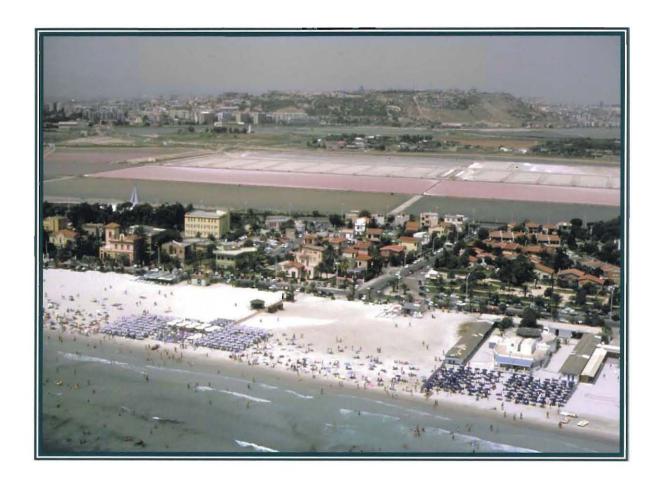


DELLA SARDEGNA

INDAGINE SULLA QUALITA' DELLE SABBIE DI RIPASCIMENTO DELLA SPIAGGIA DEL POETTO



A CURA DI:

DR. GIORGIO SPIGA – CHIMICO
DR. MARIO FIGUS – INGEGNERE MINERARIO

www.soscostesardegna.it

INDAGINE SULLA QUALITÀ DELLE SABBIE DI RIPASCIMENTO DELLA SPIAGGIA DEL POETTO

1) Prelievo dei campioni

Al fine del conseguimento dell'obiettivo di cui al titolo sono stati prelevati tre campioni della sabbia originale dell'arenile e due campioni della sabbia di ripascimento recentemente deposta. I campioni di sabbia originale sono stati prelevati in data 16.03.2002 nei seguenti punti

- 1) c/o Twist Bar
- 2) c/o Amaracao Bar
- 3) c/o Duna vecchio Ospedale Marino

I primi due campioni sono stati ottenuti prelevando dei sub-campioni di circa 200g a distanza di circa 10 m l'uno dall'altro, partendo dal bagnasciuga fino alla strada asfaltata; il terzo è stato ottenuto raccogliendo sub-campioni da 2000g a distanza di circa 2 metri l'uno dall'altro, partendo dalla sommità della duna fino alla base. I campioni della sabbia di ripascimento sono stati prelevati in due punti diversi:

1)Zona Ospedale Marino c/o Amaracao Bar 2)Zona stabilimento balneare Lido c/o Twist Bar

Il primo campione è stato ottenuto prelevando sub-campioni di circa 200 g a distanza di circa 20 m l'uno dall'altro su tutta l'area coperta dalla sabbia di ripascimento, fino ad ottenere un campione globale di circa 4 Kg. Il secondo campione è stato prelevato all'interno dell'area recintata del cantiere, su una parte pari a circa il 50% del cantiere stesso sul suo lato sinistro (sul lato destro, verso Marina Piccola, era in corso attività di mezzi pesanti). Sono stati raccolti sub- campioni di circa 200 g a distanza di 20 m l'uno dall'altro fino a costituire un campione globale di circa 5 Kg.

2) Preparazione dei campioni

Tutti i campioni prelevati sono stati essiccati in stufa a 100 °C per una notte ed omogeneizzati mediante agitazione meccanica, ottenendo infine, mediante quartazione, dei campioni di circa 100 g per le sabbie originali e di circa 500 g per le sabbie di ripascimento. La granulometria evidentemente più grossa di questi

<u>ultimi</u> ha imposto un campione rappresentativo di maggiori dimensioni. Rapide analisi preliminari hanno evidenziato caratteristiche molto simili, separatamente per i campioni delle sabbie originali e per quelli delle sabbie di ripascimento. Allo scopo di accelerare i tempi dell'indagine, miscelando parti uguali in peso dei campioni delle sabbie originali e di quelle di ripascimento, sono stati ottenuti due campioni compositi rappresentativi.

