

SULL'ALTERAZIONE DI ALCUNE ARENARIE DEL FLYSCH TRIESTINO

ENRICO MERLAK

Via Beda 3 - I - 34139 Trieste

Abstract – On The Weathering of some Sandstones in Triestine Flysch – Hereinafter are reported the results of a survey on weathering process of sandstones in Triestine Flysch, located in the area of Cattinara-Trieste at the lower entrance of the new road tunnel.

Solubility tests in distilled water brought to pH 4.6 by addition of CO_2 were carried out on 11 samples of homogenate dust of fresh and weathered sandstone, comparing the results obtained by pH values, conductance, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ and S.I. (Saturation Index).

With the dust extracted from fresh sandstone, water reaches a high pH (more than 8.0) in 720 minutes with significant release in calcium carbonate solution and with S.I. close to equilibrium: a sign of a good action of the rock as a buffer solution against acid rain.

With the dust derived from very weathered sandstone, water maintains a low pH (< 6,8) in the same immersion time, with very small release in calcium carbonate solution compared to fresh rock and with reduced S.I.

These data indicate that water coming from sandstone with very weathered surface layer, compared to fresh sandstone, shows poor acid buffer solution with corrosive potential.

Key Words: Flysch, Sandstone, Weathering.

Riassunto – Sono riportati i risultati di una indagine sul processo di alterazione di arenarie del flysch triestino, ubicate nell'area di Cattinara-Trieste presso l'ingresso inferiore della nuova galleria stradale.

Su 11 campioni di polveri omogeneizzate di arenaria fresca ed alterata sono stati eseguite prove di solubilità in acqua distillata portata a pH 4,6 mediante addizione di CO_2 e confrontando i risultati ottenuti dalle misure di pH, conducibilità specifica, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ e indice di saturazione (S.I.= Saturation Index).

Con le polveri ricavate dall'arenaria fresca, l'acqua raggiunge in 720 minuti un elevato pH (superiore a 8,0) con notevole rilascio in soluzione di carbonato di calcio e con indici di saturazione prossimi all'equilibrio: segno di una buona capacità neutralizzante della roccia nei confronti delle piogge acide.

Con le polveri ricavate dall'arenaria molto alterata, l'acqua mantiene, nello stesso tempo di immersione, un pH basso (<6,8), con minimo rilascio in soluzione di carbonato di calcio rispetto alla roccia fresca e con indici di saturazione molto bassi.

Questi dati indicherebbero che l'acqua proveniente da arenaria molto alterata in superficie, presenta, rispetto all'arenaria fresca, scarsa capacità neutralizzante acida con caratteristiche di aggressività e potenzialità corrosiva.

Parole chiave: flysch, arenaria, alterazione.

1. – Introduzione

La nota riguarda gli aspetti dell'alterazione superficiale di alcuni affioramenti di arenaria del flysch del Carso triestino ed in particolare l'aspetto cinetico della corrosione del cemento calcareo e le modifiche che avvengono sullo strato superficiale della roccia.

Le rocce esaminate sono situate al contatto con la formazione calcarea in prossimità dell'ingresso della galleria di nuova costruzione di Cattinara (Trieste).⁽¹⁾

Caratteristica di queste arenarie è una composizione con prevalenza costante del quarzo (per circa il settanta per cento).

⁽¹⁾ I campioni di arenaria appartengono ai livelli del flysch immediatamente sovrastanti i Calcari del Membro di Opicina (CUCCHI *et al.*, 1989 a, b).

I granuli del quarzo sono di dimensioni variabili (in media dai cinquanta ai duecentocinquanta micron) e saldamente legati da una frazione cementante (presente in una percentuale di circa il venticinque per cento). Una parte di questa frazione è costituita da una matrice mista di miche, feldspati, limonite, ematite, minerali pesanti. La parte cementante principale è rappresentata da cemento calcareo che conferisce alla roccia nel suo insieme un colore grigio, compattezza e resistenza meccanica.

I campioni esaminati presentano in ogni caso una composizione mineralogica simile tra loro e simile ad altre arenarie compatte del flysch di Trieste e del Carso triestino.

Oltre a quarzo e calcite, in queste arenarie del flysch triestino sono presenti, in diverse concentrazioni, plagioclasti, miche (biotiti, muscoviti), minerali argillosi (illiti, cloriti).

