

Atti e Memorie della Commissione Grotte "E. Boegan"	Vol. 41	pp. 75-80	Trieste, 28 marzo 2007
---	---------	-----------	------------------------

ENRICO MERLAK (*)

STUDIO DI UNA SORGENTE NEL FLYSCH DEI COLLI BIRCHINI (SLOPE – MATARSKO PODOLJE – SLOVENIA).

RIASSUNTO

Sono esposti i risultati di uno studio sulle acque di una sorgente del flysch ubicata nei colli birchini (Brkini - Matarško Podolje - Slovenia). La sorgente, ubicata sul versante SW dei colli Birchini in località Slope, è alimentata da acque provenienti esclusivamente da rocce del flysch.

Negli anni dal 2003 al 2006 sono state eseguite 8 indagini idrochimiche.

Si tratta di un'acqua oligominerale calcio - bicarbonata a bassa durezza con un contenuto di CO₂ libera che oscilla mediamente intorno ai 35 mg/l.

E' stato calcolato l'indice di saturazione (SI = pH-pHsat.) secondo i suggerimenti dell'American Water Work Association (A.W.W.A.). Tale indice varia tra -0,5 e -1,20. E' stato calcolato anche l'indice di stabilità (secondo Ryznar) che varia tra 7,9 e 8,6. Si tratta di un'acqua che presenta un importante disequilibrio calcio – carbonico con caratteristiche di aggressività.

Lo studio riguarda le correlazioni idrogeologiche tra flysch e calcari e i fenomeni di degradazione delle arenarie e della marne del territorio.

SUMMARY

ANALYSIS OF A SPRING WATER. THE SLOPE SPRING IN BRKINI HILLS – SLOVENIA

This paper presents the results of a survey conducted over the water of a flysch spring located in the Brkini hills (Brkini - Matarško Podolje - Slovenia). This spring is one of the few in the region that is fed by water coming exclusively from flysch rocks (marls and sandstone). It is therefore subject to detailed study as the physical and chemical characteristics of water permit to highlight two important aspects of the hydrogeological structure of the area:

- a) the saturation Index (SI = pH-pHsat.) of water, which allows for a better understanding of the corrosion phenomena that take place in the tectonics and stratigraphic contact zones between limestone and flysch;*
- b) the mineral content of water, which depends exclusively on flysch weathering. The assesment of quantitative relations among ions permits to define the level and order of sandstone decomposition. This decomposition partly results in the formation of clay as well as iron, manganese and alluminium oxides and hydroxides, which can be found in soils, in terra rossa areas and in the clay present in caves.*

This is an oligomineral calcium carbonate water with low hardness, flowing from a basin that stretches over several hectares.

In 2003-2006, a total of 8 surveys were conducted, including alkalinity, pH, CO₂ and specific conductivity.

The spring has a CO₂ content ranging between 35 mg/l (vs. the average value of 14 mg/l registered in the underlying Ločica stream).

(*) Commissione Grotte "E.Boegan", Società Alpina delle Giulie, C.A.I, via Donota 2, I - 34100 Trieste.

The Saturation Index (SI) was calculated based on the chemical composition (both following the indications of the American Water Work Association (A.W.W.A.) – referring to Langelier's formula, and other indications). This index varies between -0.5 and -1.20.

The stability index was also calculated (according to Ryznar), with a result of approximately 8.0. The water under examination has unstable calcium-carbon balance and is therefore aggressive.

This study falls within the framework of a set of surveys aimed at assessing the hydrogeological correlations between flysch and limestone and weathering (degradation) phenomena affecting local sandstone and marls.

POVZETEK

ŠTUDIJA IZVIRA V FLIŠU (BRKINI – SLOVENIJA)

Delo prinaša rezultate raziskave izvedene na enem izmed izvirov na flišu, ki se nahaja na Brkinih (zaledje potoka Ločice – Matarsko podolje – Slovenija). Izvir se nahaja na SW pobočju Brkinov in se napaja izključno z vodami iz fliša.

V letih 2003 – 2006 je bilo opravljenih skupno 8 kemijskih raziskav. Gre za oligomineralno vodo z nizko trdoto in z vsebino CO₂, ki niha okoli 35 mg/l.