Questi due campioni sono stati in parte finalizzati mediante macinazione in mulino con giara in acciaio e quindi destinati alle analisi chimiche ed in parte destinati tal quali all'effettuazione delle analisi granulometriche ed all'esame morfologico. Le analisi granulometriche, l'esame morfologico e le prove di trattamento sono state eseguite sul materiale tal quale essiccato a 100°C.

3) Esame morfologico ed analisi granulometriche

L'esame morfologico è stato effettuato mediante osservazione di immagini digitali dei campioni tali quali e delle diverse frazioni granulometriche. Le immagini sono state acquisite tenendo rigidamente costanti le condizioni di ripresa, in particolare per ciò che riguarda la calibrazione del bianco, il colore dello sfondo e la scala.

Nelle immagini della sabbia originale (diapositiva Poetto 1) prelevata in due punti diversi si possono osservare rari granuli di colore nero o bruno prima e dopo lavaggio con HCl 10%, ma appare evidente la netta prevalenza di granuli quarzosi e feldspatici trasparenti o fortemente riflettenti. Solo mediante attenta osservazione si può notare un leggero schiarimento dopo il lavaggio acido che ha asportato quella piccola percentuale di carbonati presenti e "pulito" i granuli di Quarzo e Feldspato.

La diapositiva "Poetto 2" non ha bisogno di commenti. La distribuzione granulometrica (vedi Tab. 2) non è neanche comparabile con quella della sabbia originale osservabile nella diapositiva seguente "Poetto 3" ed è particolarmente importante, come si può facilmente osservare, che in tutte le frazioni granulometriche sono presenti elevate concentrazioni di granuli di colore grigio scuro di materiale carbonato e di colore nero, probabilmente costituiti da litici provenienti da rocce differenziate basiche, spesso presenti nelle formazioni granitiche. Nella diapositiva "Poetto 4" si possono osservare le palesi differenze di colore e di caratteristiche fisiche dei granuli componenti le stesse frazioni granulometriche delle due sabbie. Nella diapositiva "Poetto 5" si può osservare la palese differenza di aspetto per ciò che riguarda sia il colore che le caratteristiche fisiche dei due tipi di sabbia, e come anche la frazione più fine (-0.15 mm) della sabbia Antigoon sia più scura della sabbia originale tal quale.

Le analisi granulometriche sono state effettuate mediante vagliatura a secco alle seguenti dimensioni: 2mm; 1mm; 0.5mm; 0.15 mm (risultati in tabella 1).

Riteniamo superflua qualunque discussione sui risultati riportati nella tabella in quanto ci pare siano stati già commentati dalle immagini delle diapositive presentate. Ci sembra invece importante soffermarci sulla diapositiva "Poetto 6", dove si possono osservare le immagini delle frazioni granulometriche estreme (+2mm e –

0.15mm) della sabbia di ripascimento. Nella frazione superiore si possono notare, oltre ai gusci di molluschi fossili, solo rari granuli di natura quarzosa o feldspatica ed una netta prevalenza di granuli grigi di natura sicuramente carbonatica. Nella frazione granulometrica più fine (presente nella misura di un esiguo 4.2%) si può ancora osservare come i granuli di natura quarzosa e feldspatica non siano palesemente prevalenti su quelli di natura carbonatica, di colore grigio scuro.

Dall'osservazione di tutte le immagini fotografiche riportate nel CD allegato alla relazione si può inoltre osservare come anche i granuli di evidente natura quarzoso feldspatica hanno un colore quanto meno più opaco rispetto agli stessi componenti della sabbia originale.

TABELLA N° 1

Analisi Granulometriche

Classi mm	Sabbia originale %	Sabbia Antigoon %	Delta %
+2.0	assente	6.8	-6.8
-2/+1	0.1	16.1	-16.0
-1/+0.5	2.7	28.4	-25.7
-0.5/+0.15	68.4	44.5	23.9
-0.15	28.8	4.2	24.6

4) Determinazioni analitiche

Sui campioni compositi sono state effettuate le seguenti indagini analitiche:

- 1. det. dei Carbonati mediante Calcimetria
- 2. det. della perdita al fuoco a 900 °C
- 3. det. della solubilità in HCl 10 % a caldo
- 4. analisi elementare mediante spettrometria di fluorescenza dei raggi X (XRF)
- 5. analisi elementare mediante spettrometria di emissione atomica con sorgente al plasma (ICP)
- 6. analisi mineralogica mediante diffrazione dei raggi X (XRD)

I risultati delle analisi chimiche per via umida, mediante XRF ed ICP sono riportate nella tabella 2.