Sono presenti pirite, ossidi (tra cui magnetite) e minerali inalterabili come granato, tormalina, zircone, spinello, rutilo.⁽²⁾

Nell'alterazione di queste rocce si verificano mutamenti di struttura e di composizione sullo strato superficiale con reazioni diverse nei confronti dell'acqua corrente.

Le osservazioni su struttura e composizione mineralogica di roccia fresca ed alterata nell'ambito del singolo affioramento sono state condotte attraverso analisi chimiche, analisi diffrattometriche e utilizzo di sezioni sottili.

Sulle polveri omogeneizzate di 11 campioni (5 di arenaria fresca e 6 di alterata) sono state eseguite prove di solubilità ricavando i dati relativi al rilascio di carbonato di calcio attraverso la misura del pH, della conducibilità elettrolitica specifica riferita a 25°C ($K_{25^\circ\text{C}}$) e delle analisi di Ca^{2+} e HCO_3^- seguendone le variazioni in funzione dei tempi di immersione.

Sulla base dei valori ricavati è stato calcolato l'indice teorico di saturazione dell'equilibrio calcio – carbonico.

Per la simulazione è stata usata acqua distillata portata a pH 4,6 mediante addizione di CO_2 .

2. – I rapporti tra arenaria fresca ed arenaria alterata

In figura 1 è riportata la foto di una sezione di uno degli affioramenti studiati. La parte grigia è costituita da arenaria fresca (non alterata), la parte giallo-ocra, tendente al marrone, è costituita dalla stessa roccia alterata. Il rettangolo a contorno bianco evidenzia sommariamente il passaggio tra la roccia fresca e quella alterata, l'area circoscritta dall'ovale (pAA) indica la parte più alterata il cui particolare di sezione sottile è riportato in ingrandimento (Fig. 2).

Si osserva che, nell'alterazione, il cemento legante assume una colorazione

⁽²⁾ Tutti questi minerali sono rinvenibili, in concentrazioni diverse, anche nelle terre rosse del territorio. Per l'argomento leggi nelle note bibliografiche: DURN G. & DURN G. *et al.*, (1999, 2001, 2003), LENAZ D. & LENAZ D. *et al.*, (1996, 2005), PROHIC E. *et al.*, (1997), ŠINKOVEC B. (1974), SPADA P. *et al.*, (2002).

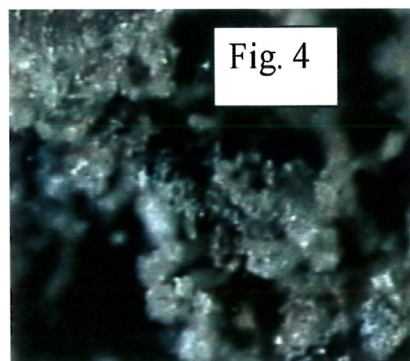
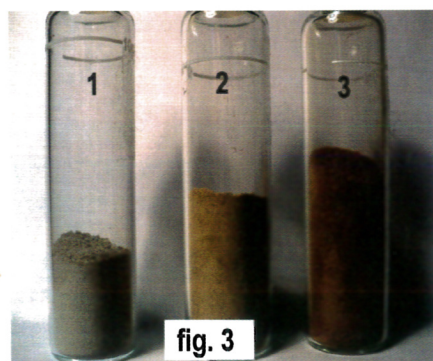
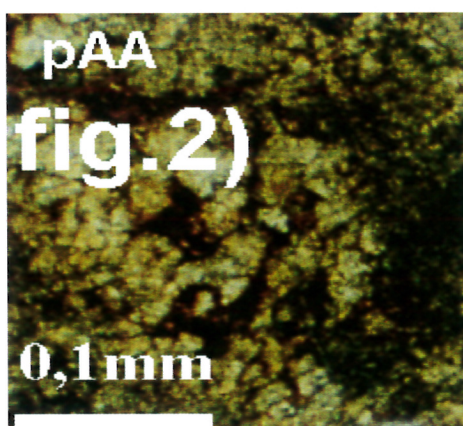
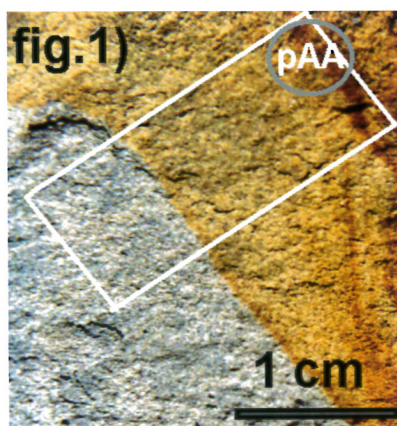


