



*Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente
del Friuli-Venezia Giulia*

Settore Laboratorio Unico
Laboratorio di Udine

Sito Inquinato di Interesse Nazionale Laguna di Grado e Marano
Valutazione dell'origine antropica o naturale nelle acque sotterranee
di Boro, Solfati
Alluminio, Arsenico e Nichel



Dicembre 2011

Sommario

1	Obiettivo dello Studio	2
2	Intrusione salina	3
2.1	Misure di conducibilità elettrica e temperatura in collaborazione con UNITS - DiGeo	3
2.1.1	Acque superficiali	3
2.1.2	Acque sotterranee	4
2.2	Misure di ferro come indicatore	7
2.3	Misure isotopiche dell'intrusione salina (a cura di UNITS - DiGeo)	8
3	Boro	10
3.1	Considerazioni generali	10
3.2	Analisi isotopiche di Stronzio e Boro (a cura di UNITS - DiGeo)	12
4	Solfati	14
5	Arsenico, Nichel e Alluminio (a cura di UNITS - DiGeo)	17
5.1	Premessa	17
5.2	Arsenico	20
5.2.1	Arsenico nei campioni del SIN (a cura di UNITS - DiGeo)	22
5.3	Nichel	25
5.3.1	Nichel nei campioni del SIN (a cura di UNITS - DiGeo)	25
5.4	Alluminio	28
5.4.1	Alluminio nei campioni del SIN (a cura di UNITS - DiGeo)	28
6	Analisi statistica matematica ed inferenziale	34
6.1	Boro	34
6.1.1	Campagna Valori di fondo 2006 – 2008	34
6.1.2	Campagna tutti i dati ARPA FVG 2004 - 2011	35
6.2	Solfati	37
6.2.1	Campagna Valori di fondo 2006 – 2008	37
6.2.2	Campagna tutti i dati ARPA FVG 2004 - 2011	38
6.3	Arsenico	41
6.3.1	Campagna Valori di fondo 2006 – 2008	41
6.3.2	Campagna tutti i dati ARPA FVG 2004 - 2011	41
6.4	Nichel	42
6.4.1	Campagna Valori di fondo 2006 – 2008	42
6.4.2	Campagna tutti i dati ARPA FVG 2004 - 2011	43
7	Sintesi dei risultati	44
7.1	Studio Valori di Fondo 2006 – 2008	44
7.2	Tutti i dati ARPA 2004 - 2011	44
8	Conclusioni	45
9	Cenni di bibliografia	46

1 Obiettivo dello Studio

L'obiettivo di questo studio è di verificare se la presenza di alcuni composti nelle acque di falda del Sito di Interesse Nazionale "Laguna di Grado e Marano" siano da attribuirsi ad una condizione naturale o siano dovute all'attività antropica presente nell'area oggetto di studio. Gli analiti di interesse di questo elaborato sono il boro (B), i solfati (SO_4^{2-}), l'arsenico (As), il nichel (Ni) e l'alluminio (Al). Per quanto riguarda i primi due composti, B e SO_4^{2-} , questo lavoro approfondisce quanto già affrontato nelle relazioni presentate in settembre 2007 e 2008, relativamente ai valori di fondo di ferro e manganese nelle acque sotterranee del Sito di Interesse Nazionale "Laguna di Grado e Marano" (Lutman, Pezzetta, 2007; Pezzetta, Felluga, Lutman, 2008) e riprese nella pubblicazione scientifica internazionale (Pezzetta et al., 2010). Negli studi già presentati al MATTM, infatti, il boro e i solfati erano stati individuati come indicatori di salinità per i valori di fondo assieme a cloruri, stronzio e bromuri. Il presente studio fornisce una definitiva conferma della derivazione di questi composti dal sistema lagunare, utilizzando misure di conducibilità elettrica effettuate sulle principali aste fluviali e su diversi piezometri nell'area di interesse, oltre a dati isotopici.

Per i parametri As, Ni e Al si ripropone lo stesso percorso effettuato per il ferro e il manganese, cioè valutare se l'ingressione salina influenzi il rilascio naturale di questi elementi dal terreno alla falda.

L'analisi statistica, ponderata sulla base delle valutazioni spaziale, temporale e geochemica dei dati del SIN, permetterà, in presenza di dati omogenei e diffusi, di definire e proporre dei valori di fondo.

Gli approfondimenti sono stati possibili anche grazie ad una stretta e proficua collaborazione con Dipartimento di Geoscienze dell'Università degli Studi di Trieste (UNITS - DiGeo), in particolare per quanto riguarda la specifica trattazione geochemica e le analisi isotopiche e loro interpretazione. Inoltre, una parte dei commenti è tratta dalla Tesi di Dottorato in Scienze Ambientali: "Interazione tra acque marine e acque di falda nella Bassa Pianura Friulana" – Zavagno E, Zini L, Pezzetta E and Cucchi F (UNITS - DiGeo), tuttora in fase di stesura.

2 Intrusione salina

2.1 Misure di conducibilità elettrica e temperatura in collaborazione con UNITS - DiGeo

2.1.1 ACQUE SUPERFICIALI

Nel corso della fase di raccolta dati finalizzata a comprendere l'influenza delle acque saline lagunari sui principali corsi d'acqua sono state effettuate molteplici misure di conducibilità elettrica e temperatura sul Fiume Aussa e sul Fiume Corno. I punti compresi nell'area di Interesse sono riportati in Figura 1.

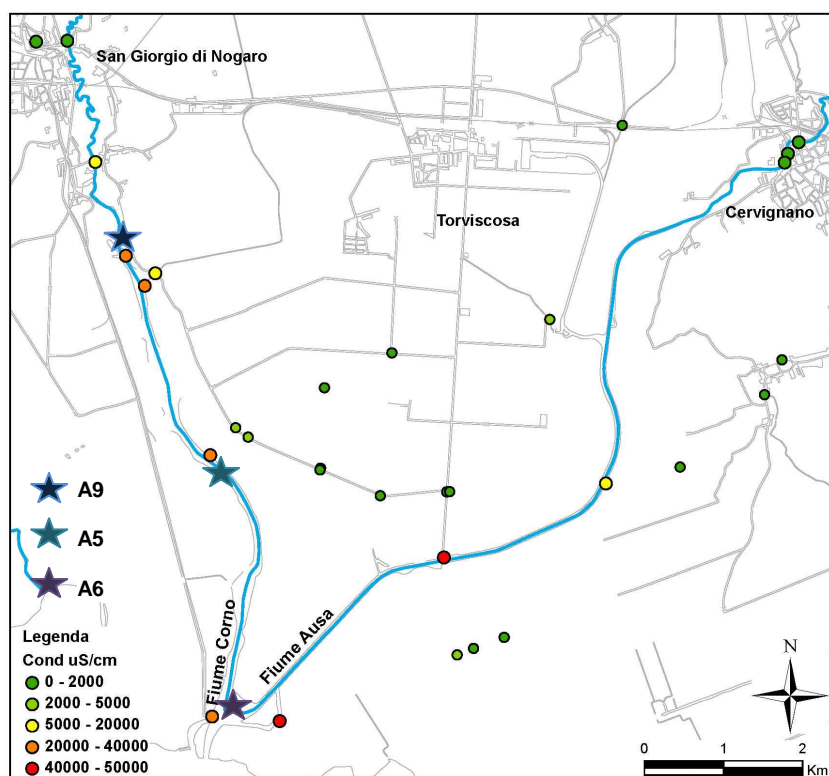


Figura 1: Area di studio con ubicazione dei punti di monitoraggio dei corsi d'acqua e scoli meccanici con tematismo relativo alla conducibilità elettrica a 20°C ($\mu\text{S}/\text{cm}$) misurata nei campioni puntuali di acqua superficiale (cerchi) e punti di monitoraggio con sonda CTD e chimismo (stelle) (Zavagno et al., Tesi di Dottorato in Scienze Ambientali in stesura UNITS - DiGeo).

Il colore dei punti di monitoraggio riportato nella legenda di Figura 1 corrisponde all'intervallo di conducibilità elettrica più elevato registrato nelle ripetute campagne di misura effettuate. Si specifica che queste sono state condotte dagli argini dei corsi d'acqua e quindi non sono rappresentative del valore della salinità dell'acqua al centro del fiume o a diverse profondità, ma rendono chiara l'influenza e l'intensità dell'ingressione marina lungo le aste fluviali principali dimostrata anche a notevoli distanze dalla foce (oltre 6 km). Verosimilmente il corso dei fiumi modificato, rettificato e le continue modifiche del fondo, nonché il traffico delle imbarcazioni favoriscono l'afflusso di acque salate dalla laguna all'entroterra. Il tratto a monte del Fiume Corno a ridosso del paese, dove il fiume mantiene un corso a meandri registra un minor tenore salino.