Le analisi diffrattometriche (vedi difrattogrammi in fig. 1, fig. 2 e fig. 3) hanno consentito di identificare quattro componenti mineralogici fondamentali comuni ai due campioni:

-Quarzo

-Microclino

-Albite

-Carbonato di Calcio e Magnesio

Questa ultima fase, presente in entrambi i campioni, è sicuramente costituita da un carbonato misto di Calcio e Magnesio, con larga prevalenza del primo sul secondo e rappresenta la fondamentale causa di diversità tra i due campioni. Esso è infatti il costituente principale delle sabbie di ripascimento (concentrazione stimata superiore al 50%), mentre è presente in concentrazione molto bassa nelle sabbie originali (concentrazione stimata intorno al 5%). L'analisi diffrattometrica è stata eseguita anche sulle singole frazioni granulometriche della sabbia di ripascimento. Da un confronto dei tracciati diffrattometrici si può facilmente evincere come il rapporto tra (quarzo/carbonato) ha un le concentrazioni dei due componenti principali andamento crescente nel passare dalla frazione +2mm a quella -2/+1mm (fig. 4 e fig. 5), raggiungendo un valore massimo nella frazione -1/ +0.5mm e comincia a decrescere nella frazione -0.5/ +0.15mm (fig. 6 e fig. 7). La frazione -0.15mm presenta un tracciato diffrattometrico anomalo (fig. 8); infatti, benché il rapporto tra le intensità dei picchi principali del quarzo e del carbonato sia confrontabile con quello della frazione -2/+1mm, i valori assoluti delle intensità sono decisamente più bassi rispetto a quelli delle altre frazioni granulometriche. In base a ciò si potrebbe ipotizzare la presenza di sostanze amorfe e/o vetrose, diffrattometricamente inerti, in concentrazione rilevante all'interno di questa frazione (4.2% del totale). Osservando con attenzione il tracciato diffrattometrico della frazione -0.5/+o.15mm della sabbia Antigoon, si può osservare la presenza di un picco intorno a $13.5 2\theta$ non riscontrabile in nessun altro tracciato.

Questo fatto ci ha indotto a ripetere il diffrattogramma su questo campione, analizzando il campo tra 3 e 15 20 e sfruttando al massimo la sensibilità e la risoluzione ottica dello strumento. Il tracciato ottenuto (esploso fig. 7) ci ha consentito di evidenziare, con elevato livello di affidabilità, la presenza di una fase di alterazione dei feldspati sodici (Ussingite), che unitamente ai materiali amorfi, la cui presenza è indicata come probabile dal tracciato relativo alla frazione -0.15mm, potrebbe essere responsabile dei ristagni d'acqua formatisi in alcune zone di ripascimento, a seguito delle recenti piogge. Queste rilevazioni indicano la necessità

di un approfondimento dell'indagine per verificare se in corrispondenza dei punti di ristagno d'acqua si siano formati strati di minore permeabilità a seguito di depositi di materiale di natura argillosa o simile.

Nella fig. 9 sono riportati in sovrapposizione i tracciati diffrattometrici delle frazioni granulometriche del campione della sabbia Antigoon.

TABELLA N° 2

Analisi Chimiche

	Sabbia originale		Sabbia Antigoon				
Parametri (%)	A	В	C1	A	В	C2	C1-C2
SiO ₂	77.0	75.8	76.4	29.5	31.0	30.3	46.1
Al_2O_3	10.6	10.0	10.3	4.9	5.1	5.0	5.3
Fe_2O_3	1.1	1.3	1.2	0.65	0.70	0.68	0.3
Na ₂ O	2.3	2.6	2.5	1.5	1.8	1.7	0.8
K_2O	4.5	4.4	4.5	2.1	2.1	2.1	2.4
CaO	2.6	2.7	2.7	31.7	31.5	31.6	-28.9
MgO	0.14	0.49	0.32	2.1	2.2	2.2	-1.9
SO_3	0.05			0.65			-0.60
Cl	0.03			0.57			-0.54
LOI	1.2	1.4	1.3	25.9	25.5	25.7	-24.4
CO_2 (calcimetria)	1.3			22.7			-21.6
Solub.HCl 10%	3.2			65.2			-62.0

