM sui campioni di suolo e riportati in Tabella 1, il contenuto di Co rilevato nelle rocce è compreso tra 2 e 79 ppm (Tabella 2) quindi i valori dei suoli (valore massimo 28.4 ppm) rientrano ampiamente nel range delle rocce. Mentre per lo Zn i valori ritrovati nelle rocce sono tutti al di sotto del limite di legge (<150 ppm) essendo compresi tra 3 e 46 ppm. D'altra parte anche sui suoli è stato ritrovato un solo valore anomalo (339 ppm) eventualmente da rivalutare.

Infine sono stati quantificati gli anioni P, F, S e Cl (Tabella 7). Soprattutto F e P sono presenti in quantità significative con valori medi rispettivamente di 113 ppm e 98 ppm, mentre Cl e soprattutto

S sono relativamente bassi. Si osserva inoltre che le concentrazioni di questi elementi variano molto da campione a campione. Si sottolinea che l'analisi XRD non ha rilevato la presenza di fasi minerali univoche per questi anioni quali solfuri/solfati, fluoruri, cloruri o fosfati, a causa, comunque della loro generale bassa concentrazione.

Tabella 7: analisi chimica mediante XRF degli anioni F, P, S e Cl. I dati sono espressi in ppm.

codice campione	Litologia/descrizione	note	anioni (ppm)			
			F	P	S	Cl
PE 01	Calcere organogeno		34	31	30	64
PE 02 A	Argilliti rosse alternate a marne verdastre	campione rossastro, argilliti	827	288	0	25
PE 02 B		campione più chiaro, calcare	150	97	16	45
PE 03	Calcirudite massiva		55	23	1	32
PE 04	Calcere grigio fine		59	86	53	42
PE 05 A	Calcere silicifero alternato ad argilliti varicolori	campione più chiaro, calcare	0	86	0	36
PE 05 B		campione rossastro, argilliti	0	73	0	62
PE 06	Calcari selciferi rossastri		138	42	0	52
PE 07 A	Calciruditi grigie con liste di selce bianca	campione più chiaro, calcare	0	46	4	61
PE 07 B		selce bianca				
PE 08	Calcari selciferi rossastri		75	310	21	92
PE 09	Calciruditi massive		0	141	0	44
PE 10	Alternanza di argilliti nere e calcilutiti marnose bianche		118	81	14	66
PE 11	Calcere grigio con rare liste di selce		103	110	37	52
PE 12	Calcilutiti grigie		0	25	99	41
PE 13	Calcari grigi fini massivi		65	16	11	96
PE 14 A	Calcari selciferi rossastri	campione rossastro, argilliti	6	86	0	33
PE 14 B		campione più chiaro, calcare	247	150	0	50
PE 15	Calcari a grana fine con selce nerastra		185	90	5	90
PE 16 A	Calcari con liste di selce alternati a livelli marnosi		106	29	3	87
PE 16 B			101	149	44	52

Si osserva che, considerando i valori medi delle tre principali litologie (Figura 8), F e P sono presenti in quantità maggiori nel campione argilloso.

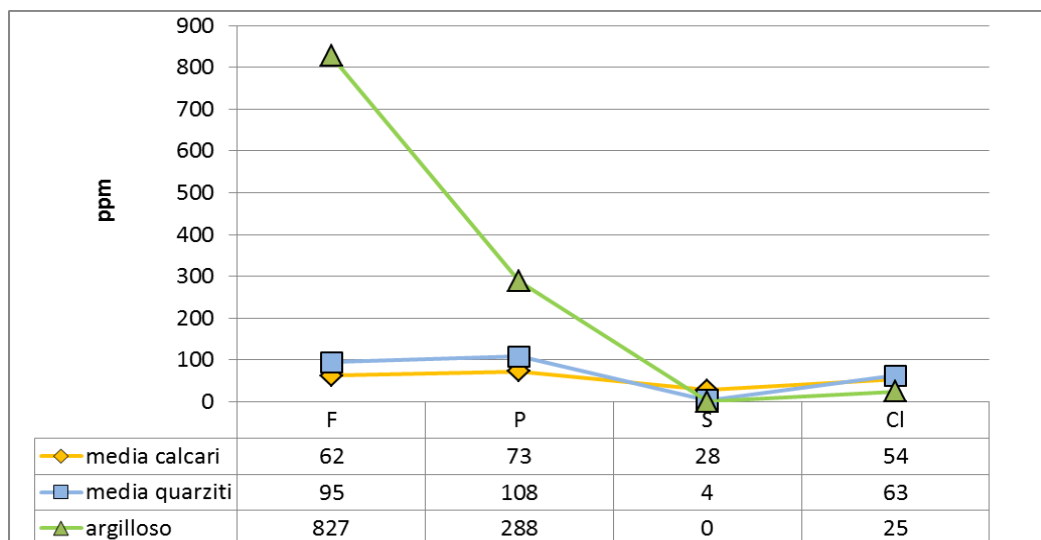


Figura 8: andamento, espresso come valore medio, degli anioni F, P, S, Cl nei campioni di rocce affioranti in località Pergola suddivisi nelle tre principali litologie/mineralogie identificate.

Relativamente ai suoli analizzati da AECOM si conferma il basso tenore di S e Cl anche nelle rocce, viceversa per il F si segnalano valori nelle rocce mediamente più elevati ed in molti campioni al sopra del limite previsto per legge (<100 ppm); il F potrebbe comunque essere presente come sostituyente dei gruppi ossidrilici in argille tipo illite ed, in effetti il suo contenuto è abbastanza ben correlato alle quantità rilevate mediante XRD di questa fase minerale (Figura 9).

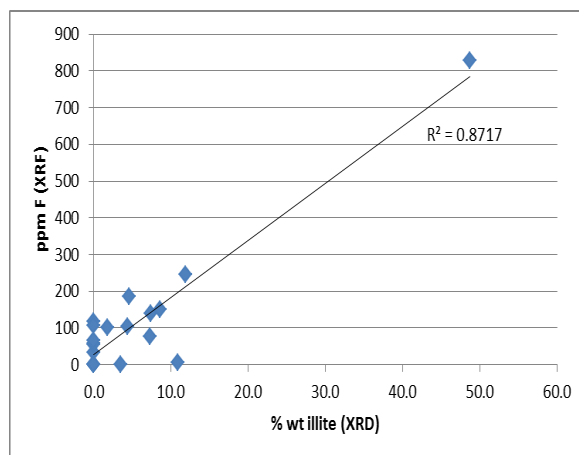



Figura 9: correlazione tra quantità di F (XRF) e contenuto di illite (XRD).

 eni s.p.a. Upstream and Technical Services	date Ottobre 2014	Doc. N°. GEOLAB- 2014/19	Rev.	sheet 14	of 14
--	----------------------	------------------------------------	------	-------------	----------