Fig. 1 – Sezione di uno degli affioramenti di arenaria studiati. La parte grigia è costituita da arenaria fresca, la parte ocra-marrone è costituita dall'arenaria alterata. Il rettangolo a contorno bianco rappresenta idealmente il passaggio tra le due fasi. Il cerchio grigio (fig. 2) indica la parte più alterata evidenziata nell'ingrandimento (pAA).

Fig. 2 – Ingrandimento forzato di una foto in sezione sottile di un particolare dell'arenaria alterata dello stesso affioramento (pAA). Si osserva che nell'alterazione il cemento legante ha assunto una colorazione marrone-scuro conseguente a concentrazioni di (idr)ossidi nel cemento stesso (foto Merlak: eseguita presso il Dipartimento di Scienze Geologiche, Ambientali e Marine dell'Università degli Studi di Trieste per gentile concessione del prof. Franco Cucchi).

Fig. 3 – Campioni di polveri omogeneizzate provenienti dallo stesso affioramento ed utilizzate nelle prove di dissoluzione e nelle analisi diffrattometriche. Da sinistra a destra: polvere grigia di arenaria fresca (1), polvere ocra di arenaria alterata (2), polvere marrone di arenaria profondamente alterata (3).

Fig. 4 – Ingrandimento al microscopio di superficie di arenaria profondamente alterata nel suo primo strato millimetrico: l'asporto quasi totale del cemento calcareo per corrosione ad opera delle acque meteoriche mette in evidenza una struttura residua di cristalli di quarzo sostenuta dalla parte superstita di cemento calcareo non ancora corrosa (foto Merlak: eseguita presso il Dipartimento di Scienze Geologiche, Ambientali e Marine dell'Università degli Studi di Trieste per gentile concessione del prof. Franco Cucchi). Il campione fotografato corrisponde all'arenaria dalla quale provengono le polveri omogeneizzate di cui alla figura 3 campione n. 3. La base della foto corrisponde a 0,7 mm.

marrone-scuro (Fig.2). Questa colorazione è dovuta a concentrazioni di (idr)ossidi di ferro e caratterizza la differenza tra Il processo è sostanzialmente legato all'ossidazione del ferro bivalente (Fe^{2+}) che viene inizialmente stabilizzato in idrossido ferrico.

L'idrossido ferrico, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, transita attraverso l'acqua, e quindi anche attraverso il cemento calcareo, in forma colloidale. Con la riduzione dell'acqua all'interno dell'arenaria si ha la formazione di un deposito, più o meno diffuso, di tipo ferro-calcico e la corrosione si arresta.

In Fig. 3 è riportata la foto delle tre diverse tipologie di polveri estratte da tre livelli differenti dello stesso affioramento e finemente omogeneizzate per l'utilizzo in laboratorio.

Da sinistra verso destra si passa dalla polvere grigia (n. 1), tipica dell'arenaria fresca, ad una polvere ocrea chiaro (n. 2), indice di alterazione iniziale e infine ad una polvere marrone scuro (n. 3), estratta dall'arenaria molto alterata.

In Fig. 4 è riportato la foto dell'ingrandimento forzato della superficie dell'arenaria molto alterata. Si osserva, nello strato esterno, una incastellatura superstita di quarzo ancora parzialmente legato da cemento calcareo residuo.

3. – Aspetti idrochimici dell'alterazione superficiale delle arenarie

L'arenaria del flysch triestino è attaccata in fasi progressive:

- corrosione rapida del carbonato di calcio costituente il cemento;
- idrolisi parziale dei silicati presenti (feldspati e fillosilicati);
- ossido-riduzione del ferro (presente in piriti, Fe-biotiti, magnetiti, ecc.);
- demolizione progressiva ed asporto della struttura del quarzo (vedi Fig.4).