Na podlagi kemijske vsebine je bil izračunan indeks nasičenosti po American Water Work Association (A.W.W.A.). Indeks niha med -0,5 in -1,2.

Gre za korozivno vodo. Raziskava obravnava hidrogeološko razmerje med flišem in apnencem ter razkranje peščenjeka in laporja na tem področju.

Introduzione

Negli anni 2003-2006 l'autore ha eseguito una serie di analisi dell'acqua di una sorgente ubicata nell'alto bacino del torrente Ločica, nell'area nord – occidentale dei colli birchini (Matarsko Podolje); il torrente alimenta gli inghiottitoi carsici della valle chiusa di Brezovica (MERLAK, 2004). La sorgente è situata circa 700 metri E dall'abitato di Slope e circa 1200 metri NNW da quello di Brezovica, ad una quota di 660 metri s.l.m. ed è utilizzata occasionalmente come acqua potabile da alcuni abitanti dei paesi vicini pur essendo raggiungibile solamente percorrendo sentieri malagevoli (fig.1).

Si tratta di una sorgente con una portata media indicativa di 15 litri/ora e una massima di circa 60 litri/ora. In periodi di siccità e clima secco la portata è nulla. La temperatura dell'acqua varia da minime invernali di circa 4°C a massime estive di circa 12°C. L'acqua è incolore, insapore e limpida, povera di sostanze in sospensione.

Il bacino di alimentazione è interamente nel flysch e probabilmente non è molto più esteso di qualche ettaro con un gradiente complessivo di circa 30 metri tra i rilievi più vicini e la sorgente. Sono assenti coltivazioni, pascoli e manufatti.

Con questa ricerca si è voluto:

- a) fornire, attraverso una indagine prolungata nel tempo, un contributo alle conoscenze sulle caratteristiche fisico-chimiche di un'acqua proveniente da una sorgente alimentata interamente nel flysch del territorio
- b) valutare l'indice di saturazione (SI), e quindi il grado di potenziale aggressività, di un'acqua proveniente dal flysch per meglio comprendere l'entità dei fenomeni di corrosione nelle zone di contatto tettonico e stratigrafico tra calcari e flysch.

Caratteristiche chimiche della sorgente.

In figura 2 sono riportate le concentrazioni ioniche massime e minime, espresse in milligrammi/litro, rilevate nel corso di 8 prelievi tra gli anni 2003-2006. L'ordinata è in scala logaritmica per l'evidenza di specie ioniche minori.



Fig.1 – Ubicazione della sorgente di Slope.

Per la sua composizione media l'acqua può essere considerata oligominerale calcio-bicarbonata a bassa durezza.

Mediamente il 90% della composizione ionica è costituito da $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

Il contenuto predominante di Ca^{2+} e HCO_3^- è conseguenza della dissoluzione del carbonato di calcio che costituisce il cemento legante del flysch ed in particolare delle arenarie.

La silice in soluzione è relativamente costante (da 1,6 a 2,9 mg/l come SiO_2) e deriva dalla degradazione di feldspati, plagioclasti e fillosilicati del flysch secondo una serie di reazioni così schematizzate:

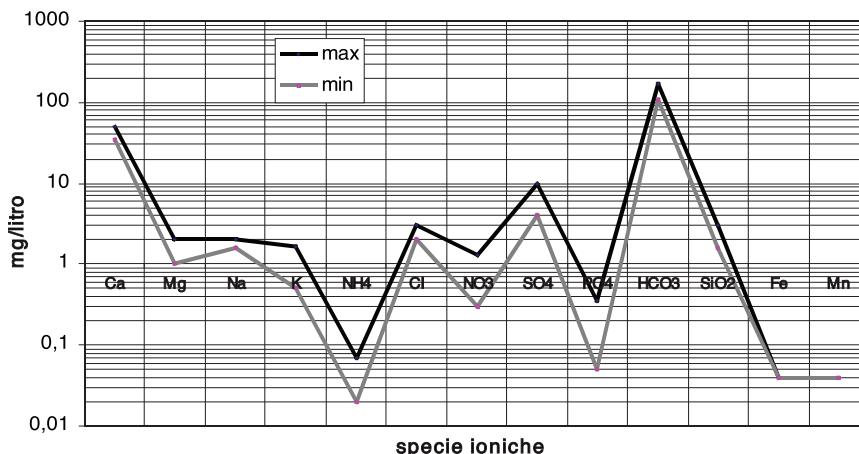
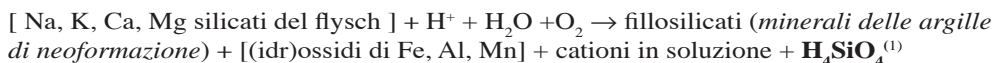


Fig. 2 – Composizione indicativa max. e min. delle acque della sorgente di Slope.