A: 1°Laboratorio analisi-Determinazioni strumentali eseguite mediante Spettrometria di Fluorescenza dei Raggi X (XRF)

C1 e C2: valori medi

B: 2°Laboratorio analisi-Determinazioni strumentali eseguite mediante Spettrometria di Emissione Atomica con sorgente ICP

TABELLA N° 3

Ricostruzione campioni per fasi mineralogiche

Fasi (%)	Sabbia originale	Sabbia Antigoon
Quarzo	50	20
NaFeldspato (Albite)	20	10
KFeldspato (Microclino)	20	10
Carbonati (come CaCO ₃)	5	50
Altri non identificati	5	10

Il complesso delle rilevazioni analitiche effettuate ha comunque consentito di evidenziare delle profonde differenze nella composizione chimica e mineralogica (ovviamente tra loro correlate) dei due campioni che sono sinteticamente riassunte a seguito.

- ➤ La sabbia originale ha una composizione mineralogica con elevata prevalenza di Quarzo e Feldspati sui Carbonati (circa 90/5), mentre la sabbia di ripascimento ha una composizione prevalentemente carbonatica: la calcimetria ha evidenziato la presenza di carbonati espressi come CaCO₃ in concentrazione superiore al 50%.
- ➤ Le sostanze organiche sono presenti in concentrazione molto bassa nelle sabbie originali (non stimabile con la metodologia utilizzata), mentre nelle sabbie di ripascimento sono stimabili intorno al 3%, con differenze tra la perdita al fuoco a 900°C e la CO₂ determinata per via calcimetrica
- > I carbonati, sia pure in concentrazione largamente diversa, sono rappresentati nei due mineralogica campioni da una fase non identifica assimilabile diffrattometricamente ad alcuna delle modificazioni allatropiche più comuni del Carbonato di Calcio (Calcite, Aragonite, Vaterite). Analisi eseguite in microscopia elettronica analitica hanno consentito di stabilire che si tratta di un carbonato misto di Ca e Mg con notevole prevalenza del primo; queste rilevazioni sono confermate dal che l'unica fase cristallina censita dal J.C.P.D.S diffrattometricamente al nostro carbonato, è costituita da un Carbonato di Calcio magnesiaco (CaO/MgO=8/2) rinvenuto in Canada (Thunder Bay Ontario). Nelle sabbie di ripascimento la diffrattometria ha evidenziato la presenza della fase Aragonite in concentrazione modesta relativamente al totale dei carbonati presenti nel campione.
- ➤ Le analisi diffrattometriche eseguite sulle diverse frazioni granulometriche della sabbia dirinascimento, indicano come anche nelle classi più fini siano presenti i carbonati in concentrazione massiva.

5) Prove di trattamento

Le prove di trattamento sulla sabbia di ripascimento sono state effettuate utilizzando i reattivi a seguito elencati:

- Sodio Ipoclorito (soluzione con tit. min. in Cl₂ attivo 8%)
- Potassio Permanganato (soluzione 0.1N in ambiente acido per H₂SO₄)

Il test con Ipoclorito è stato condotto trattando aliquote dei due campioni di sabbia di ripascimento tal quali per 30 minuti all'ebollizione e quindi prolungando il trattamento a temperature ambiente per 4 gg.