Il risultato è una mineralizzazione differenziata delle acque.

4. – Prove strumentali

4.1 – Traccianti diffrattometrici

In figura 5 e figura 6 sono riportati i traccianti diffrattometrici relativi alle arenarie fresche ed alterate.

I picchi relativi a quarzo e calcite differiscono essenzialmente per una forte riduzione della calcite nell'arenaria alterata. La riduzione è giustificata dalla rapida corrosione del cemento calcareo.

Il rapporto quantitativo rilevabile tra quarzo e calcite è quindi nettamente superiore nell'arenaria fresca.

I traccianti rivelano la presenza di magnetite (Fe_3O_4) in entrambi i campioni, senza evidenze quantitative tra il fresco e l'alterato. Alcuni riflessi indicano la presenza di altri ossidi tra cui forse goethite ($\alpha - \text{FeOOH}$) ed ematite (Fe_2O_3). Nella polvere di arenaria alterata non si rileva un proporzionale aumento di (idr)

ossidi di ferro ma nel materiale esaminato questi sono presenti sicuramente in fasi amorfe, non rilevabili dai tracciati.

Poco evidenti sono le informazioni sulla presenza di materiali argillosi.

Gli stessi tracciati presentano numerosi riflessi di ridotta entità che non consentono attribuzioni specifiche.

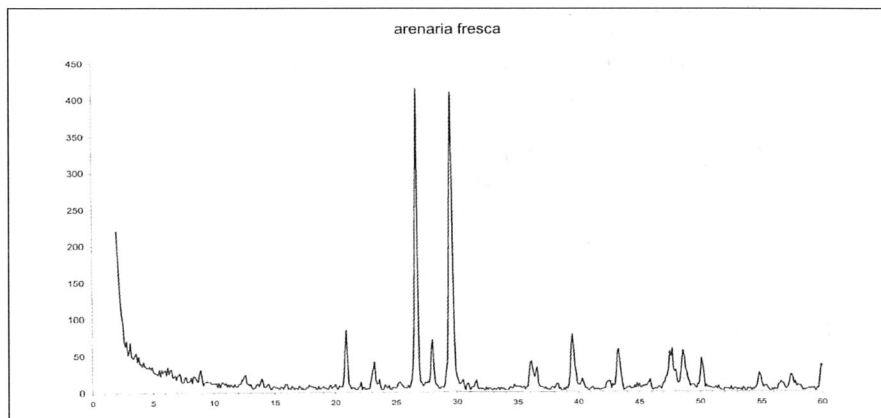


Fig. 5 – Tracciato diffrattometrico relativo alle polveri omogeneizzate di arenaria fresca.

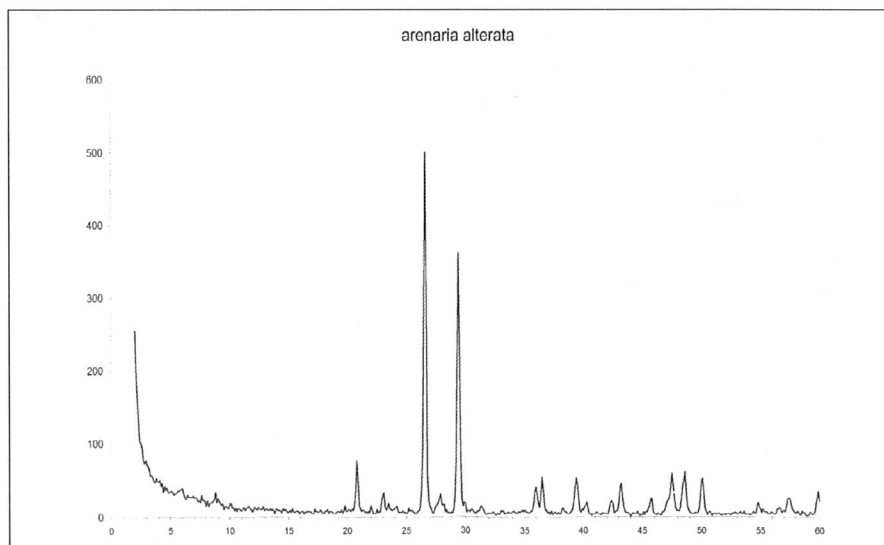


Fig. 6 – Tracciato diffrattometrico relativo alle polveri omogeneizzate di arenaria alterata.