APPENDICE 1: foto campioni con area di prelievo

**Val D'Agri
PE 01**

Calcare Organogeno



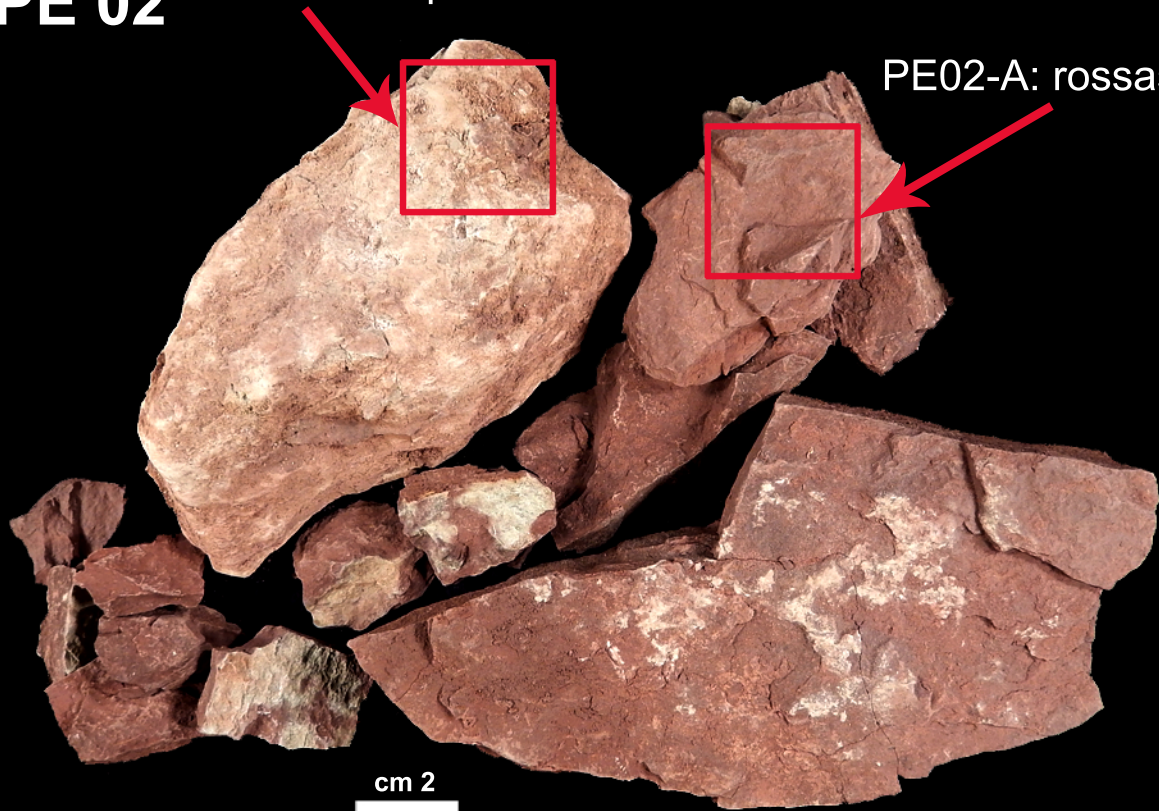
PE01: plug

Val D'Agri
PE 02

Argilliti Rosse Alternate A
Marne Verdastre

PE02-B: più chiaro

PE02-A: rossastro



Val D'Agri PE 03

Calcirudite Massiva

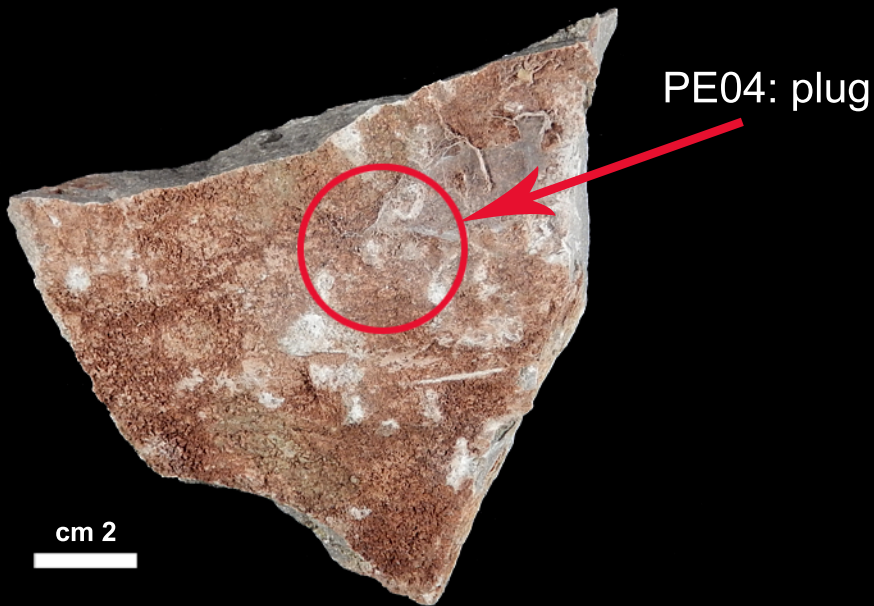


PE03: plug

cm 2

Val D'Agri PE 04

Calcare Grigio Fine



Val D'Agri PE 05

Calcarea Selcifero Alternato Ad Argille Varicolori



PE05-A: parte più
chiara calcarea

PE05-B: parte rossastra, argilliti

Val D'Agri PE 06

Calcarea Selcifero Rossastro

PE06



Val D'Agri PE 07

Calciruditi Grigie Con Liste Di Selce Bianca



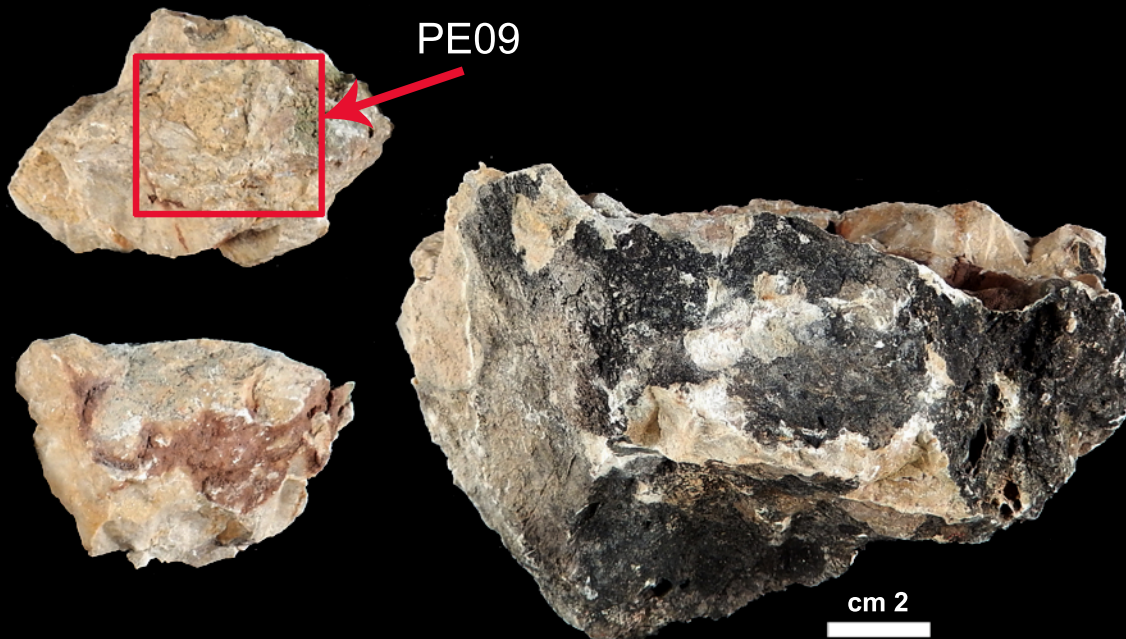
Val D'Agri PE 08

Calcare Selcifero Rossastro



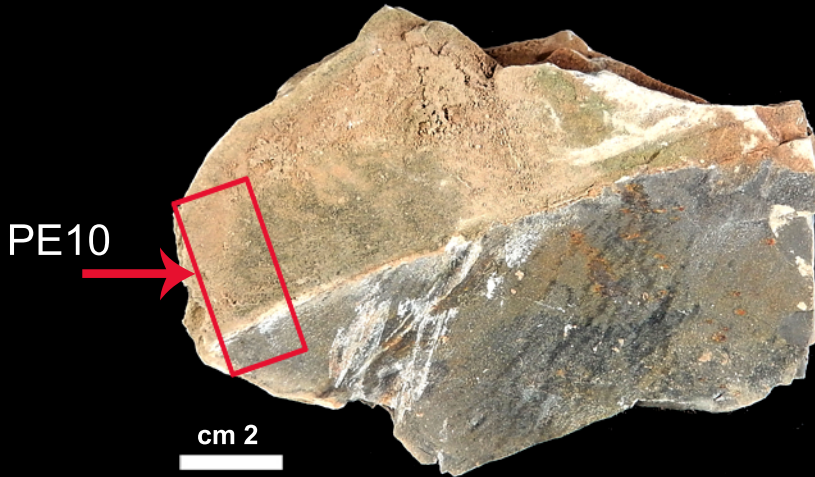
Val D'Agri PE 09

Calciruditi Massive



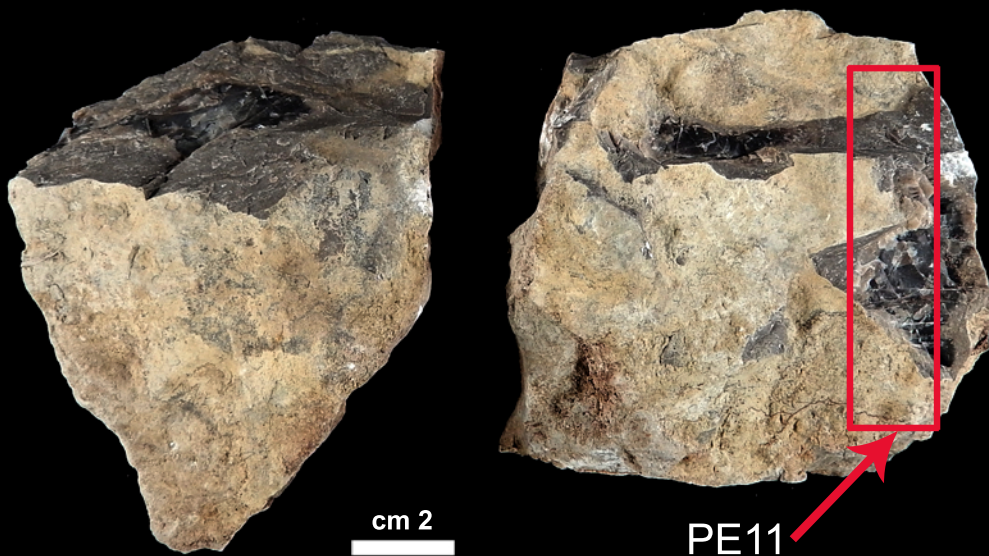
Val D'Agri PE 10

Alternanze Di Argilliti Nere E
Calcilutiti Marnose Bianche



Val D'Agri PE 11

Calcarea Grigio Con Rare Liste Di Selce



Val D'Agri PE 12

Calciti Grigie

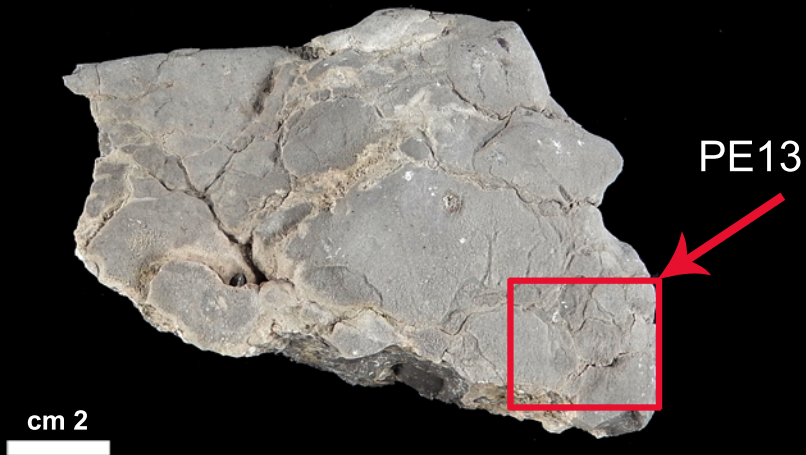


cm 2



Val D'Agri PE 13

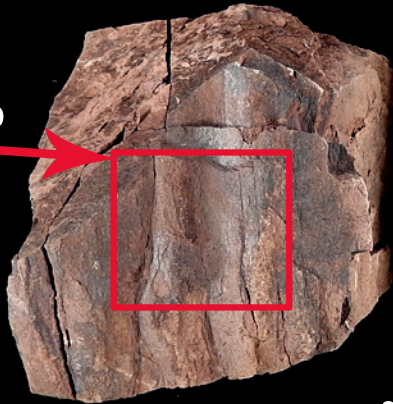
Calcare Grigio Fine



Val D'Agri PE 14

Calccare Selcifero Rossastro

PE14-A:
rossastro



cm 2

PE14-B:
più chiaro



Val D'Agri PE 15

Calccare A Grana Fine Con Selce Nerastra



PE15

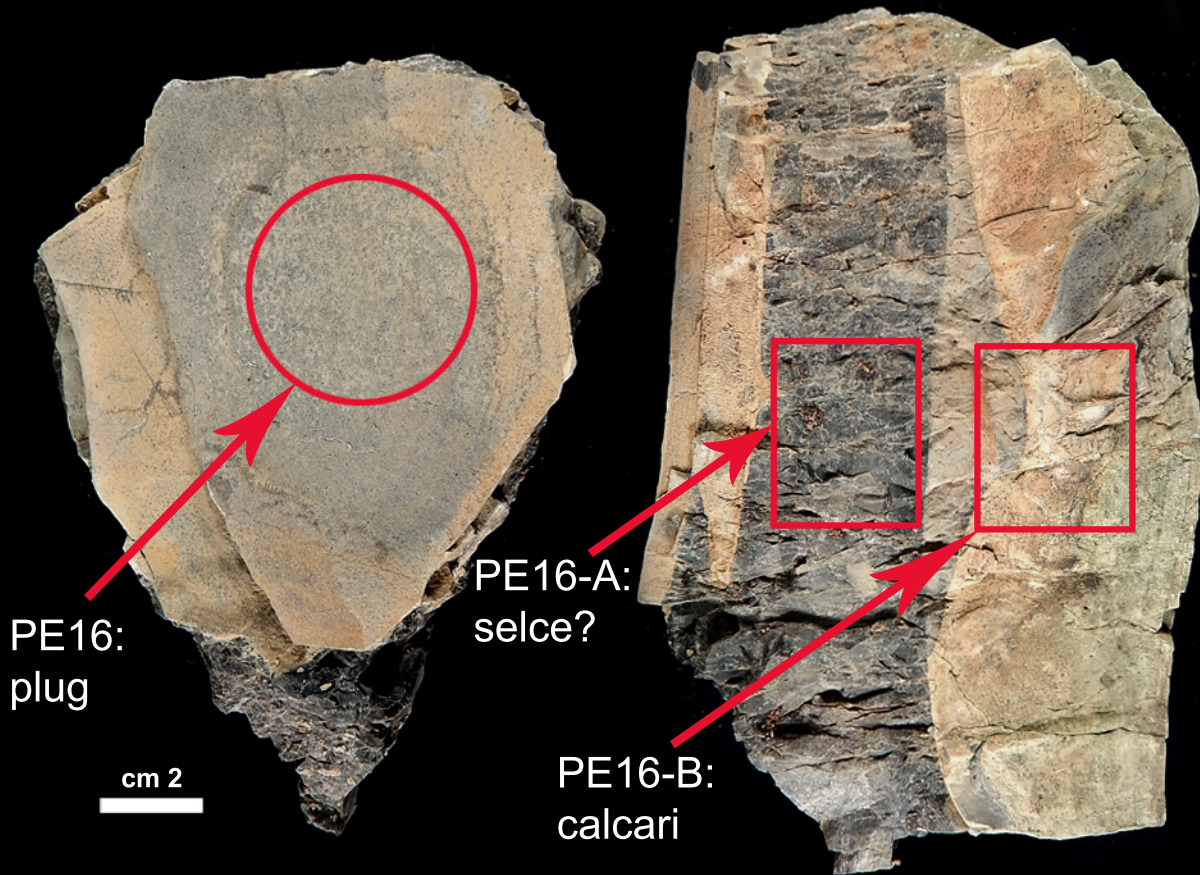


cm 2



Val D'Agri PE 16

Calcare Con Liste Di Selce Alternati A Livelli Marnosi



I due prelievi sono stati effettuati da plug



divisione **exploration & production**
VIA EMILIA,1 - 20097 SAN DONATO MILANESE (MI)
TEL. CENTRALINO: +39 02520.1

www.eni.com



Emissione Relazione Tecnica

N°: 7 Anno: 2015

Relatore Principale*	Unità di appartenenza
FRANCESCA BAZZANO	CHIF
Altri Relatori	Unità di appartenenza
NADIA SOMMARIVA	CHIF
Collaboratori	Unità di appartenenza
Revisore*	Unità di appartenenza
LUCIANO MONTANARI	CHIF

Titolo Relazione*
Determinazione di Be e Sn in campioni di rocce provenienti da Val D'Agri.

Titolo Progetto*	Commessa/Centro di Costo di Riferimento*
Org-Inorg Interaction in Gas Shales	358001-5
Committente*	Periodo di Esecuzione Lavori*
Eni Div. E&P	Dal 01/01/2015 Al 31/01/2015

Tipo*	Argomento
Parziale [] Finale [X]	chimica analitica

Team di Progetto*	Destinatari Istituzionali
LUCIA BONOLDI (CHIF) ELEONORA DI PAOLA (CHIF) CRISTINA FLEGO (CHIF) LUCIANO MONTANARI (CHIF) WALLACE O'NEIL PARKER (CHIF)	GIUSEPPE BELLUSSI (DOW-R&D) MASSIMO TRANI (PLAN R&D) PAOLO POLLESEL (DOW LAB) LAURA ZANIBELLI (IPM VALTEC) DANIELE MOLINARI (R&D-C) LUCIANO MONTANARI (CHIF)
Altri Destinatari R&S	Eventuali Altri Destinatari Esterni
ELEONORA DI PAOLA (CHIF) Relatori Collaboratori Responsabile di Progetto Revisore	ELISABETTA PREVIDE MASSARA (eni E&P/GEOLAB)



eni S.p.A.
Divisione Refining & Marketing
Direzione Ricerca e Sviluppo Tecnologico

Approvazione Relazione Tecnica

N°: 7 Anno: 2015

Titolo

Determinazione di Be e Sn in campioni di rocce provenienti da Val D'Agri.

Revisore

LUCIANO MONTANARI

Data

Firma

5/11/2015

Luciano Montanari

Responsabile di Progetto/Centro di Costo

ELEONORA DI PAOLA

Data

Firma

5/11/2015

Eleonora Di Paola

Responsabile di Unità

LUCIANO MONTANARI

Data

Firma

5/11/2015

Luciano Montanari
eni spa
Physical Chemistry
Manager
Luciano Montanari



Development, Operation & Technology
Downstream R&D

RELAZIONE TECNICA

N°. 07/15	DATA: 4/02/2015	COMMESSA: A61216 (358001-5)
PROGETTO: ORG-INORG INTERACTION IN GAS SHALES		
<p>“DETERMINAZIONE DI BE E SN IN CAMPIONI DI ROCCE PROVENIENTI DA VAL D’AGRI”</p>		