In considerazione dell'analogo comportamento dei due campioni all'ossidazione con Ipoclorito, le prove con Permanganato di Potassio (KMnO₄) sono state eseguite su un unico composito, ottenuto miscelando parti uguali dei due campioni delle sabbie di ripascimento. Il primo test è stato eseguito sul composito tal quale, immerso in una soluzione acida per H₂SO₄ (in sua assenza non si esplica o si esplica molto lentamente l'azione dell'ossidante), a cui, tramite buretta, veniva addizionata la soluzione di KMnO₄ sotto forte agitazione ed a temperatura prossima a quella di ebollizione della soluzione (oltre 100°C). L'effettuazione della prova è stata complicata dal fatto che era necessario reintegrare continuamente l'H2SO4, che veniva neutralizzato dai carbonati con formazione di un precipitato bianco di Gesso (CaSO₄·2H₂O). La prova è stata comunque condotta fino a persistenza della colorazione del Permanganato e precipitazione del Biossido di Manganese, indice di un largo eccesso di ossidante e quindi di conclusione delle reazioni di ossidazione. Eliminato l'eccesso di KMnO₄ e di MnO₂ dopo raffreddamento, mediante aggiunta di Idrossilamina Cloridrato, il gesso è stato allontanato sfruttando le sue caratteristiche granulometriche e densimetriche diverse da quelle della sabbia. Non vi è garanzia che l'eliminazione del gesso sia totale.

Al fine di eliminare gli inconvenienti verificatisi durante la prima prova, ne è stata eseguita una seconda, utilizzando un'aliquota del campione composito di sabbie, previo trattamento con HCl 10% a caldo e conseguente eliminazione dei Carbonati. Il materiale così ottenuto è stato immerso in una soluzione acida per H₂SO₄ a cui è stato addizionato il Permanganato, sotto forte agitazione ed a temperatura prossima a quella di ebollizione della soluzione (oltre 100°C).

Anche in questo caso la prova è stata condotta fino a persistenza della colorazione del Permanganato e precipitazione del Biossido di Manganese. Il trattamento è stato ripetuto tre volte, eliminando di volta in volta l'eccesso di KMnO₄ e di MnO₂ mediante aggiunta di Idrossilamina Cloridrato. Alla fine del terzo trattamento, il materiale trattato è stato lasciato a contatto con l'eccesso di ossidante per altri due giorni.

6) Risultati delle prove di trattamento

Dalla diapositiva "Poetto 7" si può osservare come il trattamento con ipoclorito non abbia sortito alcun risultato, mentre un certo effetto di schiarimento è stato conseguito a seguito del trattamento con Permanganato del materiale residuo al trattamento con HCl. Il campione residuo al trattamento con Permanganato della sabbia di ripascimento tal quale appare leggermente più chiaro, tuttavia non è possibile escludere che questo effetto sia dovuto ad una non completa eliminazione del Gesso od alla formazione di patine bianche di Solfato di calcio sulla superficie di granuli carbonatici.

7) Conclusioni

Le analisi chimiche effettuate sui due campioni dimostrano chiaramente che la loro composizione chimica e mineralogica è fondamentalmente diversa (vedi Tab. 1), mentre le prove di trattamento hanno dimostrato come, anche utilizzando i più drastici sistemi di ossidazione chimica, siano stati ottenuti risultati modesti o nulli. Si ritiene quindi estremamente improbabile qualunque possibilità che la sabbia di ripascimento possa schiarirsi in pochi mesi o pochi anni per effetto di agenti meteorologici e/o di ossidazioni spontanee di natura biologica o chimica, anche se catalizzate per via fotochimica. In particolare, se ci si aspetta che la sabbia possa schiarirsi per effetto della decomposizione delle sostanze organiche, si rischia di andare incontro ad una amara delusione.

Una prova effettuata ha consentito di osservare come le sostanze organiche rimaste adese alle pareti del filtro utilizzato per recuperare il materiale residuo all'attacco con HCl sono state facilmente demolite dal Permanganato, ottenendo un residuo costituito da fibre di cellulosa **candide**, mentre il colore scuro di alcuni componenti minerali non è stato alterato dallo stesso ossidante in condizioni ben più drastiche.

Di conseguenza, a parte il colore scuro naturale e stabile di alcuni componenti minerali della sabbia, si può ipotizzare che le sostanze organiche siano intrappolate nei granuli carbonatici prevalentemente costituiti da bioclasti con pori e canali chiusi che ospitano le sostanze organiche stesse e piccole quantità di solfuri di colore scuro. La liberazione di queste sostanze per renderle accessibili all'azione degli agenti ossidanti, di qualunque natura essi siano, può avvenire solo a seguito di una azione di comminuzione molto spinta o di dissoluzione acida delle strutture carbonatiche dei bioclasti.