4.2 – Indagini fisico-chimiche

Da un punto di vista sperimentale, per la cinetica chimica è preferibile associare alle analisi chimiche l'impiego di mezzi fisici ed elettrochimici che consentono rapide indagini sul sistema reagente.

Nel caso specifico la misura dell'attività ioni idrogeno a_{H^+} (attività di ioni idrogeno) è stata abbinata della conducibilità elettrolitica specifica ($K_{25^\circ\text{C}}$ riferita a 25°C) tenendo conto del fatto che nelle prime fasi di alterazione il rilascio in soluzione acquosa riguarda essenzialmente il carbonato di calcio, controllabile anche attraverso la determinazione della conducibilità stessa.

Sono state eseguite 11 prove di corrosione: 5 su arenaria fresca e 6 su arenaria alterata, seguendo le variazioni di pH e di $K_{25^\circ\text{C}}$ con il controllo continuo della temperatura.

Ogni prova è stata condotta utilizzando 30 mg di polvere omogeneizzata immersa in 100 ml di acqua distillata (concentrazione corrispondente a 300 mg di TDS/litro), a temperatura costante di 19°C .

5. – Variazioni del pH

Nelle Figg. 5 e 6 sono indicate le variazioni medie del pH⁽³⁾ nei primi venti minuti e nelle 12 ore di immersione delle polveri di arenaria fresca e arenaria alterata con un pH iniziale dell'acqua distillata di 4,6.

Per le misure è stata utilizzata una sonda in vetro a 4 setti di ceramica adatta alle soluzioni acquose molto diluite, con calibrazione strumentale prima di ogni misura.

Per l'arenaria fresca il pH sale nei primi due minuti da 4,6 a 5,1 e nei successivi diciotto minuti da 5,1 a 5,6 con un rapidissimo consumo di ioni idrogeno nei primi due minuti (Fig.5).

Per l'arenaria alterata il pH sale nei primi due minuti da 4,6 a 4,8 e nei successivi diciotto minuti da 4,8 a 5,0 (Fig.5).

Dopo 12 ore di immersione (720 minuti) il pH raggiunge mediamente 8,2 per l'arenaria fresca e 6,8 per l'arenaria alterata (Fig.6).

La Fig. 7 riporta le variazioni relative a $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ in soluzione, qui espresso come CaCO_3 , derivante dalla corrosione del cemento calcareo contenuto nelle arenarie del flysch triestino qui esaminate.⁽⁴⁾

Per l'arenaria fresca nelle dodici ore il rilascio in soluzione di carbonato di calcio risulta circa 48 mg/l. Questo valore corrisponde a circa il 16% della roccia polverizzata (300 mg/l).⁽⁵⁾

⁽³⁾ Il calcolo del pH medio di una serie di valori è soggetto a differenti interpretazioni. Nel caso specifico i valori riportati nei diagrammi sono ricavati dalla media dei corrispondenti valori di a_{H^+} . Per un approfondimento dell'argomento, si consiglia la lettura di: Berbenni P., Bissolotti G., 1987. *Il calcolo del pH medio di soluzioni acquose. Esempi pratici*. Inquinamento, 29, 6: 40-43.

⁽⁴⁾ Un milligrammo/litro in soluzione di $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ corrisponde allo scioglimento di circa 0,61 milligrammi litro di cemento calcareo.

⁽⁵⁾ Il contenuto del cemento calcareo nelle arenarie fresche del flysch triestino è mediamente del 20%.