AUTORI F. BAZZANO N. SOMMARIVA	COLLABORATORI	
REVISORE L. MONTANARI		

QUESTO DOCUMENTO CONTIENE INFORMAZIONI RISERVATE DI PROPRIETÀ ENI S.P.A. CHE TUTELERÀ I PROPRI DIRITTI IN TUTTE LE SEDI. NE SONO VIETATI LA DIVULGAZIONE E L’USO PER SCOPI DIVERSI DA QUELLI PER I QUALI SONO STATI TRASMESSI.

THIS DOCUMENT CONTAINS CONFIDENTIAL INFORMATION WHICH IS THE PROPERTY OF ENI S.P.A. WHO WILL SAFEGUARD ITS RIGHTS. THEY ARE NOT TO BE DIVULGED OR USED FOR PURPOSES OTHER THAN THOSE FOR WHICH THEY HAVE BEEN DISCLOSED.



Indice

Sommario	3
1 Campioni analizzati	3
2 Descrizione attività svolte	4
2.1 Preparativa campione	4
2.2 Determinazione strumentale	4
3 Risultati	4
4 Conclusioni	5
5 Bibliografia	5



Sommario

Su campioni di rocce, preventivamente macinati e omogeneizzati presso GEOLAB, è stato determinato il contenuto in Be e Sn.

Come da richiesta, è stato applicato il metodo di preparazione campione previsto nel DM 13/09/1999 Allegato XI.1 [1], seguito dalla determinazione strumentale del metodo Epa 6010C 2007[2] (via ICP-AES). Tale metodo era stato applicato dal laboratorio esterno AECOM per l'analisi di suoli della Val D'Agri.

Per confronto, è stata applicata anche una procedura alternativa di preparazione mediante microonde [3] (EPA 3051 2007), seguita da determinazione strumentale via ICP-AES.

Per PE02A, PE07A e PE14B, quest'ultimo risultato vicino al limite di quantificazione di 1 mg/kg, è stato effettuato un controllo anche via ICP-MS.

1 Campioni analizzati

I campioni di rocce analizzati, campionati in Val d'Agri, sono elencati in tabella 1.1.

Tabella 1.1: campioni pervenuti da GEOLAB

Sigla	Data	Latitudine	Longitudine
PE01	6/24/2014	40° 26' 43,1''	15° 42' 42,88''
PE02	6/24/2014	40° 26' 43,98''	15° 42' 41,89''
PE03	6/24/2014	40° 27' 0,52''	15° 42' 46,97''
PE04	6/25/2014	40° 26' 36,85''	15° 42' 1,59''
PE05	6/25/2014	40° 26' 14,7''	15° 42' 5,03''
PE06	7/2/2014	40° 26' 12,31''	15° 42' 15,62''
PE07	7/3/2014	40° 26' 42,99''	15° 42' 49,04''
PE08	7/3/2014	40° 26' 54,83''	15° 42' 25,74''
PE09	7/3/2014	40° 26' 54,68''	15° 42' 26,13''
PE10	7/3/2014	40° 26' 37,26''	15° 42' 34,00''
PE11	7/21/2014	40° 26' 48,24''	15° 41' 25,65''
PE12	7/21/2014	40° 27' 5,58''	15° 42' 6,68''
PE13	7/21/2014	40° 26' 53,12''	15° 41' 53,73''
PE14	7/21/2014	40° 26' 7,63''	15° 42' 49,99''
PE15	7/22/2014	40° 26' 24,86''	15° 42' 46,99''
PE16	7/23/2014	40° 26' 2,36''	15° 42' 55,62''

Nel caso di PE 02, 05, 07, 14 e 16 sono state sotto campionate da GEOLAB due frazioni, denominate A e B, derivate da zone a diversa colorazione e risultate a composizione diversa.



2 Descrizione attività svolte

2.1 Preparativa campione

La preparativa dei campioni è stata effettuata sia in accordo al DM 13/09/1999 Allegato XI.1¹ sia mediante il digestore a microonde Milestone "ULTRAWAVE".

In particolare, 0.5000 g di campione sono stati digeriti con 5 cc di HNO₃ 65% Ultrapuro nel reattore caricato a 40 bar di P in azoto, secondo l'applicazione suggerita dal produttore "UW-13"[3], che rispecchia la preparativa prevista dalla metodica EPA 3051.

2.2 Determinazione strumentale

La determinazione strumentale è stata effettuata mediante lo spettrometro Thermo Scientific ICAP 6500DV. Come da metodo EPA 6010C 2007, le lunghezze d'onda usate sono state rispettivamente 313.0 nm per Be e 189.9 nm per Sn, con l'aggiunta, per il Be, della lunghezza d'onda a 234.8 nm.

La determinazione strumentale è stata anche verificata su alcuni campioni con lo spettrometro Agilent 7500ce per ⁹Be (in modalità normale e con cella di collisione a H₂) e per ¹¹⁸Sn e ¹²⁰Sn (in modalità normale).