Dal punto di vista fisico si può notare come le masse volumiche dei vari componenti mineralogici della sabbia originale del Poetto e di quella di ripascimento sono tra loro molto vicine, come si può osservare dai dati della Tab. 4) agevolmente reperibili sulla letteratura tecnica:

TABELLA N. 4

Specie mineralogiche	u.m.	Massa Volumetrica
Quarzo	Kg/dm ³	2.60 – 2.70
Carbonati	Kg/dm ³	2.70 – 2.90
Feldspati	Kg/dm ³	2.60 - 2.90

Pertanto, alla difficoltà di alterazioni di tipo chimico, si aggiunge che la omogeneità dei valori di massa volumetrica comporta una bassissima probabilità che in natura o con mezzi artificiali sia possibile in tempi brevi e con costi accettabili realizzare una separazione gravimetrica delle tre specie minerali.

In altri termini, la frazione più grossolana della sabbia di ripascimento, prevalentemente costituita da frantumazione di conchiglie o fossilizzazione di flora marina che ha una masso volumica apparente più bassa dei grani minerali compatti può essere separata dalle altre frazioni per azione di agenti naturali o dell'uomo, ma il resto della massa sabbiosa è destinata a mantenere immutata nel tempo la propria composizione mineralogica. Per quanto riguarda la possibilità di segregazione granulometrica della sabbia di ripascimento, che dovrebbe verificarsi nel tempo, per azione del vento e delle mareggiate, perchè questi fenomeni interessano prevalentemente le frazioni a bassa massa volumetrica ed a maggiore superficie specifica (fini e più leggere), si può affermare che anche in questo caso la nuova spiaggia beneficerebbe in modo negativo dell'azione degli agenti atmosferici. Infatti, la frazione più fina che viene rimossa più agevolmente, è quella con la minor presenza di grani scuri e con la colorazione più chiara. Appare anche difficile ipotizzare un intervento artificiale di omogeneizzazione della granulometria della nuova sabbia con quella della sabbia originaria per vagliatura, anche limitatamente alla parte emersa della nuova spiaggia. Un intervento di questo tipo, certamente non agevole data la granulometria molto fina della sabbia originaria (quasi tutta sotto 0.5 mm), porterebbe alla rimozione di circa il 50% della sabbia di ripascimento ed in ogni caso, non risolverebbe il problema del colore, che sulla base delle considerazioni riportate nella relazione, resterebbe inesorabilmente e desolatamente più scuro di quello della sabbia originaria.

Poetto 1 Sabbia originale



Duna Vecchio Osp. Marino t.q.



Duna Vecchio Osp. Marino lav. HCl 10%

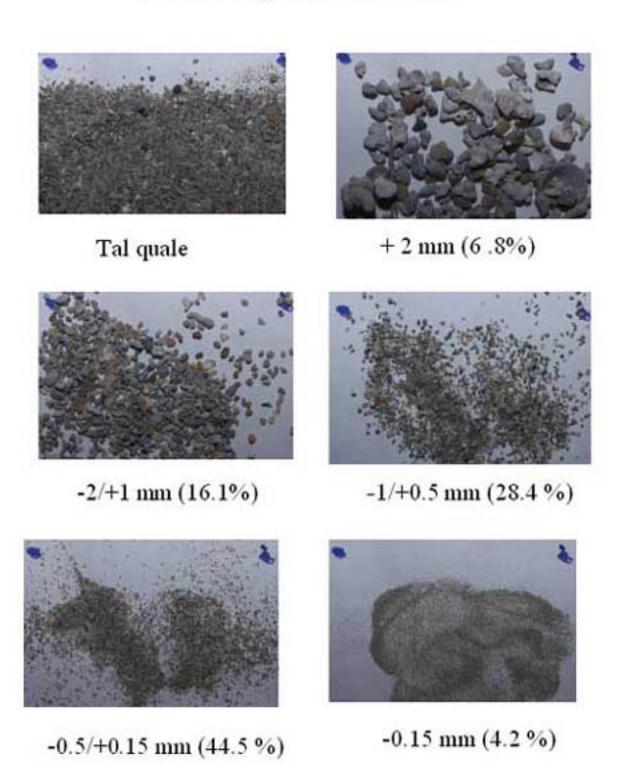


Twist Bar t.q.