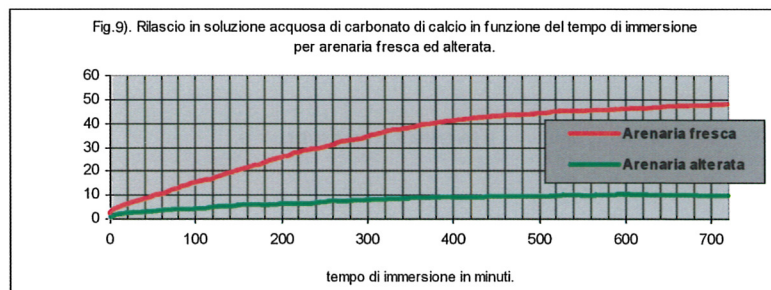
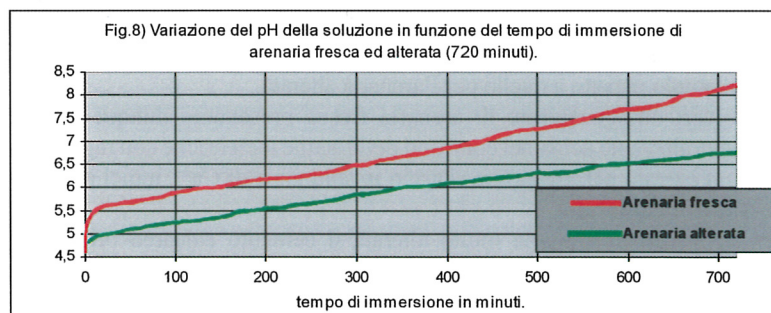
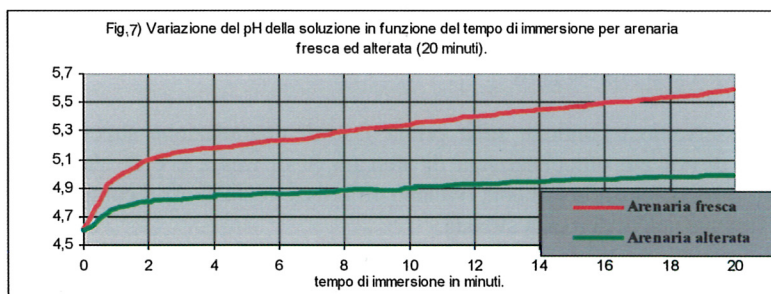
Per l'arenaria alterata nelle dodici ore il rilascio in soluzione di carbonato di calcio risulta circa 10 mg/l.

Il rilascio di CaCO_3 in soluzione da parte dell'arenaria fresca è circa cinque volte superiore rispetto a quello dell'arenaria alterata.

6. – Tracciati difrattometrici

In figura 8 e figura 9 sono riportati i tracciati difrattometrici relativi alle arenarie fresche ed alterate.

Le differenze riguardano le modifiche in contenuto percentuale di quarzo e calcite e le variazioni in ossidi di ferro.



7. – Discussione

Lo studio sugli effetti cinetici dell'alterazione del flysch e sui condizionamenti idrologici tra flysch e calcari del Carso triestino è tuttora oggetto di interpretazione.

I dati a disposizione sulla cinetica delle reazioni chimiche nel primo stadio di mineralizzazione delle acque meteoriche che agiscono direttamente sul flysch consentono alcune caute valutazioni di carattere generale.

Per il flysch del Carso triestino il problema potrebbe essere affrontato tenendo presente che, nelle arenarie:

- il 75% è costituito dal quarzo, pochissimo solubile;
- il 20% è costituito da un cemento calcareo molto solubile e soggetto a rapida corrosione;
- il 5% è costituito da plagioclasti, miche, piriti, ossidi, ecc., che rilasciano lentamente in soluzione una quantità minima di cationi ed influiscono sull'alcalinità dell'acqua per una piccola parte.

Le osservazioni condotte sulla prima fase di degradazione superficiale di 11 campioni di polvere omogeneizzata di arenaria (5 di fresca e 6 di alterata) estratti nell'ambito di diversi affioramenti, rivelano differenze costanti tra il comportamento di roccia fresca e quello di roccia alterata.

Utilizzando un sistema di simulazione con acqua distillata portata artificiosamente a pH 4,6 con aggiunta di CO_2 , si può accertare, dalla variazione progressiva del pH, che le polveri di arenaria fresca consumano, già nei primi minuti di immersione, una quantità di ione idrogeno notevolmente superiore a quella consumata dall'arenaria alterata.

Contemporaneamente il rilascio in soluzione del cemento calcareo per l'arenaria fresca è quintuplo rispetto a quello per l'arenaria alterata.

Le polveri omogeneizzate di arenaria fresca presentano dunque una discreta capacità neutralizzante acida nei confronti delle acque meteoriche con raggiungimento veloce di un elevato pH, maggiore rilascio in soluzione di Ca^{2+} , indici di saturazione più prossimi all'equilibrio.