3 Risultati

La tabella 3.1 riassume i risultati ottenuti.

Tabella 3.1: Concentrazioni rilevate di Sn e Be per i campioni analizzati. In verde, i campioni verificati anche via ICP-MS

	campione	mg/kg	
		Sn	Be
1122	PE01	<1	<1
1123	PE 02 A	<1	<1
1124	PE 02 B	<1	<1
1125	PE 03	<1	<1
1126	PE 04	<1	<1
1127	PE 05 A	<1	<1
1128	PE 05 B	<1	<1
1129	PE 06	<1	<1
1130	PE 07 A	<1	<1
1131	PE 07 B	<1	<1
1132	PE 08	<1	<1
1133	PE 09	<1	<1
1134	PE 10	<1	<1
1135	PE 11	<1	<1
1136	PE 12	<1	<1
1137	PE 13	<1	<1
1138	PE 14 A	<1	<1

¹ Si precisa che tale preparativa è mirata per la determinazione del contenuto di Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn estraibili in acqua



1139	PE 14 B	<1	<1
1140	PE 15	<1	<1
1141	PE 16 A	<1	<1
1142	PE 16 B	<1	<1


4 Conclusioni

Tutti i campioni di rocce pervenuti sono risultati avere un contenuto inferiore a 1 mg/kg per Be e Sn.

Le procedure di preparazione, provate in alternativa per testare la diversa efficacia estrattiva, così come le due tecniche strumentali ICP (AES e MS) hanno fornito risultati comparabili (rispettivamente 0.8 e 0.7 mg/kg) sul campione PE14B (l'unico più vicino al limite di 1 mg/kg).

5 Bibliografia


- [1] Decreto Ministeriale del 13/09/1999 Approvazione dei "Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo".
- [2] EPA 6010C Revision 3 February 2007
- [3] Application Note UW-13 Milestone "EPA3051 soil and sediments"

 eni s.p.a. Upstream and Technical Services	date	Doc. N°.	Rev.	sheet	of
	Febbraio 2015	GEOLAB- 2015/05		1	15

BASILICATA

VAL D'AGRI - AREA POZZO PERGOLA 1 SONDAGGIO PIEZOMETRICO STUDIO MINERALOGICO E GEOCHIMICO

	Studio Mineralogico e Geochimico	Elisabetta Previde Massara <i>Elisabetta Previde Massara</i>	Nicola Bevilacqua <i>Nicola Bevilacqua</i>	13 febbraio 2015
REV.	DESCRIPTION	PREPARED BY	APPROVED BY	DATE


 eni s.p.a. Upstream and Technical Services	date Febbraio 2015	Doc. N°. GEOLAB- 2015/05	Rev.	sheet of 2 15
--	-----------------------	------------------------------------	------	------------------

RITE – EPLAB

GEOLAB

Elisabetta Previde Massara e Piernatale Casali (GEOLAB)

GEOES/ME: 4 + 4 Cd-rom
GEOLAB: 1 + 1 Cd-rom

 eni s.p.a. Upstream and Technical Services	date Febbraio 2015	Doc. N°. GEOLAB- 2015/05	Rev.	sheet of 3 15
--	-----------------------	------------------------------------	------	------------------

Sommario

PREMESSA	4
RISULTATI.....	4
Caratterizzazione mineralogica e chimica	4
Metodologia	4
Discussione dei risultati	5
Confronto mineralogico – composizionale con le rocce di affioramento.....	13

PREMESSA

Il presente studio ha lo scopo di valutare la composizione mineralogica e chimica di campioni di rocce prelevate durante il sondaggio piezometrico nei pressi del pozzo Pergola 1. La Tabella 1 riporta i campioni sottoposti a caratterizzazione definiti dalla profondità di prelievo e corredati da una breve descrizione litologica (AECOM).

Tabella 1: elenco dei campioni prelevati durante il sondaggio piezometrico e sottoposti ad analisi mineralogica e chimica.

PROFONDITA' (m)	descrizione litologica
15,4	matrice argillosa grigia con clasti centimetrici sub-arrotondati
16,3	brecce di taglia da centimetrica a millimetrica immerse in matrice fangosa giallastra
19,4	mudstone calcareo/silicei (?) di taglia centimetrica
20,8	argille grigio chiaro/scuro
22,5	brecce di taglia da centimetrica a millimetrica di natura probabilmente silicea immerse in matrice fangosa/argillosa rossastra
23,5	brecce spigolose da centimetriche a millimetriche con matrice sabbiosa giallastra
24,7	matrice argillosa e marnosa giallastra con brecce rossastre
26,4	diaspri e clasti carbonatici scuri e verdastri di taglia centimetrica
27,5	sabbie sciolte di taglia arenitica brunastre
28,3	brecce di taglia da centimetrica a millimetrica immerse in matrice fangosa giallastra
29,7	poche brecce angolose grigio scure in matrice argillosa e fangosa di colore grigio-azzurro-verdastra
30,1	Poche brecce angolose grigio scure in matrice argillosa grigio-azzurro-verdastra
31,4	granuli di taglia arenitica immersi in matrice argillo/fangosa grigiastra
36,5	sabbie grossolane (calcaree?) e poca matrice argillosa/siltosa grigie verdi e azzurre
39,2	brecce sub-angolari grigie/verdi e matrice quasi assente


RISULTATI

Caratterizzazione mineralogica e chimica

La caratterizzazione è stata effettuata utilizzando la diffrazione di raggi - X da polveri (XRD) per l'analisi mineralogica e la spettroscopia in fluorescenza di raggi (XRF) per l'analisi chimica sia in termini di elementi maggiori che in tracce.

Metodologia

L'analisi mineralogica è stata ottenuta mediante diffrazione di raggi-X da polveri (XRD) utilizzando un diffrattometro verticale, PANalytical Cubi'X, dotato di tubo di rame ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) ed Fast detector. I dati sono stati raccolti nell'intervallo spettrale $3^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ con step di $0.02^\circ 2\theta$ e tempo di accumulo di 10 s/step. L'identificazione delle fasi mineralogiche è stata effettuata attraverso una procedura di search-match inclusa nel software HighScore Plus della

 eni s.p.a. Upstream and Technical Services	date Febbraio 2015	Doc. N°. GEOLAB- 2015/05	Rev.	sheet of 5 15
--	-----------------------	------------------------------------	------	------------------

PANalytical confrontando le posizioni e le intensità relative delle riflessioni dei diffrattogrammi dei campioni analizzati, con i dati contenuti in un database di riferimento. L'analisi quantitativa di bulk è stata ottenuta applicando un metodo di full-profile fitting (basato sul metodo di Rietveld) usando il software SiroQuant (vers. 3.0). Questo metodo consiste nel minimizzare, attraverso l'affinamento di alcuni parametri strutturali, le differenze tra lo spettro XRD sperimentale e quello calcolato sulla base dei dati strutturali relativi alle singole fasi mineralogiche identificate nel campione in analisi. I risultati dell'analisi quantitativa sono espressi in % peso e normalizzati a 100 per la sola componente cristallina.

Per determinare la **composizione chimica elementare** è stato utilizzato uno spettrometro di fluorescenza di raggi-X a dispersione di lunghezza d'onda (WDXRF) della PANalytical. Il metodo impiegato è veloce ed accurato e richiede comunque una attenta preparazione dei campioni.

Il metodo messo a punto consente di determinare la concentrazione di elementi dal Berillio all'Uranio, nel range di concentrazione da pochi ppm alle % peso. In generale, elementi pesanti (elevato numero atomico) hanno un limite di rilevazione migliore rispetto agli elementi leggeri. Diverse curve di calibrazione con campioni standard certificati sono state acquisite così da poter effettuare analisi quantitative sia degli elementi maggiori che degli elementi in tracce.

L'analisi chimica degli elementi maggiori viene di norma anche impiegata per controllare la qualità del dato mineralogico ottenuto mediante XRD attraverso l'utilizzo di un software, sviluppato in proprio, che tiene conto delle stechiometrie (e quindi della composizione chimica) delle principali fasi mineralogiche identificate nell'analisi mineralogica mediante tecniche diffrattometriche.

Discussione dei risultati


La Tabella 2 riporta la composizione mineralogica di bulk delle rocce campionate.

Tabella 2: analisi mineralogica di bulk dei campioni di roccia prelevati durante il sondaggio piezometrico in località Pergola. I dati sono espressi in % peso e normalizzati a 100% per la componente cristallina.

PROFONDITA' (m)	descrizione litologica	calcite	quartz	plagioclase	illite "type"	kaolinite	chlorite	total clays + micas	pyrite	hematite	Σ
15,4	matrice argillosa grigia con clasti centimetrici sub-arrotondati	7.2	56.8	1.9	21.1	9.2	2.5	32.8	0.5	0.8	100.0
16,3	brecce di taglia da centimetrica a millimetrica immerse in matrice fangosa giallastra	2.5	63.5	3.7	28.3	0.0	2.0	30.3	0.0	0.0	100.0
19,4	mudstone calcareo/silicei (?) di taglia centimetrica	0.0	64.0	5.8	27.2	0.0	3.0	30.2	0.0	0.0	100.0
20,8	argille grigio chiaro/scuro	1.1	41.5	3.9	46.0	0.0	1.5	47.5	0.6	5.4	100.0
22,5	brecce di taglia da centimetrica a millimetrica di natura probabilmente silicea immerse in	0.0	60.9	4.1	32.9	0.0	0.0	32.9	0.3	1.8	100.0
23,5	brecce spigolose da centimetriche a millimetriche con matrice sabbiosa giallastra	7.6	74.7	1.1	16.1	0.0	0.0	16.1	0.1	0.4	100.0
24,7	matrice argillosa e marnosa giallastra con brecce rossastre	1.2	71.1	3.4	24.3	0.0	0.0	24.3	0.0	0.0	100.0
26,4	diaspri e clasti carbonatici scuri e verdastri di taglia centimetrica	13.7	86.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
27,5	sabbie sciolte di taglia arenitica brunastre	6.5	70.1	2.0	19.6	0.0	0.0	19.6	0.5	1.3	100.0
28,3	brecce di taglia da centimetrica a millimetrica immerse in matrice fangosa giallastra	0.0	79.1	2.7	17.9	0.0	0.0	17.9	0.3	0.0	100.0
29,7	poche brecce angolose grigio scure in matrice argillosa e fangosa di colore grigio-azzurro-verde	0.6	71.2	3.3	21.9	1.1	0.6	23.6	1.0	0.3	100.0
30,1	poche brecce angolose grigio scure in matrice argillosa grigio-azzurro-verdastra	0.4	73.1	3.0	20.5	1.1	0.7	22.3	0.8	0.4	100.0
31,4	granuli di taglia arenitica immersi in matrice argillo/fangosa grigiastra	12.5	73.2	1.5	11.4	1.0	0.2	12.6	0.2	0.0	100.0
36,5	sabbie grossolane (calcaree?) e poca matrice argillosa/siltosa grigie verdi e azzurre	7.4	73.0	1.6	15.8	1.0	0.5	17.3	0.4	0.3	100.0
39,2	brecce sub-angolari grigie/verdi e matrice quasi assente	0.0	81.4	2.4	14.7	1.1	0.0	15.8	0.4	0.0	100.0