Per completare il quadro dei dati puntuali raccolti su questi fiumi, sono stati individuati tre punti lungo il Fiume Corno, uno a monte, uno intermedio ed uno alla foce tra i fiumi Aussa e Corno (A9, A5, A6 indicati con una stella in Figura 1). Per ciascuno di questi punti, al centro del fiume, sono state effettuate misure con sonda CTD della variazione sulla verticale (D) di Conducibilità elettrica (C) e Temperatura (T). Inoltre per ogni punto sono stati prelevati più campioni per le analisi chimiche delle acque superficiali a profondità progressive. Dalle variazioni di conducibilità e temperatura sulla verticale (Log) si è potuto distinguere le acque di fiume, meno conduttive e più fredde, da quelle della Laguna, più conduttive e più calde (Figura 2).

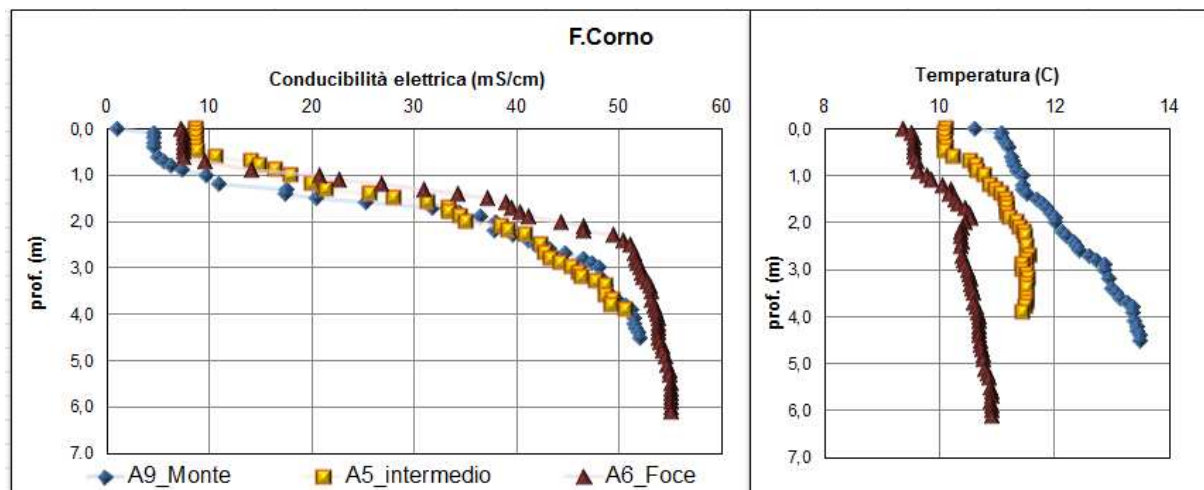


Figura 2: Dati rilevati 01/12/2011 tramite sonda CTD. Log effettuato da imbarcazione in posizione centrale tra le rive del Fiume. (Dipartimento di Geoscienze dell'Università degli studi di Trieste (UNITS - DiGeo)).

I risultati confermano che il cuneo salino si spinge fino a monte dell'area del SIN grazie all'apporto del fiume Corno che per la maggior parte è dominato da acque salate con conducibilità elettrica a 20 °C anche superiore a 50 mS/cm (e salinità intorno a 35 psu non riportata in Figura 2). Si evidenzia inoltre che quasi tutta la sezione è interessata da acque saline; solo il primo metro di profondità infatti rivela acque più dolci e più fredde. Questi risultati spiegano come la falda superficiale non continua (falda "0") e la falda profonda (falda "1") risentano dell'apporto salino anche grazie agli apporti delle acque fluviali. Non si individuano correlazioni dirette tra la conducibilità elettrica nei piezometri e la distanza dal fiume/laguna, poiché le acque sotterranee risentono diversamente dell'"effetto laguna" in funzione della granulometria del terreno e della stratigrafia, il tutto complicato dal fattore temporale delle maree giornaliera e mensile.

Le analisi chimiche condotte su queste acque superficiali, influenzate indubbiamente dalla laguna, rilevano concentrazioni di boro superiori a 1 mg/l e di solfati superiori a 250 mg/l anche in superficie con valori intermedi e profondi maggiori a 1 g/l. Diversi metalli sono stati analizzati per tutti i campioni prelevati e sono stati rilevati solo in tracce nelle acque in questione.

2.1.2 ACQUE SOTTERRANEE

Dati in fase di elaborazione riguardanti le relazioni tra acque superficiali e sotterranee, ovvero tra i livelli della marea, del Fiume Corno ed i livelli piezometrici, mostrano come in sinistra Corno le granulometrie meno fini e più omogenee permettano una trasmissione quasi istantanea dell'onda di marea nelle acque dei piezometri, mentre in destra Corno i materiali fini, più o meno frammisti a materiali permeabili, rivelano una trasmissione che si può definire a mosaico. A seguito di ciò, le interazioni chimiche con le acque riducenti della falda,

conseguenti l'apporto di acque saline ossigenate e ricche anche in boro e solfati, sono particolarmente complesse.

La presenza del cuneo salino nelle acque dei piezometri è stata dimostrata grazie alle misure di conducibilità elettrica e temperatura effettuate dall'UNITS DiGeo in collaborazione con ARPA FVG. Si riporta un esempio di misure con sonda CTD ripetute nel tempo (da metà aprile a metà giugno 2011) all'interno di un piezometro della falda superficiale continua (falda 1) nell'area sud di San Giorgio di Nogaro (Figura 3).