⁽¹⁾ La silice proveniente dalla dissoluzione del quarzo è una minima parte della silice presente in soluzione nelle acque del flysch del territorio. La maggior parte della silice in soluzione deriva da reazioni di idrolisi che portano alla formazione dei minerali delle argille e degli idrossidi di Fe, Mn, Al con cessione all'acqua di SiO_2 sotto forma di H_4SiO_4 .

In assenza di inquinamenti antropici si presume che l'origine dei cloruri sia imputabile alle piogge.

Le maggiori variazioni stagionali delle concentrazioni ioniche della sorgente riguardano essenzialmente calcio, alcalinità e solfati con un aumento dei valori nel periodo primaverile ed estivo.

In tabella 1 sono riportate le caratteristiche fisico - chimiche dell'acqua analizzata in data 22 agosto 2006: nell'esempio l'acqua presenta un pH 6,85 e una concentrazione di 33 mg/l di CO₂ libera⁽²⁾ rispetto ad un pH 7,60 ed a 9 mg/l di CO₂ rilevati nella stessa giornata nel torrente sottostante. Questa concentrazione di CO₂ è conseguente all'attività batterica del suolo⁽³⁾.

L'alcalinità, espressa in mg/l di HCO₃⁻, è stata misurata entro 6 ore dal prelievo con il metodo elettrometrico (RODIER, 1978).

E' stato calcolato l'indice di saturazione (*Saturation Index*), $SI = pH - pH_{sat.}$, secondo il metodo indicato dall' A.W.W.A. (*American Water Work Association*) e quello indicato da PISIGAN & SINGLEY (1985). Tali metodi sono già stati applicati nello studio delle acque carsiche del territorio da GEMITI & MERLAK (1999).

Ca	48 mg/l	SO ₄	10 mg/l	K _{25°C} calcolata	259 µS/cm
Mg	1,3 mg/l	NO ₃	0,3 mg/l	CO ₂ libera	33 mg/l
Na	2 mg/l	PO ₄	tracce	temperatura	11 °C
K	1,65 mg/l	HCO ₃	143,9 mg/l	Durezza calcica	12,0 °F
NH ₄	tracce	SiO ₂	2,8 mg/l	Durezza tot.	12,6 °F
Fe	tracce	pH	6,85	S.I. A.W.W.A.	- 0,68
Mn	tracce	Eh	- 0,103 volt	S.I. Pisigan	- 0,70
Cl	3,0 mg/l	K _{25°C} misur.	263 µS/cm	Ind.Stab.	8,23

Tab. 1 – Caratteristiche fisico-chimiche delle acque della sorgente di Slope analizzate il 22 agosto 2006.

Nell'esempio riportato in tabella 1 il valore di S.I. varia tra -0,68 e -0,70 (secondo il sistema di calcolo impiegato) ed è caratteristico di un'acqua potenzialmente aggressiva.

L'indice di stabilità, secondo RYZNAR (1944), è calcolato in 8,23 e conferma la tendenza dell'acqua alla corrosione.

La conducibilità specifica teorica calcolata (ROSSUM, 1975) presenta una differenza di 4 µS/cm (circa l'1,5%) rispetto alla conducibilità specifica misurata a 25°C.

Limiti del sistema di calcolo dell'indice di saturazione

Gli indici utilizzati per lo studio dell'equilibrio delle acque carsiche sono quelli che indicano la tendenza del carbonato di calcio alla dissoluzione o alla precipitazione e definiscono quindi se un'acqua è considerata sottosatura o sovrassatura. Tra i più largamente utilizzati sono:

l'indice di Saturazione ($SI = pH - pH_{sat.}$) e *l'indice di stabilità di Ryznar* ($I_{stab.} = 2pH_{sat.} - pH$).