Twist Bar lav. HCl 10%

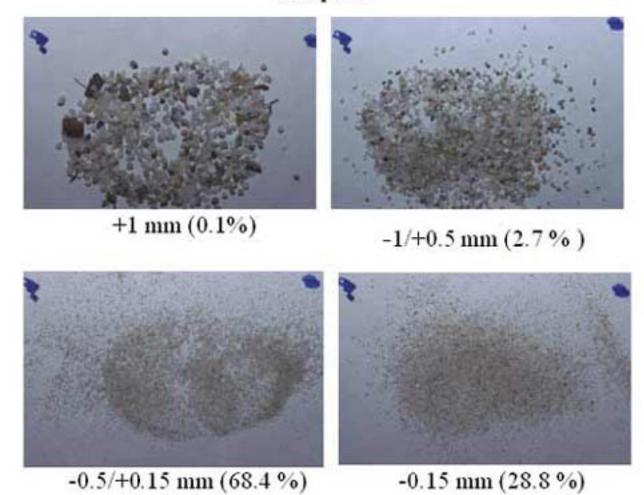
Poetto 2 Sabbia Antigoon Frazioni granulometriche



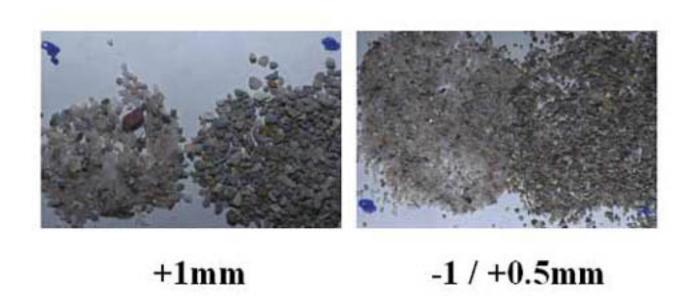
Poetto 3 Sabbia Originale Frazioni granulometriche

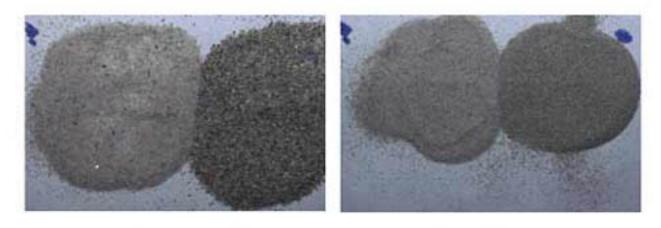


Tal quale



Poetto 4 Confronti fra le Diverse Frazioni Granulometriche della Sabbia Antigoon e della Sabbia Originale Poetto





-0.5 / +0.15mm

-0.15mm

Originale Poetto a Destra - Antigoon a Sinistra

Poetto 5 Confronti Sabbia Antigoon Sabbia Originale Poetto



Poettot.q. - Antigoon t.q.

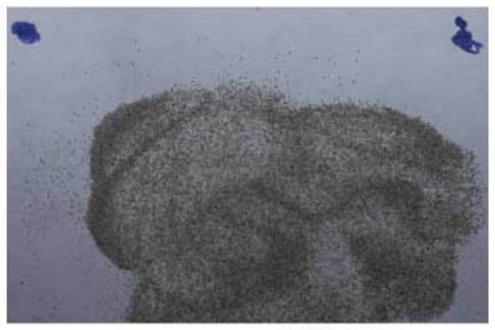


Poetto t.q. - Antigoon -0.15 mm

Poetto 6 Sabbia Antigoon Frazioni +2mm e –0.15mm

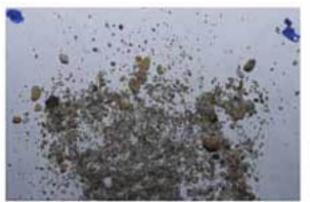


+2mm



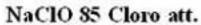
-0.15mm

Poetto 7 Sabbia Antigoon dopo Trattamenti acidi e Ossidanti





HCL 10%





KMn04/H2S04