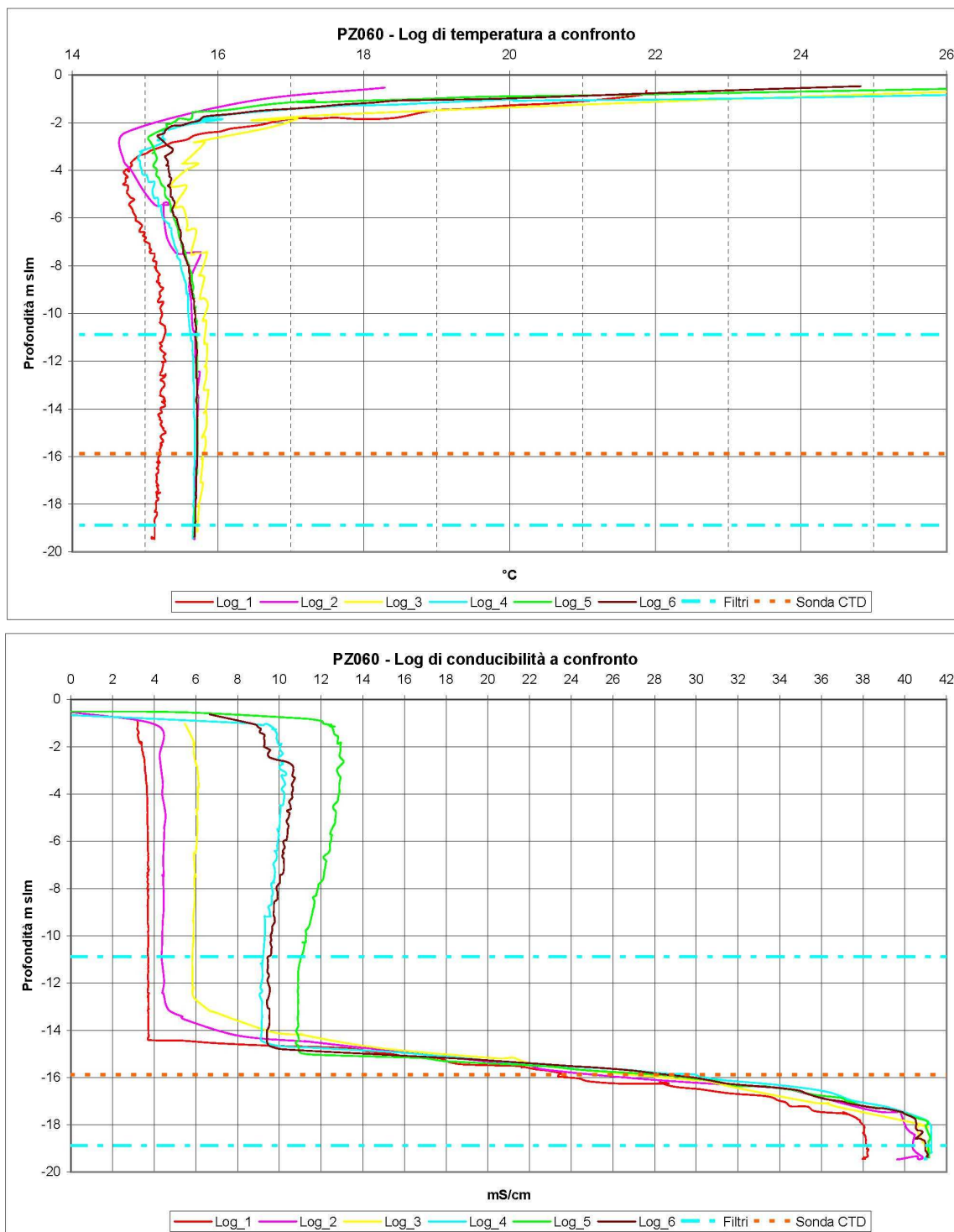


Figura 3: Log di temperatura (°C) e conducibilità e lettrica (mS/cm) all'interno del PZ060. Si evidenziano i tratti filtranti del piezometro in azzurro (UNITS - DiGeo).

I log di temperatura e conducibilità elettrica consentono di misurare le variazioni dei due parametri nel tempo e nello spazio all'interno dello stesso piezometro. Si nota che la temperatura rimane pressoché costante nel tempo mentre varia con la profondità, essendo condizionata nei primi metri dalla temperatura esterna, tendendo ad un valore più stabile e caratteristico dell'acquifero con l'aumentare della profondità. Per quanto riguarda le misure di conducibilità elettrica esistono non solo variazioni spaziali legate alla presenza del cuneo salino, e quindi ad una stratificazione delle acque, ma anche temporali, come si può osservare in Figura 3, dove le diverse misure sono ordinate dalla meno alla più recente. A variare in questo caso è la conducibilità elettrica della parte superficiale della falda che col passare del tempo aumenta progressivamente (Log_1 – Log_5) per poi diminuire nell'ultima misura. Ciò dimostra che, oltre all'influenza del cuneo salino, le acque risentono anche dell'apporto meteorico. Infatti, dal Log_1 al Log_5, in mancanza di precipitazioni meteoriche, anche le acque del tratto superiore aumentano la loro conducibilità elettrica per la progressiva miscelazione delle acque più superficiali con quelle più profonde e più saline, mentre il Log_6, successivo ad un evento piovoso, rivela l'infiltrazione di nuove acque dolci. In sintesi, i Log dimostrano l'influenza salina anche a notevoli distanze dalla laguna nelle acque dei piezometri ed aiutano a comprendere la diversità di comportamento dei piezometri della falda superficiale locale (falda "0") rispetto a quelli della falda continua e profonda (falda "1"). Queste differenze saranno riprese e risulteranno fondamentali anche nella successiva parte dell'elaborazione statistica.

In Figura 4 si riportano tre Log di conducibilità elettrica effettuati in tre piezometri il 20 aprile 2011. Il PZ060 si trova poco più a nord della foce Fiume Corno nella Laguna di Grado e Marano, mentre il PZ057bis e il PZ056 sono vicini tra loro e si trovano circa 2,5 km più a monte. Il PZ060 e il PZ056 hanno stesse caratteristiche costruttive (profondità e filtri) ed appartengono alla falda continua (falda "1"), mentre il PZ057bis è un piezometro superficiale (falda "0"). La Figura 4 conferma la notevole diversità tra le due falde: quella superficiale (situata a pochi metri dal piano campagna) e quella più profonda (che si colloca tra 12 e 18 m circa dal livello medio del mare), nonostante entrambe siano soggette ad un forte incremento della conducibilità elettrica con la profondità (cuneo salino). Si nota inoltre, dal confronto tra PZ060 a valle e PZ056 più a nord, come l'influenza del cuneo salino sulla falda "1" sia di intensità elevata e paragonabile tra i due piezometri, nonostante la distanza spaziale.

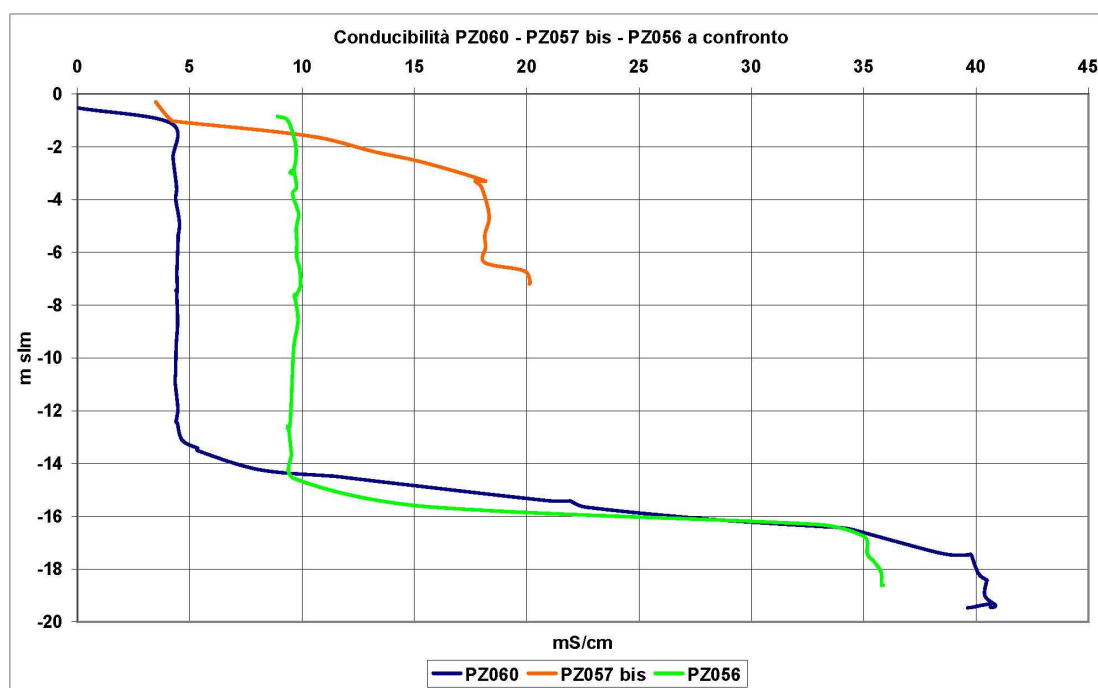


Figura 4: Log di conducibilità a confronto per il PZ060, PZ057bis e PZ056 (UNITS - DiGeo).

2.2 Misure di ferro come indicatore

Per evidenziare le complesse relazioni tra i diversi fattori sopraccitati sono state effettuate misure di ferro totale in diversi campioni prelevati in condizioni specifiche. Il ferro è stato scelto come parametro indicatore data la sua naturale tendenza ad essere influenzato dal fattore salino, come dimostrato dalla precedenti relazioni sui valori di fondo effettuate dall'Agencia. Inoltre, le variazioni delle sue concentrazioni possono aiutare a capire come i complessi fenomeni presenti nell'area lagunare del SIN siano in grado di favorire il rilascio di alcuni metalli dal terreno alle acque sotterranee.

Si riscontrano variazioni sul campionamento statico effettuato a diverse profondità (profondità scelte in funzione degli esiti dei Log), in particolare nei casi in cui i piezometri mostrano un netto aumento di conducibilità elettrica verso il fondo per azione del cuneo salino (Figura 5). Nei casi in cui l'aumento di profondità non corrisponde ad un aumento della conducibilità elettrica evidenziato dal Log, si può ipotizzare un rimescolamento delle acque delle colonna piezometrica dovuto a difficoltà di campionamento. Di conseguenza i valori ottenuti per alcuni campioni potrebbero non essere completamente rappresentativi delle profondità riportate. In ogni caso, seppur su un ristretto numero di dati, appare evidente una correlazione tra conducibilità elettrica alle diverse profondità e le concentrazioni di ferro nelle acque sotterranee.