Per le polveri di arenaria molto alterata il cemento calcareo originale risulta già asportato in fase di degradazione, sullo strato superficiale, mediamente per oltre il 75%: l'acqua mantiene un indice di saturazione basso con basso pH e basse mineralizzazioni e con caratteristiche di potenzialità corrosiva.

Lavoro consegnato il 04.08.2008

RINGRAZIAMENTI

Lo studio delle sezioni sottili è stato possibile utilizzando i microscopi messi a disposizione dal Dipartimento di Scienze Geologiche, Ambientali e Marine dell'Università degli Studi di Trieste per gentile concessione del prof. Franco Cucchi.

Un grazie al dott. Davide Lenaz che ha eseguito, presso il Dipartimento di Scienze della Terra, le analisi diffrattometriche delle polveri omogeneizzate ricavate dai campioni di arenaria fresca ed arenaria alterata e necessarie per la caratterizzazione mineralogica.

BIBLIOGRAFIA

- BARTHEL J., FEUERLEIN F., NEUEDER R., WACHTER R., 1980 – Calibration of conductance cells at various temperatures. *Journal of solution chemistry*, 9, 3: 209-219.
- CUCCHI F., FINOCCHIARO F., VAIA F., 1989 – The Geology of T. Rosandra Valley (Karst of Trieste, Italy). *Mem. Soc. Geol. Ital.*, 40 (1987): 67-72.
- CUCCHI F., PIRINI RADRIZZANI C., PUGLIESE N., 1989b – The carbonate stratigraphic sequence of the Karst of Trieste (Italy). *Mem. Soc. Geol. Ital.*, 40 (1987): 35-44.
- DURN G., 2003 – Terra rossa in the Mediterranean Region: Parent materials, composition and origin. *Geologia Croatica*, 56 (1): 83-100.
- DURN G., OTTNER F., SLOVENEC D., 1999 – Mineralogicals and geochemical indicators of the polygenetic nature of terra rossa in Istria, Croatia. *Geoderma*, 91: 125-150.
- DURN G., SLOVENEC D., ČOVIČ M., 2001 – Distribution of iron and manganese in terra rossa and its genetic implications. *Geologia Croatica*, 54 (1): 27-36.
- GEMITI F., 1999 – Il sistema CaCO_3 - CO_2 - H_2O . Potere incrostante e aggressivo. Chimica, Chimica-Fisica e chimica analitica delle acque naturali. XLIX corso di aggiornamento in Ingegneria sanitaria-ambientale. Politecnico di Milano: 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 F.V.G., Udine: 135-144.
- GEMITI F., MERLAK E., 2001 – Determination of the pH Saturation, Langelier Index and Chemical composition in the Percolating Waters of the Trieste Karst. *Ipogea*, 3: 73-88.
- HARNED H. S., OWEN B. B., 1943 – Physical Chemistry of Electrolytic Solutions. Reinhold Publishing, 611 p.
- LENAZ D., DE MIN A., LONGO SALVADOR G., PRINCIVALLE F., 1996 – Caratterizzazione mineralogica della terra rossa di dolina del Carso triestino. *Bollettino della Società Adriatica di Scienze*, 77: 59-67.
- MIKO S., DURN G., PROHIC E., 1999 – Evaluation of terra rossa geochemical baselines from Croatian karst regions. *Journal of Geochemical exploration*, 66: 173-182.
- PROHIC E., HAUSBERGER G., DAVIS J.C., 1997 – Geochemical patterns in soils of the Karst region, Croatia. *Journal of Geochemical exploration*, 60: 139-155.
- ROBINSON R. A., STOKES R. A., 1969 – Electrolyte solutions. Academic Press, New York, 512 pp.
- ROSSUM J. R., 1975 – Checking the accuracy of Water Analysis through the use of conductivity. *Journ. Am. Water Work Assoc.* 67: 204-205.
- SPADA P., LENA Z D., LONGO SALVADOR G., DE MIN A., 2002 – Mappa geochimica preliminare dei suoli di dolina del Carso triestino: analisi geostatistica e implicazioni genetiche. *Mem. Soc. Geol. It.*, 57: 569-575.