Si riscontra una buona corrispondenza tra descrizione litologica e composizione mineralogica. In particolare le rocce analizzate possono essere distinte in due principali gruppi litologici e mineralogici:

- 1) **Gruppo rocce silicee** (evidenziato in azzurro nella Tabella 2), che contiene i campioni descritti litologicamente come sabbie, areniti e diaspri ed in cui il quarzo risulta essere la fase mineralogica prevalente (> 70% in peso). Alcuni campioni sono caratterizzati dalla presenza di calcite (probabili clasti carbonacei) che però risulta essere sempre in quantità inferiori al 15% peso. La frazione argillosa è o assente (campione a 26,4 m) o mediamente inferiore al 20% in peso.
- 2) **Gruppo argilliti** (evidenziato in verde nella Tabella 2) in cui il contenuto di argille totale è compreso tra il 20 ed il 50 % in peso circa. La fase argillosa prevalente è l' "illite type", mentre la caolinite, così come la clorite sono solo in tracce eccetto che nel campione a 15,4 m in cui la caolinite è significativa. In questo gruppo il quarzo è comunque sempre elevato, mentre i carbonati sono in basse quantità (< 10% peso).

 eni s.p.a. Upstream and Technical Services	date	Doc. N°.	Rev.	sheet	of
	Febbraio 2015	GEOLAB- 2015/05		7	15

Con il termine “illite type” si intende quel gruppo di minerali argillosi che sono identificati principalmente dal picco di diffrazione che cade a circa 10 Å e che è tipico dell’illite, della muscovite e di un interstrato I/S (illite/smectite) con bassa frazione smectitica. In effetti nell’analisi mineralogica di bulk non è possibile separare e quantificare con accuratezza queste tre fasi; dall’analisi del profilo del picco di diffrazione a 10 Å la componente smectitica dello strato misto potrebbe anche essere significativa.

Si segnala infine in alcuni campioni la presenza di ematite (ossido di Fe, Fe₂O₃) molto probabilmente come prodotto di alterazione/ossidazione secondaria di fasi contenenti Fe, quali solfuri (pirite) e/o argille.

L’analisi chimica degli elementi maggiori, riportata in Tabella 3, conferma la composizione mineralogica sopra discussa come anche evidenziato dalle correlazioni riportate nelle Figure 1-3. In particolare molto buono è l’accordo tra contenuto di Al (Al₂O₃), Fe (Fe₂O₃) ed argille totali, così come di K (K₂O) e “illite type”(rispettivamente Figura 1 e 2). Anche tra Ca (CaO) e calcite la correlazione è molto alta (Figura 3).

Tabella 3: composizione chimica ottenuta mediante XRF degli elementi chimici maggiori espressi nella forma ossidica più comune. I dati sono espressi in % peso.

PROFONDITA' (m)	descrizione litologica	Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	K2O	CaO	TiO2	Fe2O3	Σ*
15,4	matrice argillosa grigia con clasti centimetrici sub-arrotondati	0.4	1.8	14.1	68.7	2.7	5.1	0.8	5.9	99.4
16,3	brecce di taglia da centimetrica a millimetrica immerse in matrice fangosa giallastra	0.4	1.2	10.7	75.9	2.3	3.0	0.6	5.5	99.6
19,4	mudstone calcareo/silicei (?) di taglia centimetrica	0.6	1.2	11.4	76.3	2.7	0.7	0.7	6.1	99.7
20,8	argille grigio chiaro/scuro	0.3	1.6	17.0	61.2	3.5	1.9	1.3	12.6	99.5
22,5	brecce di taglia da centimetrica a millimetrica di natura probabilmente silicea immerse in	0.4	1.1	10.2	78.8	2.4	0.7	0.5	5.5	99.7
23,5	brecce spigolose da centimetriche a millimetriche con matrice sabbiosa giallastra	0.3	0.5	4.3	85.5	0.8	6.0	0.2	1.9	99.5
24,7	matrice argillosa e marnosa giallastra con brecce rossastre	0.4	0.9	8.3	81.4	2.0	1.9	0.5	4.2	99.6
26,4	diaspri e clasti carbonatici scuri e verdastrì di taglia centimetrica	0.1	0.2	1.6	85.7	0.3	10.5	0.1	0.7	99.2
27,5	sabbie sciolte di taglia arenitica brunastre	0.3	0.9	8.0	77.0	1.7	6.6	0.4	4.4	99.5
28,3	brecce di taglia da centimetrica a millimetrica immerse in matrice fangosa giallastra	0.3	0.7	5.3	88.2	1.2	1.2	0.2	2.3	99.4
29,7	poche brecce angolose grigio scure in matrice argillosa e fangosa di colore grigio-azzurro-verd	0.4	1.0	7.3	83.1	1.7	1.3	0.3	3.5	98.7
30,1	poche brecce angolose grigio scure in matrice argillosa grigio-azzurro-verdastra	0.3	1.0	7.0	83.6	1.7	1.5	0.3	3.4	99.0
31,4	granuli di taglia arenitica immersi in matrice argillo/fangosa grigiasta	0.2	0.6	2.9	82.5	0.6	10.8	0.1	1.3	99.1
36,5	sabbie grossolane (calcaree?) e poca matrice argillosa/siltosa grigie verdi e azzurre	0.3	0.9	4.4	83.5	1.2	6.4	0.2	2.3	99.2
39,2	brecce sub-angolari grigie/verdi e matrice quasi assente	0.2	0.7	3.8	91.3	1.0	0.8	0.1	1.5	99.4

*La chiusura a 100 è data da elementi minori la cui quantificazione è stata effettuata con altro metodo (vedi più avanti)

Queste ottime correlazioni oltre ad indicare che gli elementi chimici maggiori quantificati sono pertinenti alle fase mineralogiche individuate, sono anche a supporto della bontà del modello mineralogico adottato.

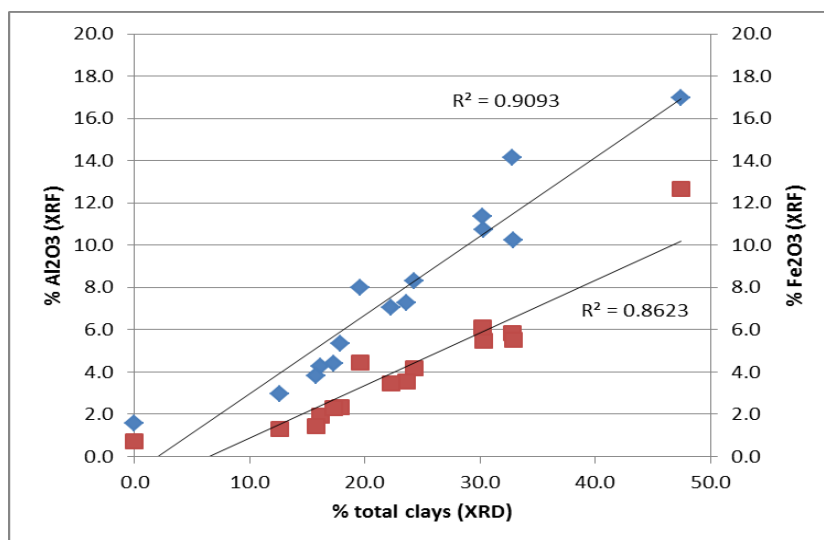


Figura 1: correlazione tra argille totali (XRD), Al_2O_3 e Fe_2O_3 (XRF)

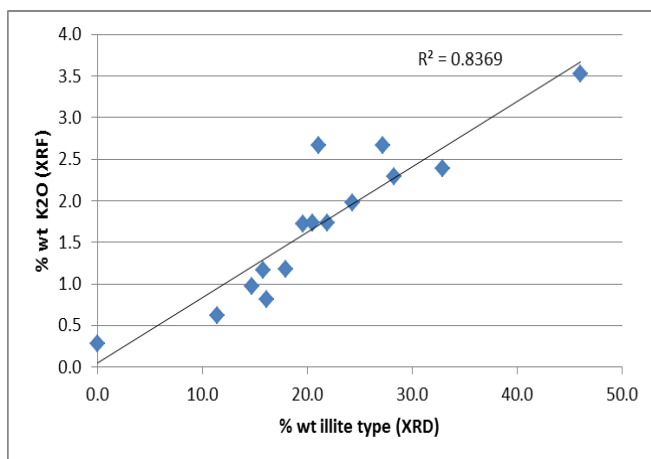


Figura 2: correlazione tra "illite type" e K_2O

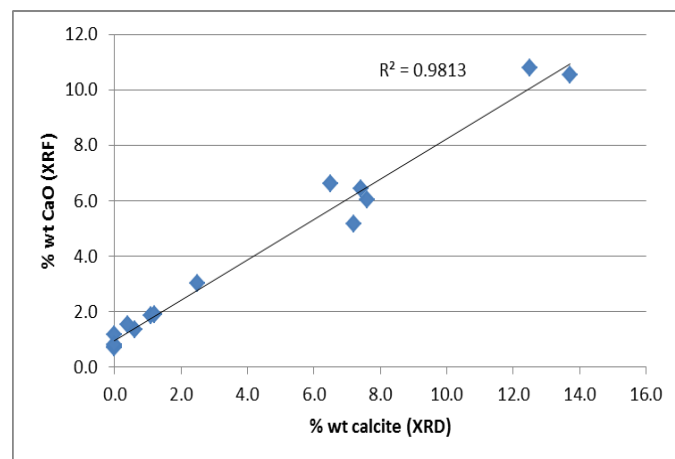


Figura 3: correlazione tra calcite e CaO

La Tabella 4 riporta l'analisi completa degli elementi in tracce.