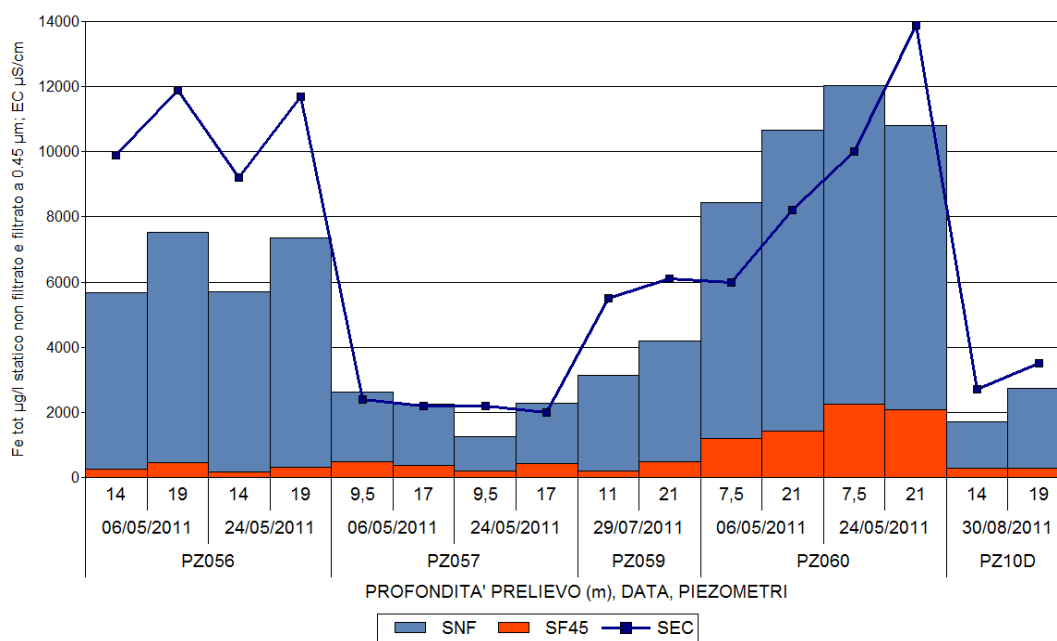


Figura 5: Concentrazioni di ferro ($\mu\text{g/l}$) su campione non filtrato e filtrato a $0.45 \mu\text{m}$ prelevate in campionamento statico (con bailer) a diverse profondità (m) e confronto con la conducibilità elettrica ($\mu\text{S/cm}$).

Analisi condotte su alcuni piezometri mostrano inoltre come la concentrazione del ferro, in diversi casi varia se il campionamento viene effettuato in condizioni di alta (A) o bassa marea (B). In Figura 6 si riportano i risultati disponibili relativi alle concentrazioni di ferro su campioni filtrati a $0.45 \mu\text{m}$ in condizioni statiche (SF45) ed in condizioni dinamiche (D45_20). Si presentano anche le relative conducibilità elettriche misurate in campo in condizioni statiche e dinamiche (SEC e DEC). La variazione delle concentrazioni di Fe non è univoca per tutti i piezometri. In alcuni punti la concentrazione di ferro aumenta in alta marea, in altri aumenta in bassa marea, in altri ancora, considerando l'errore analitico, non varia.

Il confronto tra le condizioni statiche e dinamiche, invece mostra andamenti abbastanza simili, con eccezione per i piezometri PZ10D (falda "1") e PZ4B (falda "0"). Le concentrazioni rilevate dopo lo spurgo sono generalmente maggiori rispetto alle condizioni statiche di equilibrio del piezometro.

Questo significa che le condizioni di campionamento dinamico, normalmente utilizzate per il SIN possono essere peggiorative rispetto alle condizioni di equilibrio locale che si instaurano nella colonna d'acqua del piezometro.

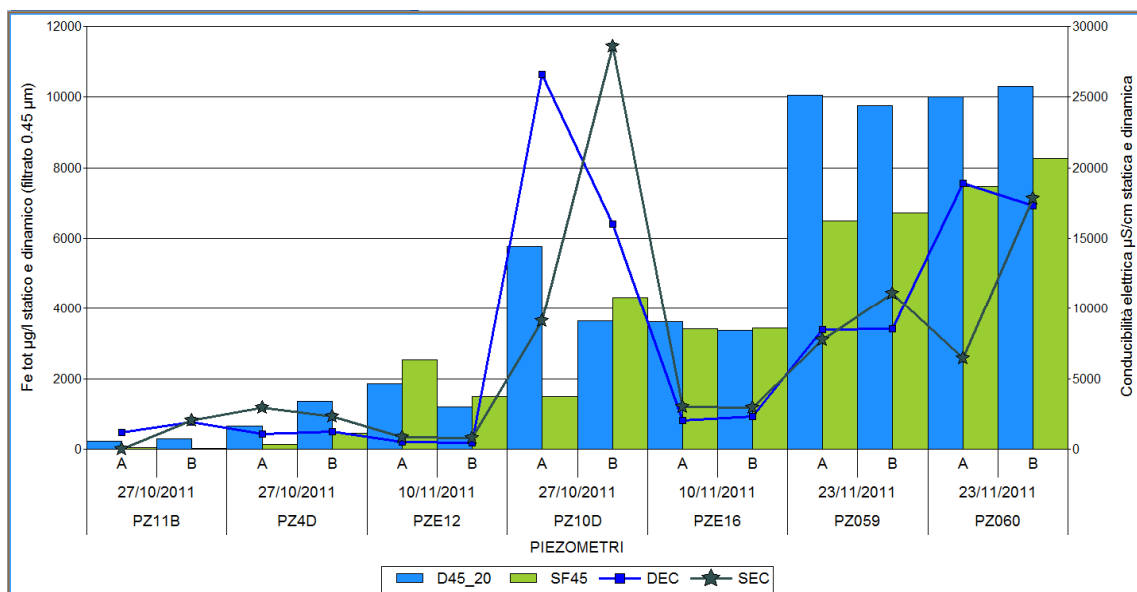


Figura 6: Confronto tra concentrazioni di Fe in alta (A) e bassa (B) marea ed in condizioni statiche (SF45 in verde), dinamiche (D45_20) in blu e confronto con la conducibilità elettrica statica (SEC) e dinamica (DEC).

Ad influenzare le concentrazioni rilevate nelle acque sotterranee dei piezometri entra quindi in gioco anche il fattore spurgo, il quale in funzione della profondità a cui viene immersa la pompa, della portata dello spurgo e della sua durata, può influire sulle concentrazioni finali rilevate. In Figura 7 si può notare come, in alcuni casi, le concentrazioni di ferro totale variano nel tempo anche dopo un lungo periodo di spurgo.

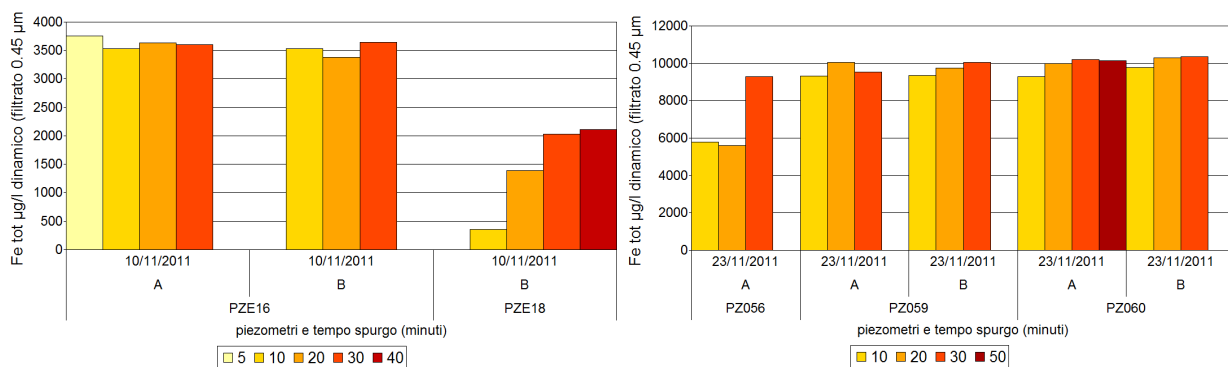


Figura 7: Concentrazioni di ferro in condizioni dinamiche su filtrato a 0.45 µm in alta (A) e bassa (B) marea in funzione del tempo in minuti con una portata di spurgo di circa 4-5 l/min.