⁽²⁾ Misurata in sito con il metodo della fenofaleina (media di 3 misure).

⁽³⁾ La sorgente risente della pressione parziale di CO₂ del terreno. La concentrazione di CO₂ nelle sottostanti acque dei torrenti birchini è variabile tra 7 e 15 mg/l.

L'indice di saturazione è ricavato, sulla base di fondamenti termodinamici, dal calcolo del pH di saturazione (pH_{sat}) utilizzando l'equazione proposta dall'A.W.W.A. e cioè:

$$\text{pH}_{\text{sat}} = \text{p}K_2 - \text{p}K_1 + \text{p}[\text{Ca}^{2+}] + \text{p}[\text{HCO}_3^-] + 5 \text{p}f_m$$

con:

- $\text{p}K_1$ e $\text{p}K_2$ = cologaritmi₁₀ della prima e seconda costante di dissociazione dell'acido carbonico,

- $\text{p}[\text{Ca}^{2+}]$ e $\text{p}[\text{HCO}_3^-]$ = cologaritmi₁₀ delle concentrazioni in g-moli/l di Ca^{2+} e HCO_3^- ,

- $\text{p}f_m$ = cologaritmo₁₀ del coefficiente d'attività delle specie ioniche monovalenti presenti in soluzione alla temperatura rilevata.

Sulla base di esperimenti di laboratorio, con SI da -0,1 a -2,0 le acque si intendono moderatamente aggressive, con SI < -2,0 si intendono altamente aggressive.

La presenza di solfati e magnesio possono condizionare la precipitazione e quindi esistono metodologie di calcolo che ne tengono conto (PISIGAN *et al.*, 1985).

L'esperienza acquisita dai ricercatori conferma comunque che acque con SI > 0 possono depositare il carbonato di calcio mentre acque con SI < 0 possono manifestare effetti corrosivi. Numerosi esperimenti dimostrano però che gli effetti corrosivi predetti dagli indici di saturazione non sempre di adattano alle aspettative: caratteristiche non direttamente coinvolte nel calcolo di SI (velocità dell'acqua, ossigeno disciolto, presenza di fosfati e di acidi umici, ecc.) possono influire sul potenziale aggressivo.

Quindi l'indice di saturazione indica la semplice tendenza alla corrosione e non una capacità quantitativa dell'aggressività dell'acqua.

Risultati più precisi posso ottenersi sia attraverso il calcolo analitico del CCPP (*calcium carbonate precipitation potential*) sia attraverso la cosiddetta "prova del marmo", che è sperimentale, ma questi due metodi sono complessi e poco adatti a rilevamenti in serie.

Resta il fatto che la determinazione pratica dell'aggressività di un'acqua compiuta su più campioni, in più punti e in più corsi d'acqua, rimane quella dell'indice di saturazione secondo quanto suggerito dall'A.W.W.A. e proposto nel presente lavoro.

Questo sistema è veloce e pratico, a condizione che vengano rispettate alcune norme tra le quali la misura accurata del pH, con calibrazione della sonda in loco, e l'esatta determinazione dell'alcalinità, da effettuare entro poche ore dal prelievo.

Discussione

Molte sorgenti che sgorgano dal flysch del territorio sono alimentate da acque che hanno attraversato anche formazioni calcaree e calcareo-dolomitiche e che presentano un pH superiore a 7,0 con indici di saturazione prossimi all'equilibrio, indipendentemente dal contenuto di solidi totali disciolti.

La sorgente di Slope è interessante perché è alimentata da un'acqua proveniente esclusivamente da rocce del flysch in un bacino privo di fonti inquinanti antropiche. Questa caratteristica consente di studiare sia l'aspetto dell'alterazione del flysch (dissoluzione e degradazione, formazione di minerali delle argille e rilascio di cationi in soluzione) sia le caratteristiche di equilibrio calcio-carbonico di acque provenienti esclusivamente dal flysch.

Le caratteristiche di equilibrio di queste acque sono importanti negli studi sul carsismo in quanto consentono di definire meglio l'entità dei condizionamenti idrogeologici tra flysch e calcari. Per l'argomento leggi anche FORTI (1998).