Tabella 4: composizione chimica ottenuta mediante XRF degli elementi chimici in tracce. I dati sono espressi in ppm.

depth (m)	Sc	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	Se	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ag	I	Cs	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Yb	Hf	Ta	Tl	Pb	Th	U
LLD *	2	3	2	2	4	2					8			1	1	1	1	1	1	1	6	10								2			
15,4	10	62	49	583	45	84	29	48	12	8	2	3	72	53	17	101	13	4	0	4	1	95	25	67	16	3	2	9	1	23	0	5	3
16,3	9	48	42	339	52	64	62	73	11	9	2	3	65	50	20	81	9	3	0	5	5	108	24	67	18	9	3	8	0	23	0	4	2
19,4	9	70	49	82	14	29	20	61	13	8	2	3	87	55	18	99	11	3	0	5	4	130	23	75	16	2	5	12	1	22	0	6	1
20,8	11	77	73	211	126	243	90	97	19	9	2	3	91	60	21	149	23	4	0	7	6	93	41	96	26	10	2	13	2	24	7	8	2
22,5	8	45	43	164	18	29	26	49	11	8	2	2	72	42	14	81	10	3	0	3	3	113	23	63	13	0	2	10	2	23	0	4	1
23,5	3	17	25	1250	38	17	23	17	4	11	2	2	23	38	12	32	4	3	0	2	1	75	11	36	8	2	4	7	0	20	0	1	0
24,7	6	37	40	531	24	33	18	46	9	9	2	2	60	42	16	69	8	4	0	9	6	108	19	57	15	7	2	10	0	23	0	4	1
26,4	2	5	15	1782	43	13	6	6	1	11	1	2	8	39	9	12	2	3	0	1	2	95	2	21	1	3	4	8	0	20	0	0	0
27,5	6	34	45	1496	30	34	27	35	8	9	2	2	43	43	13	60	8	4	0	8	3	91	16	48	9	2	3	8	1	21	0	2	0
28,3	4	22	27	662	32	28	16	27	5	9	1	2	31	29	12	39	5	3	0	5	1	100	12	36	6	6	5	8	1	20	0	1	0
29,7	5	37	35	584	36	39	26	43	8	9	2	3	50	38	15	59	8	3	0	4	1	108	16	53	9	8	2	10	0	21	0	3	0
30,1	6	35	30	326	31	38	37	48	7	8	2	2	46	36	12	57	7	3	4	6	6	91	14	44	10	6	2	8	0	20	0	2	0
31,4	3	13	16	2778	33	18	19	24	3	10	2	2	17	83	8	20	3	3	0	6	4	41	8	25	0	1	2	7	1	21	0	0	1
36,5	3	21	28	1872	42	30	24	24	5	10	2	2	29	56	9	27	3	4	0	0	2	58	14	32	4	0	3	6	0	20	0	0	1
39,2	3	15	19	413	60	27	16	19	4	13	2	2	26	22	5	22	3	3	0	2	3	51	6	30	4	3	3	6	0	20	0	1	0

*LLD= Lower Limits of Detection – riportato per gli elementi ritenuti di maggiore interesse

Si osserva, ancor meglio nella Figura 4, che queste rocce presentano un picco molto elevato nella distribuzione degli elementi in tracce corrispondente al Mn (valore medio 872 ppm); altri elementi presenti mediamente in concentrazioni significative sono il Ba (90 ppm), Zr (61 ppm), così come Ni, Rb, Sr e Ce che sono stati rilevati in concentrazione media tra 46 e 48 ppm. Gli altri elementi sono in basse concentrazioni anche se, eccetto che in alcuni campioni e per Se, Ag, Cs, superiori al LLD (Lower Limits of Detection) sperimentale.

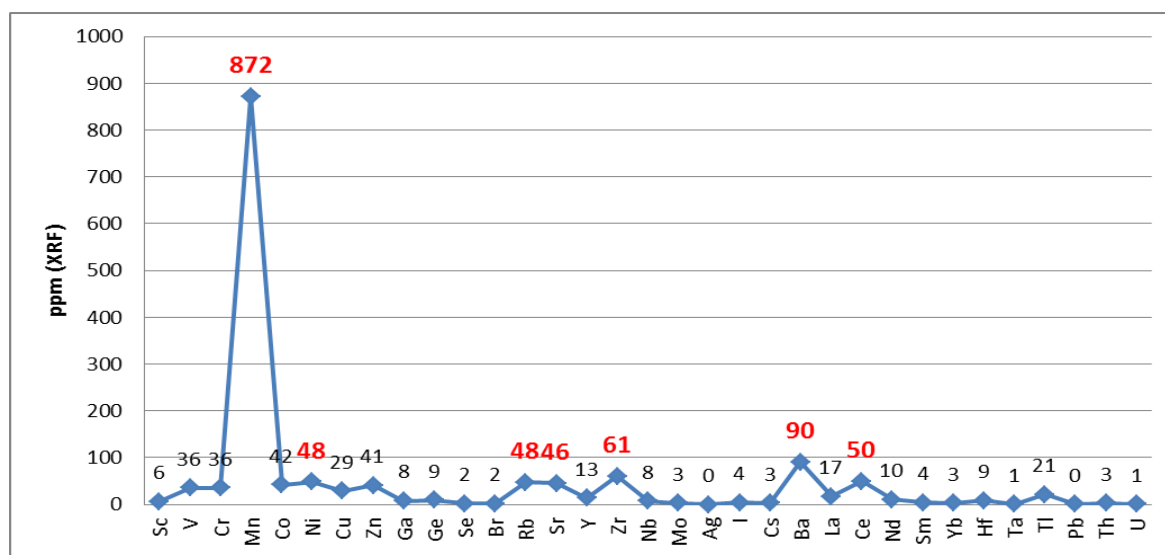


Figura 4: andamento, espresso come valore medio, degli elementi in tracce nei campioni di rocce da sondaggio piezometrico.

Interessante è anche notare come l'andamento degli elementi in tracce vari a seconda della mineralogia (Figura 5).

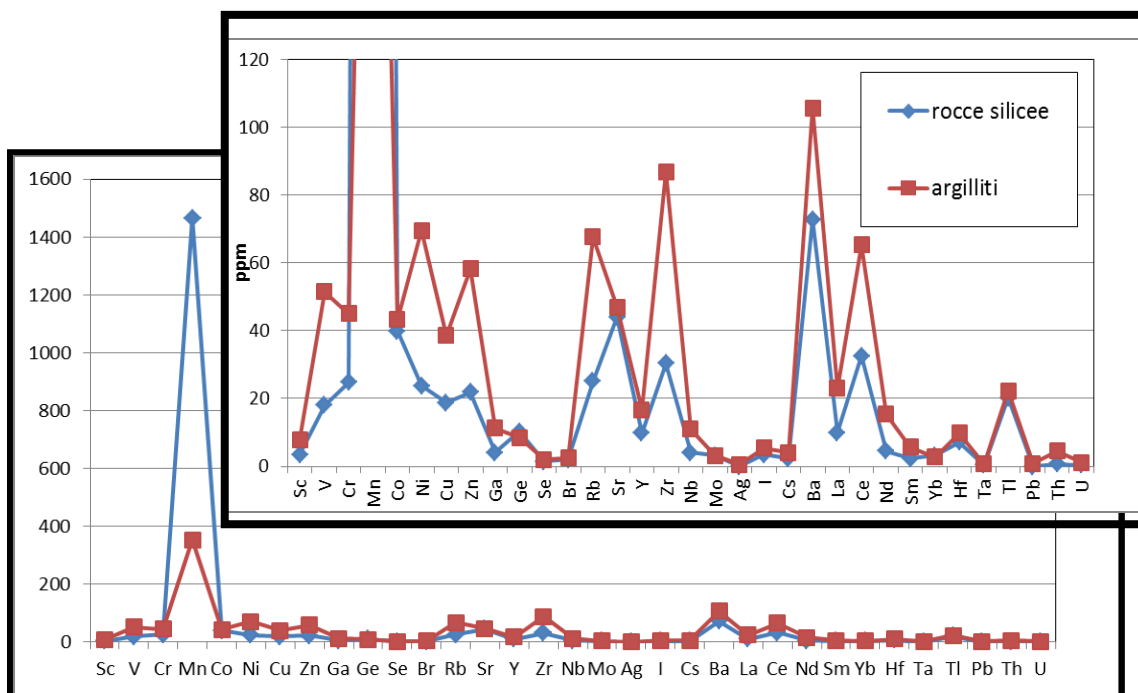


Figura 5: andamento medio degli elementi in tracce nei campioni di rocce prelevate da sondaggio piezometrico suddivisi nelle due principali litologie/mineralogie identificate (rocce silicee ed argilliti).

Le rocce silicee sono più ricche in Mn rispetto alla media dei campioni argillosi. Viceversa le argilliti sono mediamente più ricche di altri elementi quali V, Cr, Ni, Zn, Rb, Zr, Ba e Ce. Relativamente al Mn si osserva in Figura 6 come l'andamento di questo elemento sembri essere associato alla quantità di calcite.

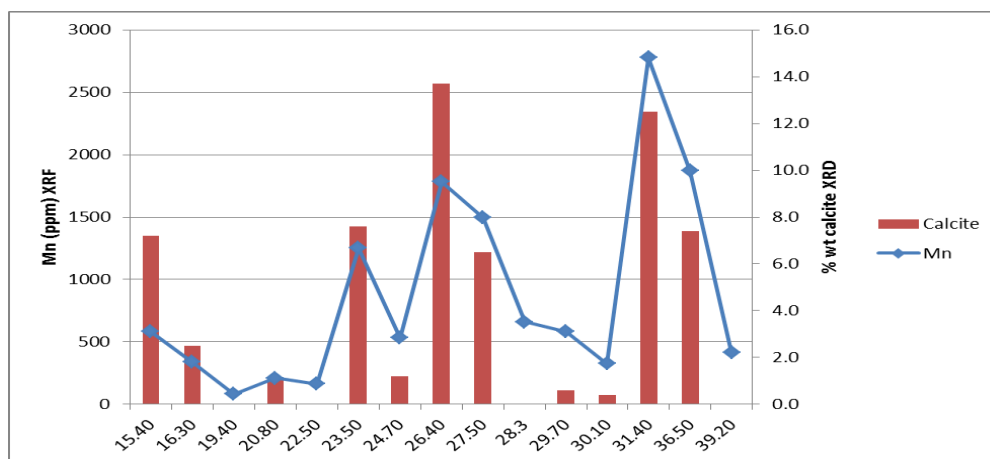


Figura 6: andamento del Mn in relazione alla quantità di calcite.