2.3 Misure isotopiche dell'intrusione salina (a cura di UNITS - DiGeo)

Visti i complessi fattori che regolano l'intrusione salina e la sua conseguente influenza nei piezometri dell'area del SIN, che si rivela non lineare nel tempo e nello spazio, tramite le analisi isotopiche, si è definitivamente accertata e confermata l'influenza di un cuneo salino nell'area di studio, definendone anche il grado. Per quanto riguarda la geochimica isotopica sono stati analizzati 49 campioni per determinare i valori di Ossigeno 18 e Deuterio. Il confronto fra i valori di Ossigeno 18 e Deuterio nei diversi piezometri (Figura 8) evidenzia un diverso grado di miscelazione delle acque dolci di falda con quelle saline della laguna. Tenendo conto che i valori di Ossigeno 18 ($\delta^{18}\text{O}$ (‰)) e di Deuterio $\delta^2\text{H}$ (‰) del mare sono prossimi allo zero e che i valori rilevati nel SIN dall'UNITS nel corso del 2010 per acque dolci e

saline, riportati in rosa come dati di letteratura, si dispongono lungo una retta che definisce il progressivo rimescolamento delle acque dolci con quelle saline, si può notare come anche i dati dei campionamenti statici e dinamici effettuati dall'UNITS - DiGeo nel corso del 2011 (tesi di dottorato), si dispongano con buona approssimazione lungo la medesima retta.

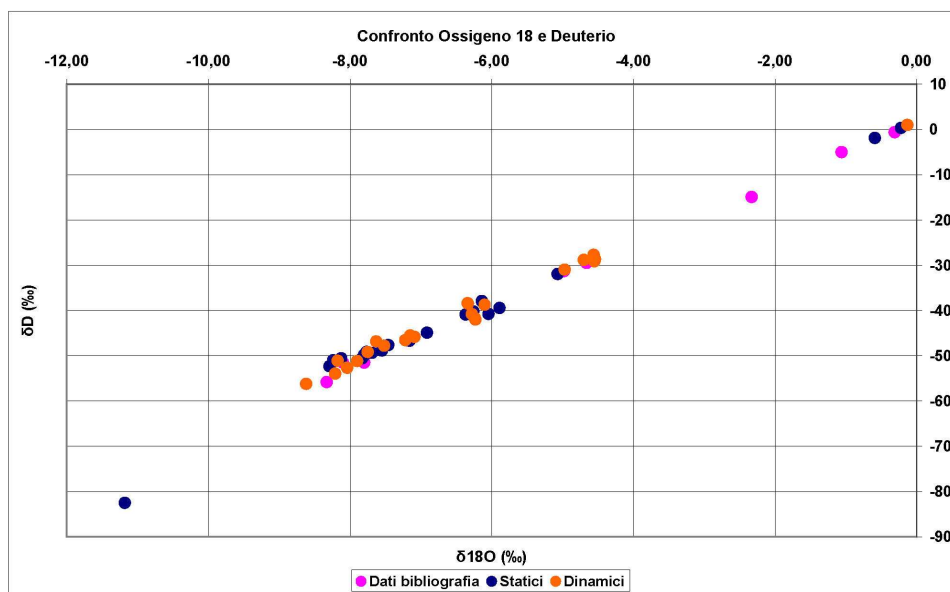


Figura 8: Dati isotopici (Ossigeno 18 e Deuterio), si distinguono i campioni del 2010 già pubblicati in bibliografia, e quelli del 2011 distinti in statici (campionati con bailer) e dinamici (campionati con pompa ad immersione).

Se si distinguono, tra questi campioni, i dati raccolti in campionamento dinamico in alta e bassa marea, i dati isotopici confermano la variabilità già riscontrata per i valori di ferro. Pur essendo tutti i campioni disposti lungo la retta di mescolamento, come già sopra evidenziato, si nota che, passando da condizioni di bassa ad alta marea, gli apporti tra acque dolci e saline aumentano o diminuiscono in maniera non concorde (Figura 9). Per il PZ10D (falda "1") in particolare l'aumento della componente salina risulta marcato (in maniera concorde con le concentrazioni dei Fe), ma per il PZ11b della falda "0", il comportamento è opposto (pur con concentrazioni dei Fe paragonabili in alta e bassa marea).

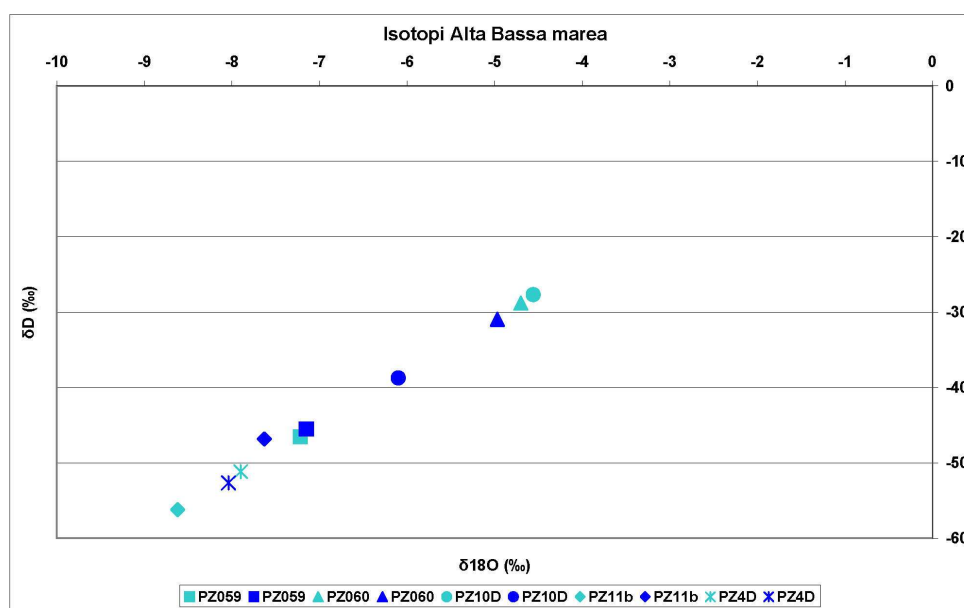


Figura 9: Confronto fra dati isotopici prelevati tramite campionamento dinamico in alta (azzurro chiaro) e bassa marea (blu scuro).