L'indice di saturazione varia stagionalmente tra -0,50 e -1,20 confermando la tendenza aggressiva. Nella fase iniziale di una forte precipitazione invernale (durante le quali le acque dei colli Birchini scendono a mineralizzazioni di 50 di mg/l di TDS) è stato calco-

lato un S.I. di circa - 2,0.

Analogamente l'indice di stabilità delle acque della sorgente è sempre superiore a 8,0 indicando una tendenza corrosiva.

L'indice di stabilità è stato proposto da Ryznar, in aggiunta ai sistemi di calcolo dell'indice di saturazione, in quanto è stato accertato che la velocità di precipitazione del carbonato di calcio è anche in relazione con il potere tampone della soluzione e non solo con il pH e la composizione (BIANUCCI & RIBALDONE BIANUCCI, 1985). Si deve precisare peraltro che tale indice ha valenza sperimentale (semi-empirica) a differenza del metodo A.W.W.A. che ha valenza termodinamica.

Anche i torrenti birchini che non hanno ancora lambito i calcari e che arrivano in contatto con gli stessi a valle hanno un'acqua che presenta potenzialità corrosiva. Questa potenzialità decresce ai primi contatti con i calcari.

L'acqua della sorgente di Slope presenta un disequilibrio che rappresenta oggetto di studio per valutare i rapporti tra flysch e calcari del territorio e che spiegherebbe alcune caratteristiche attuali degli inghiottitoi attivi a valle (MERLAK, 2004).

Dai dati sull'indice di saturazione finora disponibili si può attribuire alle acque dei torrenti alimentati dal flysch dei colli Birchini una importante azione corrosiva nei contatti tettonici e stratigrafici tra flysch e calcari.

BIBLIOGRAFIA

- BIANUCCI G., RIBALDONE BIANUCCI E., 1985 - *La chimica delle acque sotterranee*. Ed. Hoepli: 144.
- FORTI F., 1998 - *Condizionamenti idrogeologici tra calcari e flysch*. Sopra e sotto il Carso, 4: 30-35.
- GEMITI F., 1999 - *Il sistema $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, potere incrostante e aggressivo*. In: *Chimica, Chimica Fisica e Chimica analitica delle acque naturali*. XLIX Corso di aggiornamento in Ingegneria Sanitaria – Ambientale. Milano, 1- 4 febbraio 1999: 10.1-10.31.
- GEMITI F., MERLAK E., 1999 - *Indagine sull'equilibrio carbonatico nelle acque di percolazione di una cavità del Carso triestino*. Atti VIII Convegno Regionale di speleologia del Friuli – Venezia Giulia. Ronchi dei legionari – Gorizia: 151-160.
- JANŽA M., PRESTOR J., 2002 - *Intrinsic vulnerability assesment of the aquifer in the Rižana spring catchment by the method SINTACS*. Geologija, 45: 401- 406.
- MERLAK E., 2004 - *Idrologia dei torrenti della Birchinia-Valsecca di Castelnuovo nord-occidentale (Matarsko Podolje) – Slovenia*. Atti e Memorie della Comm. Grotte “E. Boegan”, 39: 81-106.
- METHOD 2330 - CALCIUM CARBONATE SATURATION, 1989 - *Standard methods for the examination of water and wastewater*. APHA, AWWA and WPCF, 17. Washington D.C. In: JOINT TASK GROUP, 1990 - *Suggested methods for calculating and interpreting calcium carbonate saturation index*. Journal A.W.W.A., 82, (7): 71-77.
- MIHEVC A., 1994 - *Birchini contact karst*. Acta Carsologica, 23: 99-109.
- PISIGAN R. A., SINGLEY J. E., 1985 - *Calculating the pH of calcium carbonate saturation*. Journal AWWA, Research and Tecnology, october 1985: 83-91.
- PLACER L., 1981 - *Geologic structure of southwestern Slovenia*. Geologija, 24: 27-60.
- RODIER J., 1978 - *L'analyse de l'eau*. Dunod. Paris
- ROSSUM J. R., 1975 - *Checking the accuracy of water analyses through the use of conductivity*. Journal A.W.W.A., Research, April 1975: 204-205.
- RYZNAR J. W., 1944 - *New index for determining the amount of calcium carbonate formed by water*. J. Amer. Water Work Assoc.: 36-47.