Infine numerose sono le correlazioni positive tra la quantità di alcuni elementi in tracce e il contenuto totale di argille. Ciò è soprattutto evidente per V, Cr, Rb, Zr, La e Ce (Figura 7, correlazioni con $R^2 > 0.85$).

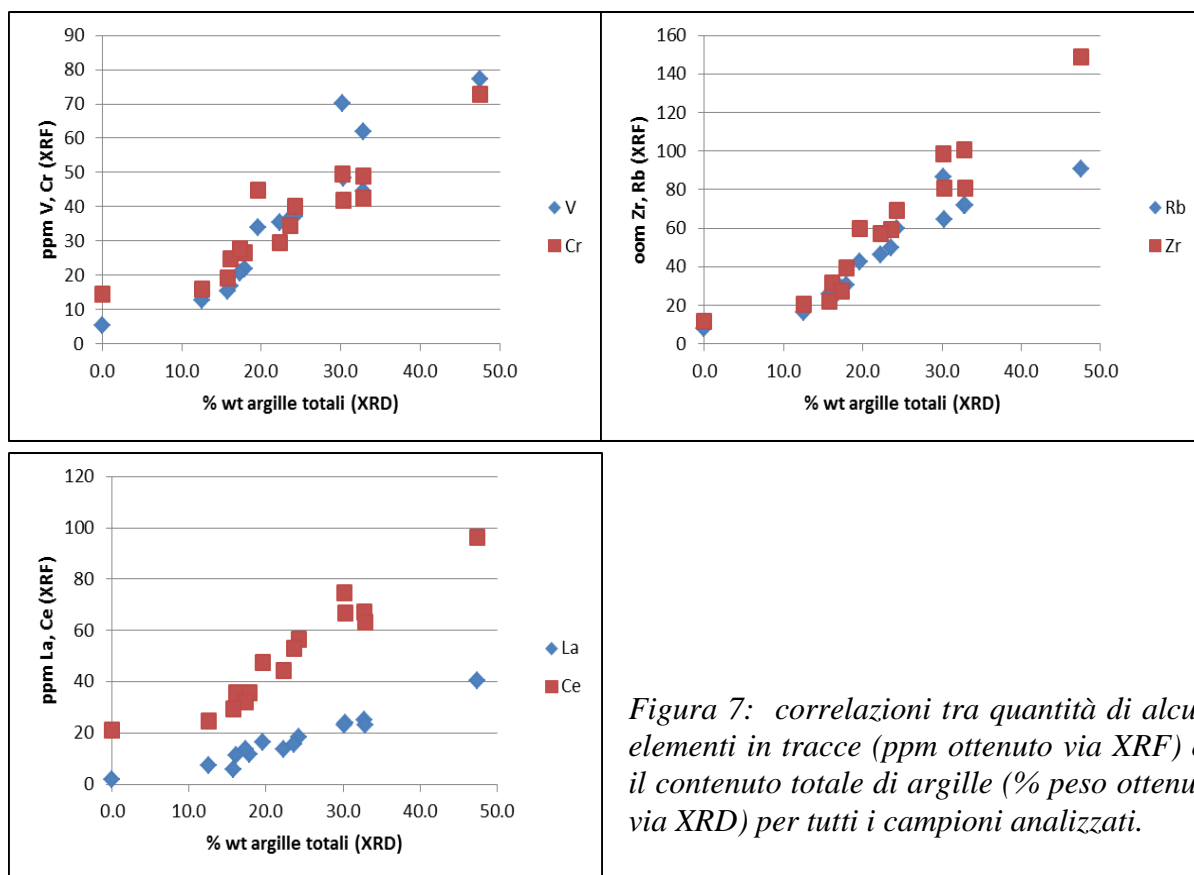


Figura 7: correlazioni tra quantità di alcuni elementi in tracce (ppm ottenuto via XRF) ed il contenuto totale di argille (% peso ottenuto via XRD) per tutti i campioni analizzati.

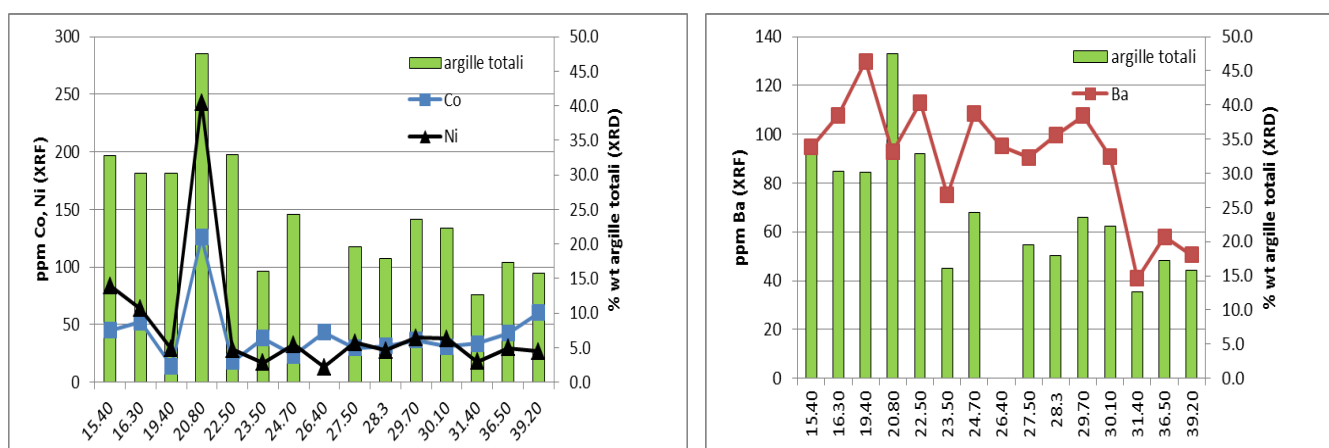


Figura 8: variazione del contenuto di Co, Ni (sinistra) e Ba (destra) in relazione al contenuto totale di argille per tutti i campioni analizzati.

Per quanto riguarda invece Co, Ni e Ba, anche se le correlazioni non sono elevate si osservano andamenti congruenti con il contenuto totale di argille (Figura 8): ad esempio Co e Ni sono soprattutto presenti nel campione caratterizzato dal contenuto maggiore in argille, così come il trend in diminuzione del Ba, è sostanzialmente in sintonia con la diminuzione del contenuto in frazione argillosa.

Infine sono stati quantificati gli anioni P, F, S e Cl (Tabella 5).

Tabella 5: analisi chimica mediante XRF degli anioni F, P, S e Cl. I dati sono espressi in ppm.

PROFONDITA' (m)	descrizione litologica	F	P	S	Cl
15,4	matrice argillosa grigia con clasti centimetrici sub-arrotondati	416	194	478	14
16,3	brecce di taglia da centimetrica a millimetrica immerse in matrice fangosa giallastra	325	313	34	15
19,4	mudstone calcareo/silicei (?) di taglia centimetrica	329	221	19	7
20,8	argille grigio chiaro/scuro	273	122	0	2
22,5	brecce di taglia da centimetrica a millimetrica di natura probabilmente silicea immerse in matrice fangosa/argillosa rossastra	344	141	6	20
23,5	brecce spigolose da centimetriche a millimetriche con matrice sabbiosa giallastra	97	237	52	23
24,7	matrice argillosa e marnosa giallastra con brecce rossastre	238	239	0	10
26,4	diaspri e clasti carbonatici scuri e verdastrici di taglia centimetrica	0	135	16	30
27,5	sabbie sciolte di taglia arenitica brunastre	207	198	12	11
28,3	brecce di taglia da centimetrica a millimetrica immerse in matrice fangosa giallastra	218	264	57	15
29,7	poche brecce angolose grigio scure in matrice argillosa e fangosa di colore grigio-azzurro-verdastra	280	249	1950	11
30,1	poche brecce angolose grigio scure in matrice argillosa grigio-azzurro-verdastra	302	199	1445	11
31,4	granuli di taglia arenitica immersi in matrice argillo/fangosa grigiastria	0	128	304	27
36,5	sabbie grossolane (calcaree?) e poca matrice argillosa/siltosa grigie verdi e azzurre	94	153	348	12
39,2	brecce sub-angolari grigie/verdi e matrice quasi assente	223	98	295	21

Il Cl è basso in tutti i campioni (≤ 30 ppm), mentre per F, P e soprattutto S i valori sono molto variabili. Lo zolfo risulta essere ben correlato, come atteso, al contenuto di pirite (FeS_2) (Figura 9), fase questa presente nei campioni analizzati in concentrazioni $\leq 1\%$ peso.

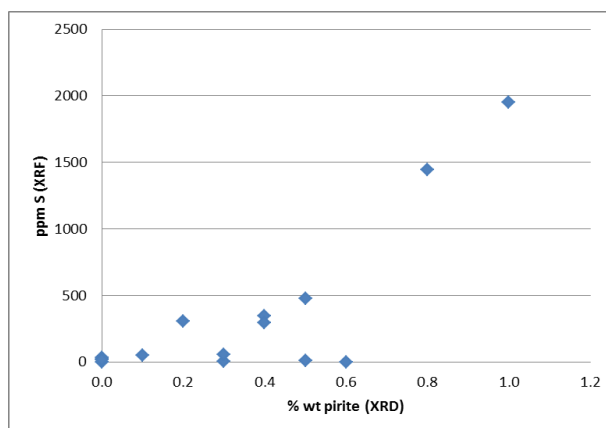


Figura 9: andamento del contenuto di S rilevato nelle rocce campionate in funzione del contenuto in pirite.

Infine il F, analogamente a quanto già discusso per le rocce di affioramento (GEOLAB 2014/19), viene rilevato in significative quantità soprattutto nelle rocce argillose (Figura 10) in quanto molto probabilmente presente come sostituito dei gruppi ossidrilici in argille tipo illite.

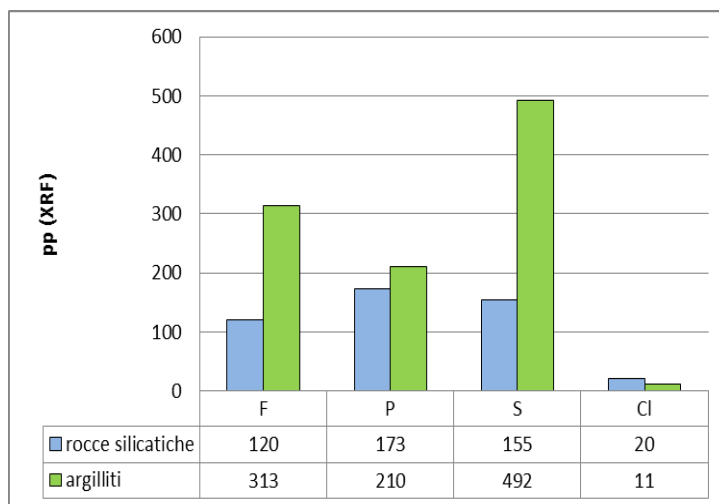


Figura 10: contenuto medio in F, P, S e Cl nelle due principali litologie definite: rocce silicee ed argilliti.