3 Boro

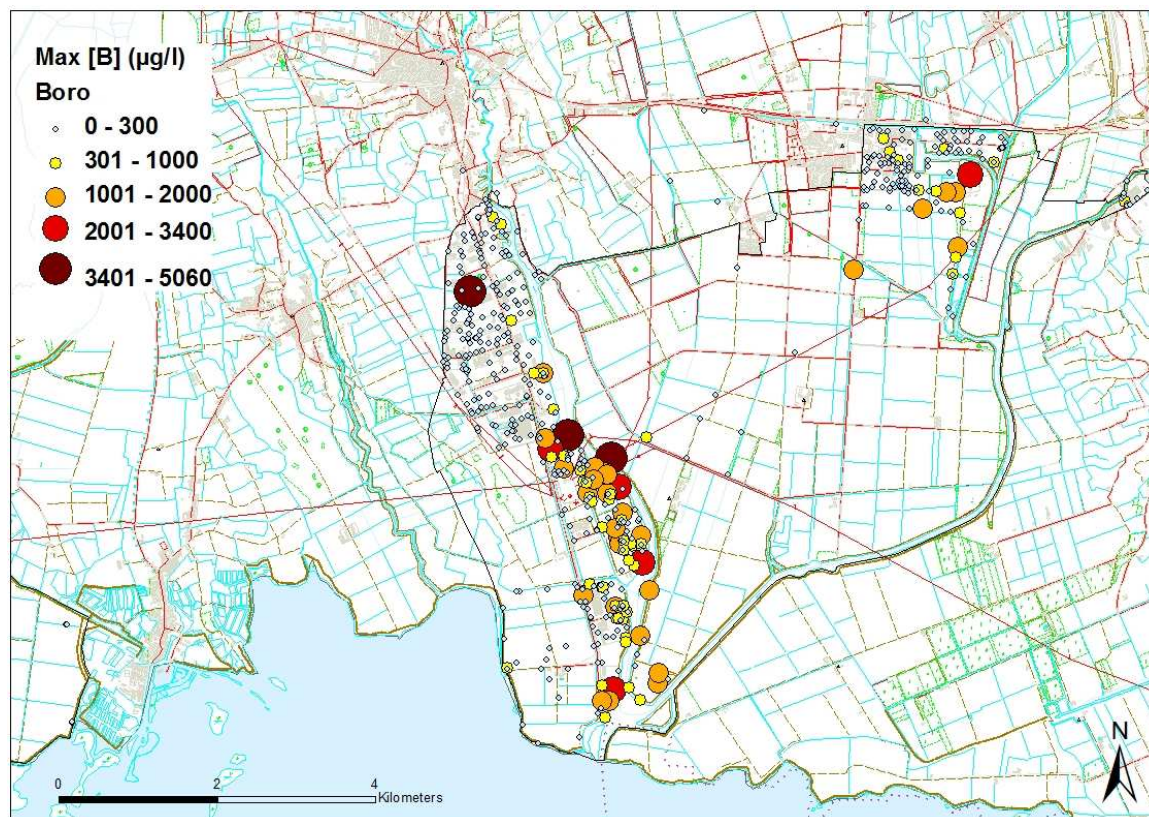
3.1 Considerazioni generali

Il Boro è un metalloide che presenta nel suo comportamento chimico notevoli analogie con il silicio ed il carbonio. Elemento solubile che non subisce reazioni di ossido riduzione precipitazione o dissoluzione, in soluzione è presente prevalentemente come $B(OH)_3$ che, in ambiente acquoso, può essere adsorbito alla superficie dei minerali argillosi in funzione della concentrazione di boro stesso, del pH, della salinità e della mineralogia dell'acquifero (Land et al., 2002; Vázquez-Suñé, 2003).

Per quanto riguarda le possibili fonti antropiche di boro, dal punto di vista economico i composti più importanti sono: il tetraborato di sodio $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, o borace, usato in abbondanza per la produzione di isolanti (vetroresina) ed il perborato di sodio utilizzato come candeggiante. Altri utilizzi meno importanti sono inerenti alla produzione di fuochi d'artificio, al settore tessile o cosmetico in cui si usa come blando antisettico, alla sintesi organica ed alla manifattura di vetri borosilicati, talora alla conservazione del legno.

Nell'area del SIN non sono noti utilizzi industriali attuali o storici per questo metalloide.

Nei campioni analizzati da ARPA FVG il boro varia da valori non rilevabili ($<1 \mu g/l$) a 5 mg/L, mentre nell'acqua di mare la sua concentrazione è intorno a 4.5 mg/L (Weast et al., 1985), ma può raggiungere anche 5 mg/l (Dotsika et al., 2005). I valori rilevati da ARPA FVG nel SIN sono in linea con quelli rilevati in diverse aree costiere italiane. Le concentrazioni massime e medie determinate da ARPA FVG nel SIN sono riportate in Figura 10.



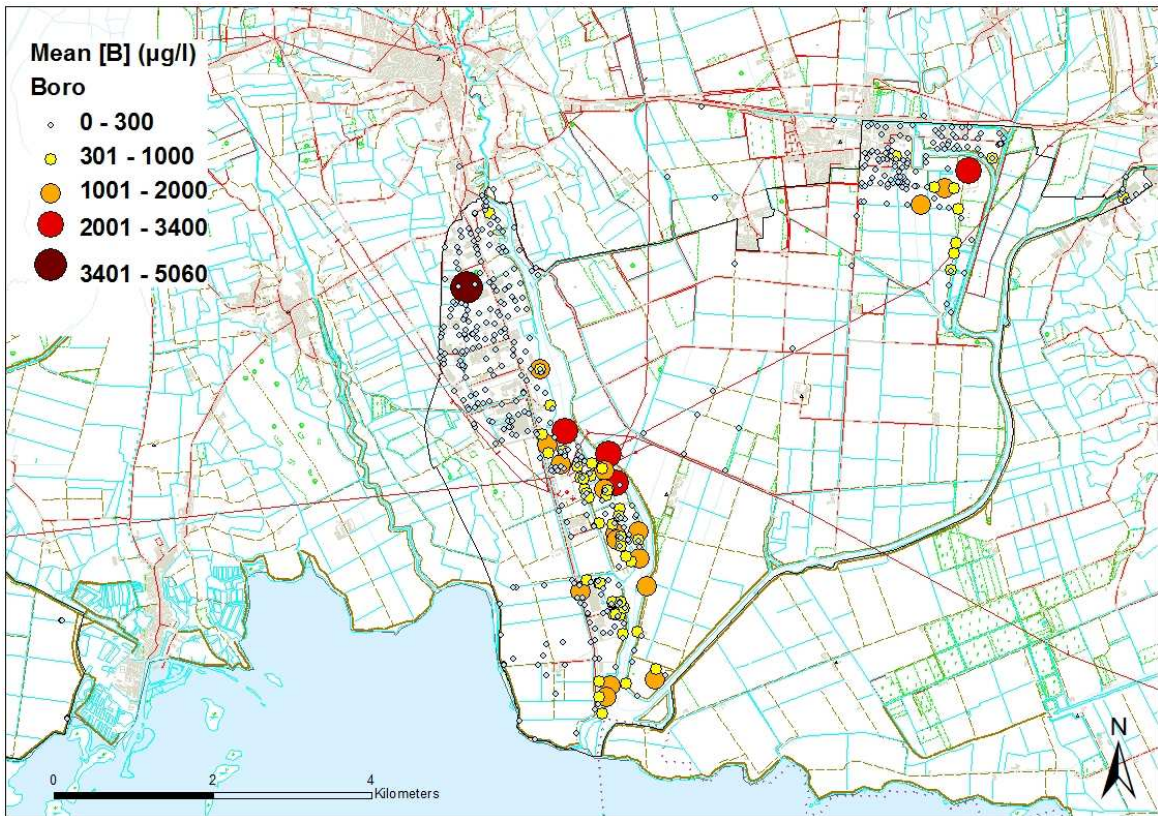
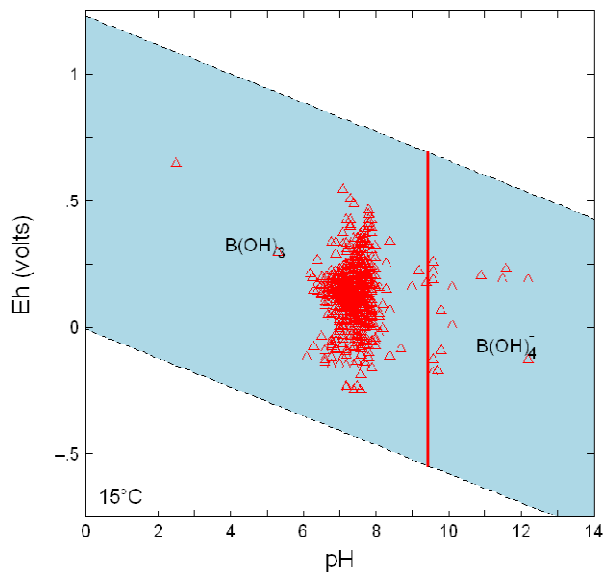


Figura 10: Concentrazioni massime e medie di Boro registrate tra il 2004 e 2011 nei piezometri del SIN.



L'intero set di dati ARPA FVG per il SIN sono stati elaborati in un diagramma Eh-pH che mostra come la maggior parte dei campioni analizzati da ARPA FVG cada nella zona del B(OH)_3 (Figura 11).

Figura 11: Il diagramma Eh-pH applicato a tutti i dati ARPA FVG per il SIN (UNITS - DiGeo).

3.2 Analisi isotopiche di Stronzio e Boro (a cura di UNITS - DiGeo)

I dati raccolti per alcuni campioni nell'area di interesse nel 2010, già analizzati per valutare la composizione isotopica di ossigeno e riportati in rosa in Figura 8, sono stati analizzati anche per valutare la composizione isotopica dello stronzio, elemento caratteristico delle acque di mare. Per questi campioni grazie agli isotopi dell'ossigeno è stato effettuato un confronto tra la linea locale delle precipitazioni e la linea di rimescolamento conservativo calcolata da UNITS DiGeo (riportate in Figura 12, in alto), dimostrandone la progressiva influenza salina (linea che, come già descritto, si è dimostrata valida anche per i campioni analizzati nel 2011).

Pertanto, per questi campioni, rappresentativi degli estremi dolce e salino e comprensivi di termini intermedi, sono stati correlati i dati di concentrazione di boro con la composizione isotopica dello Sr, espressa dal rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Figura 12, in basso). Questo parametro è infatti particolarmente sensibile nel tracciare la presenza di una componente di origine marina, data l'elevata concentrazione di Sr e la caratteristica composizione isotopica dell'acqua di mare attuale: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.70918$. Questa risulta omogenea a scala dei vari bacini, dati i tempi di residenza di questo elemento. Nel diagramma B vs $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ si può notare come i campioni si dispongano lungo la curva di mescolamento binario tra un termine di acqua dolce ed acqua di mare calcolata dall'UNITS nel SIN, indicando l'origine marina del boro anche per concentrazioni intorno a 5 mg/l.

Un'ulteriore conferma del contributo non antropico del boro è stata possibile grazie ad analisi isotopiche condotte (solo per pochissimi campioni) per il boro stesso ($\delta^{11}\text{B}$). In particolare il campione del piezometro PZE18, che ha registrato il valore in assoluto più elevato di boro nel SIN (5060 $\mu\text{g/L}$), ha un valore di $\delta^{11}\text{B}=37.6\text{‰}$, diverso dai borati industriali (Figura 13) ed indicativo, invece, di acqua di mare, caratterizzata da $\delta^{11}\text{B}=39.6\text{‰}$.

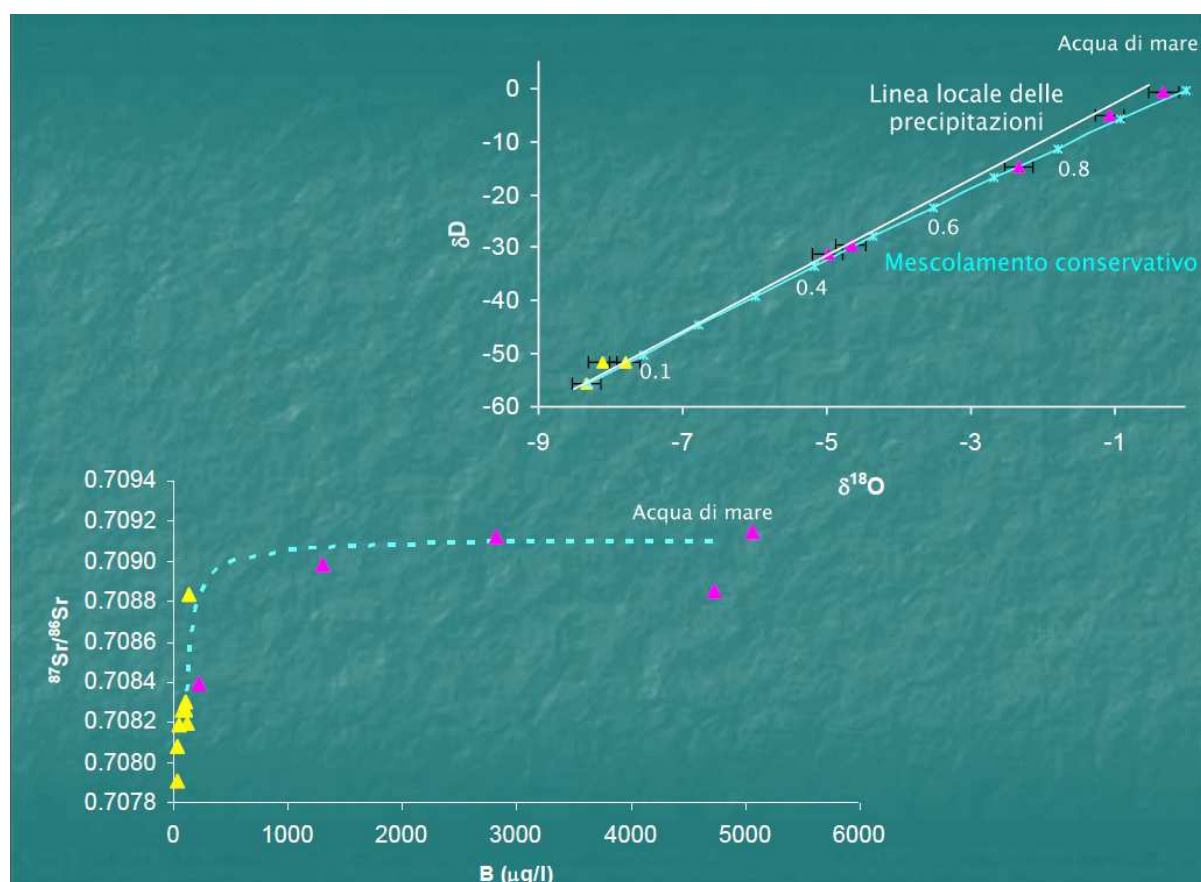


Figura 12: Rapporto isotopico ossigeno 18 vs Deuterio e Rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs concentrazione di B (UNITS - DiGeo).

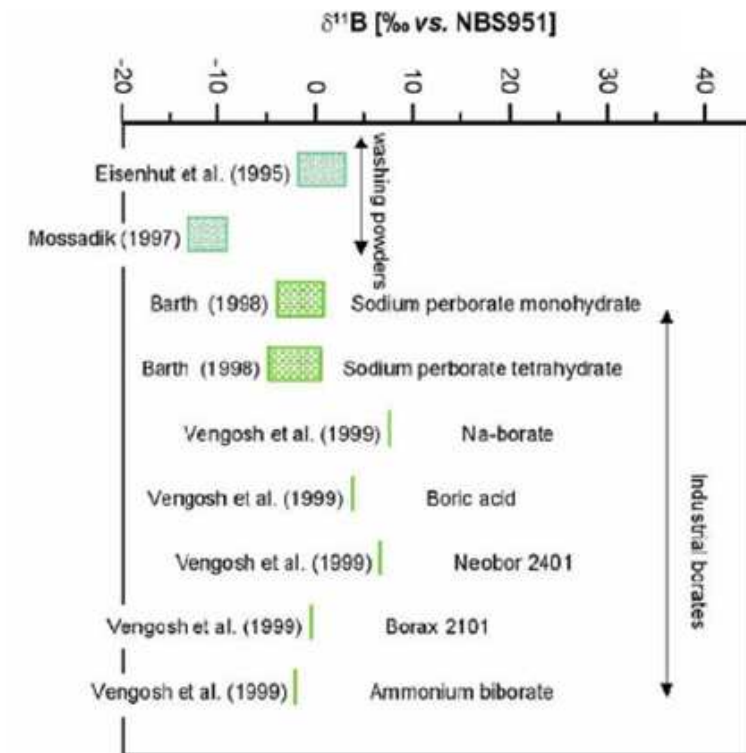


Figura 13: Andamento del $\delta^{11}\text{B}$ in prodotti di uso industriale

4 Solfati

La determinazione dei principali anioni e cationi presenti in soluzione permette di definire nel dettaglio le diverse caratteristiche chimiche delle acque analizzate nel SIN.

Il diagramma di Piper esprime ciascuna concentrazione come percentuale del contributo totale di ioni presenti in soluzione e permette di riassumere i risultati relativi ai maggiori ioni in soluzione per i campioni raccolti (Hem J.D., 1985; Izbiky et al., 2006). Ciò consente di distinguere la presenza di più sorgenti e di valutare gli effetti del loro rimescolamento (Hamlin et al., 2002; Mokrik et al., 2005). Dall'elaborazione dei dati sperimentali (Figura 14), si evince l'esistenza di due sorgenti distinte: le acque dolci, per lo più bicarbonato calciche, caratterizzate da una concentrazione di Cl <100 mg/l (blu e nere) e le acque marine (marrone), ricche di sodio e cloruri (Cl >10.000 mg/l). In conseguenza della loro miscelazione si generano poi dei gruppi di campioni intermedi (grigio, arancio e rosso) caratterizzati da ampia variabilità e con cloruri compresi tra 100 e 10.000 mg/l (100 < Cl < 1000, 1000 < Cl < 2000 e 2000 < Cl < 10.000).