Confronto mineralogico – composizionale con le rocce di affioramento

Da un punto di vista mineralogico i campioni prelevati durante sondaggio piezometrico, se confrontati con le rocce di affioramento caratterizzate in precedenza (Documento GEOLAB n°2014/19), risultano essere più argillosi e meno ricchi in componente carbonatica, in accordo al fatto che sono rappresentativi della sola formazione degli scisti silicei. Le differenze mineralogiche tra campioni di affioramento e da sondaggio piezometrico sono rappresentate in Figura 11 in cui gli stessi vengono plottati in un diagramma triangolare riportante le argille totali, i silicati non argillosi (nel caso quarzo+plagioclasio) ed i carbonati totali.

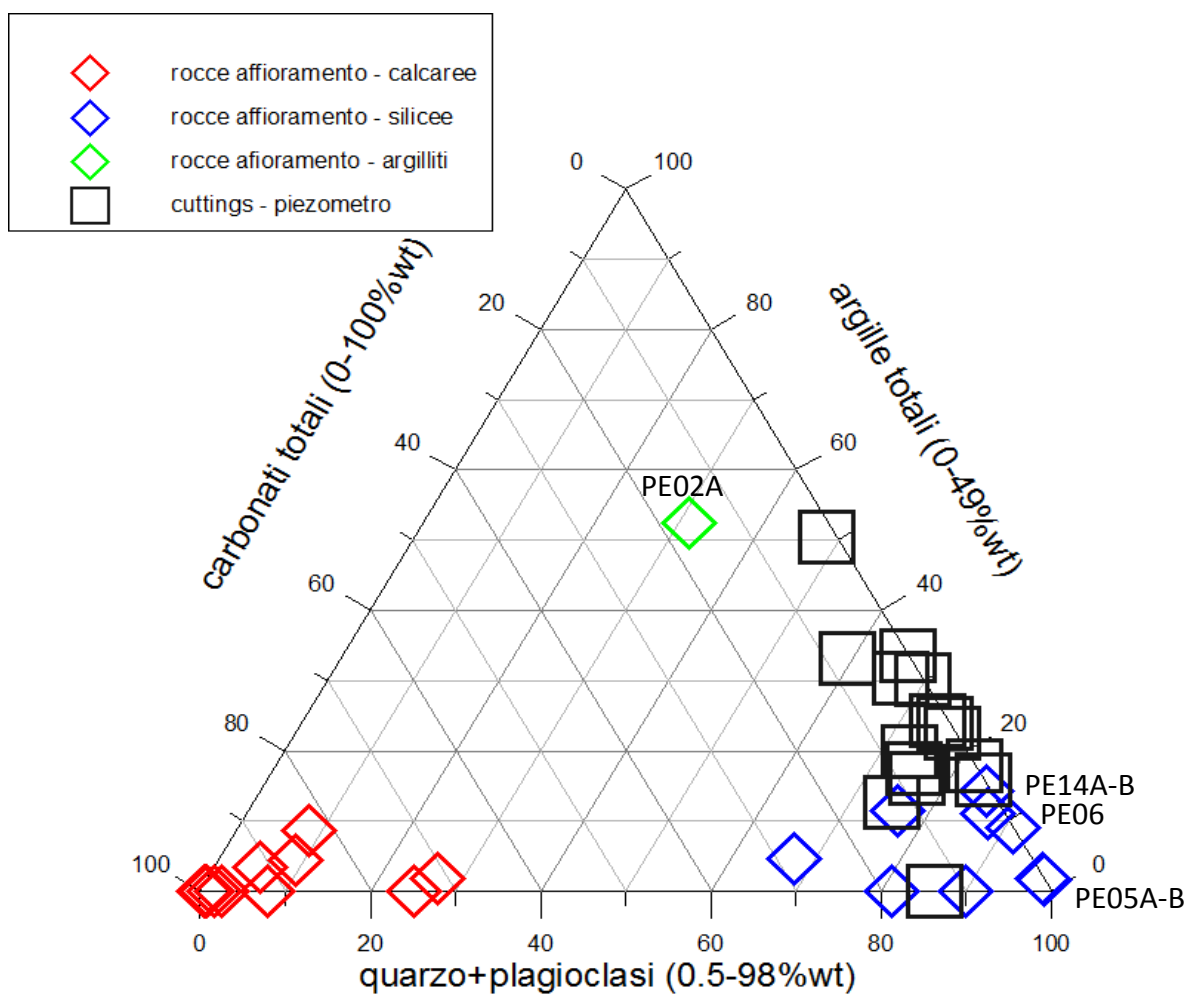


Figura 11: confronto mineralogico tra rocce affioranti (GEOLAB 2014/19) ed i campioni da sondaggio piezometrico oggetto del presente studio. Vengono riportati con le sigle (PE05A-B, PE06, PE14A-B e PE02A) i campioni di affioramento appartenenti alla facies degli scisti silicei.

In particolare, facendo riferimento alla mappa che riporta i punti di prelievo dei campioni di affioramento (Documento GEOLAB n°2014/19), quelli che cadono nell'area degli scisti silicei sono: PE02, PE04, PE05, PE06, PE10 e PE14. Tra questi, i campioni che anche da un punto di vista mineralogico possono essere considerati rappresentativi di questa facies sono il PE02, PE05, PE06 e PE14. I campioni PE04 e PE10 sono viceversa costituiti da un'elevata frazione carbonatica e quindi, presumibilmente, appartengono alla facies carbonatica selcifer.

Si osserva che i cuttings da sondaggio piezometrico, dal punto di vista mineralogico, sono principalmente compresi tra i campioni di affioramento PE05, PE06 e PE14, in cui elevato è il contenuto di quarzo e plagioclasio, ed il campione PE02A in cui prevalente è la frazione argillosa.

Confrontando l'andamento degli elementi in tracce esiste un buon accordo, tra rocce affioramento e da sondaggio piezometrico (Figura 12). In particolare le argilliti sono più ricche in V, Cr, Ni, Zn, Rb, Zr, Ba, La e Ce, come già precedentemente discusso, mentre le rocce silicee sono mediamente più ricche in Mn. Quest'ultimo aspetto, cioè l'elevato contenuto di Mn delle rocce silicee, dovrebbe essere approfondito per comprendere la corretta attribuzione e distribuzione dell'elemento. In effetti nei cuttings da sondaggio piezometrico il Mn sembrerebbe essere correlato alla calcite (vedi Figura 6), mentre nei campioni di affioramento questo elemento è elevato anche in campioni (esempio PE05, Mn~1550-2400 ppm) in cui non sono presenti fasi carbonatiche.

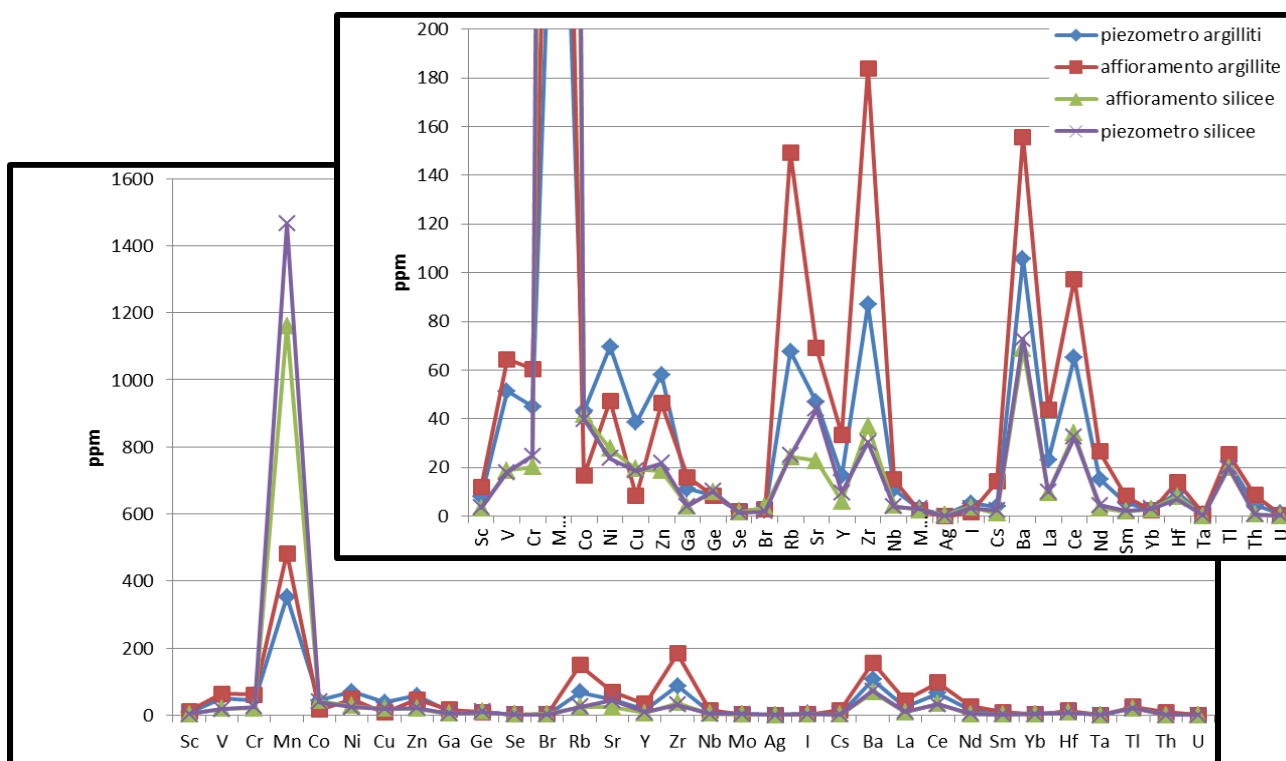


Figura 12: distribuzione media degli elementi in tracce nelle rocce silicee ed argillose prelevate in affioramento e durante sondaggio piezometrico.