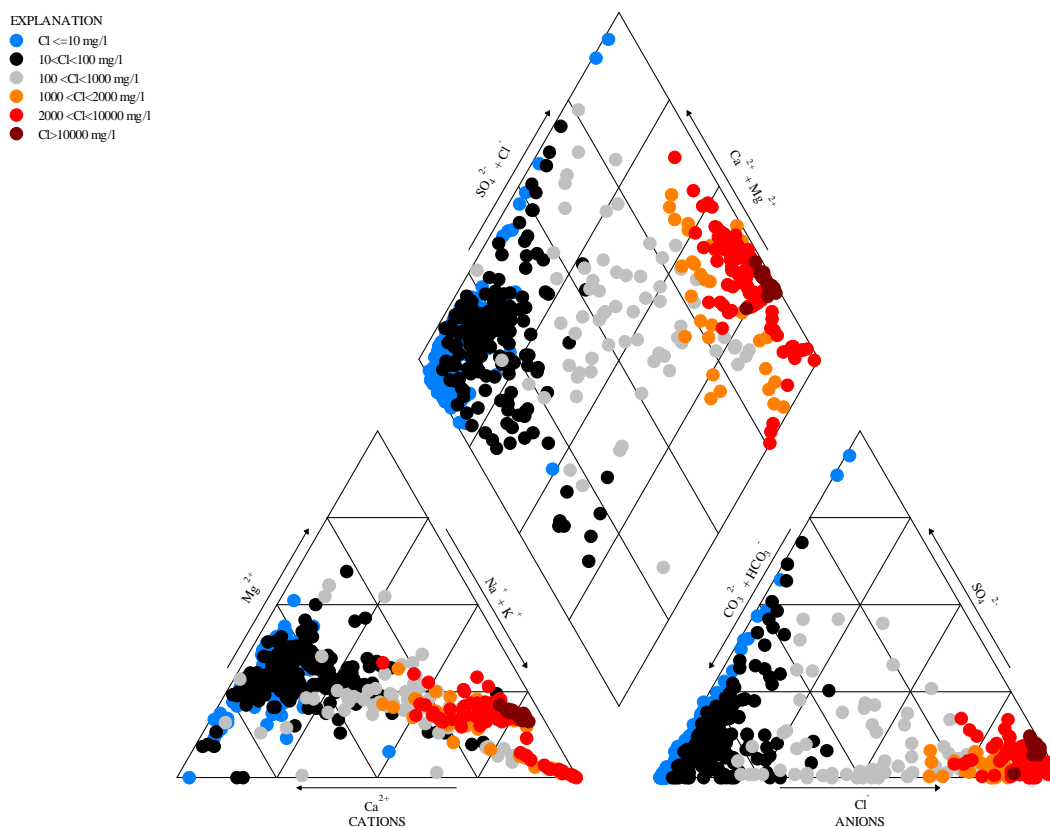


Figura 14: Diagramma di Piper per tutti i punti monitorati con analisi complete disponibili (585 campioni)

Le concentrazioni massime e medie di solfati sono riportate in Figura 15 che rende evidente come le concentrazioni più elevate siano riscontrabili nella zona più vicina alla laguna.

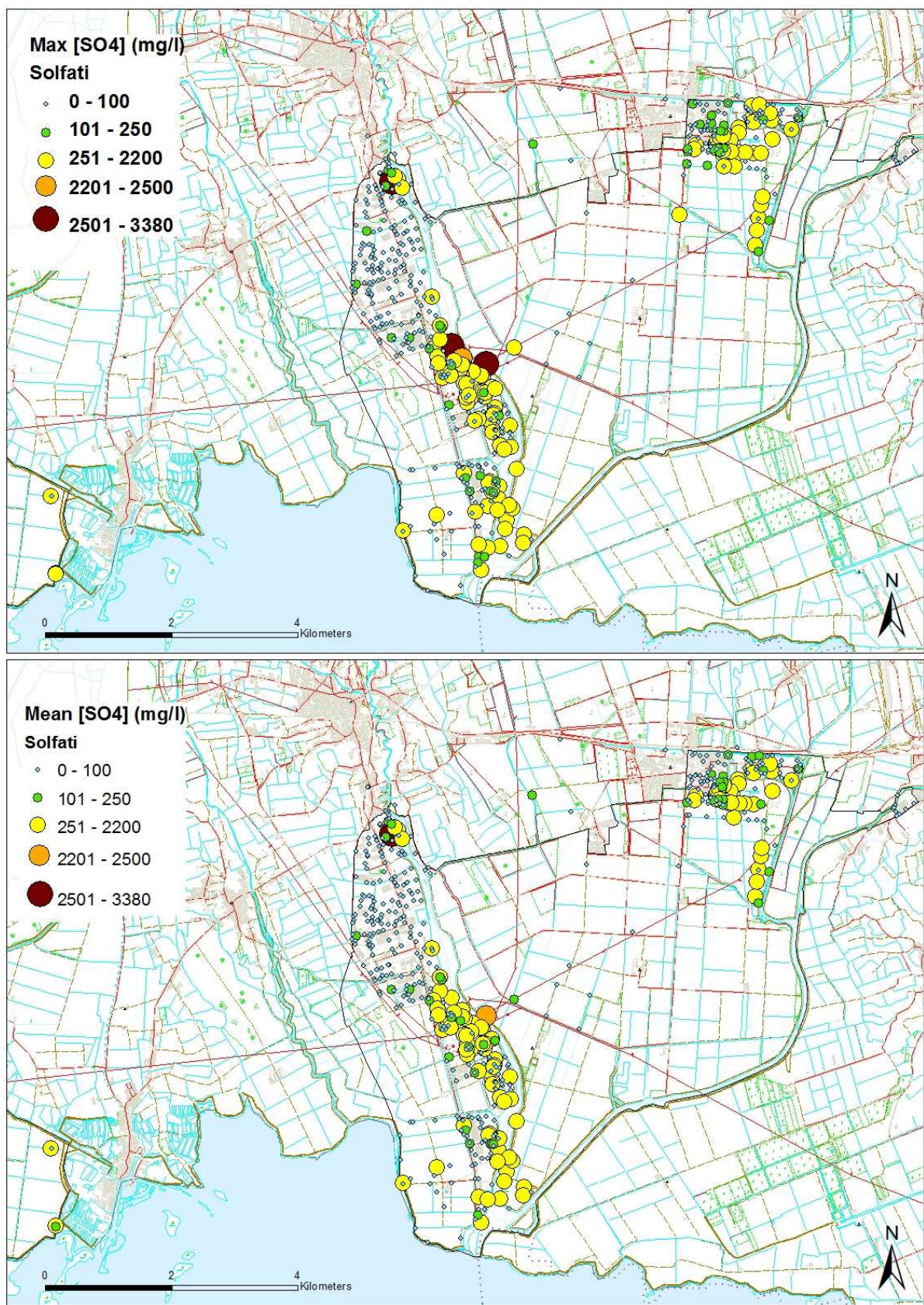
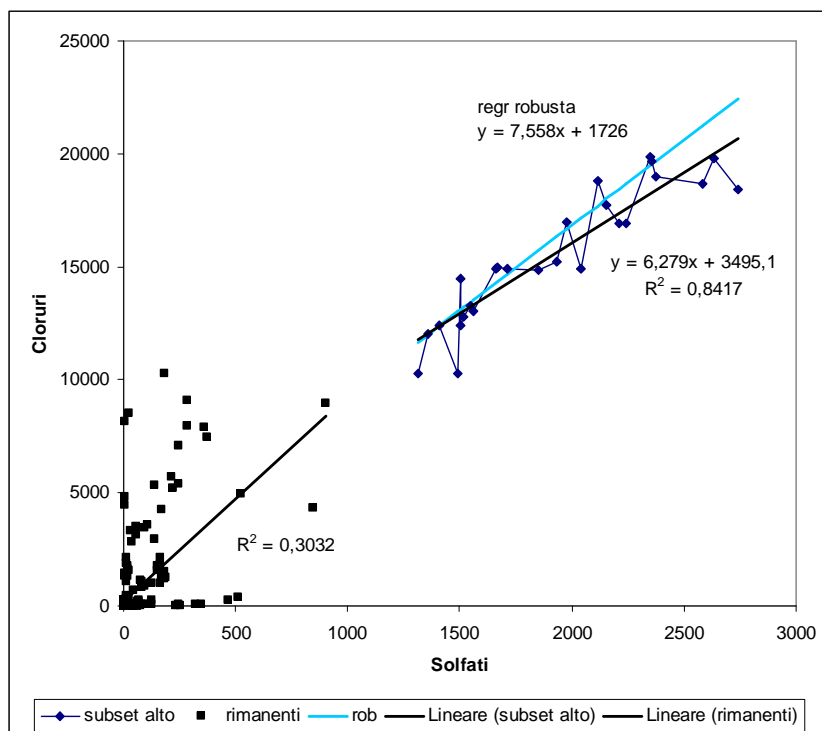


Figura 15: Concentrazioni massime e medie di Solfati (mg/l) registrate da ARPA FVG nel SIN dal 2005 al 2011

La dipendenza del solfato in funzione del cloruro è rappresentata in Figura 16, sia per i campioni analizzati per la determinazione dei valori di fondo che nei campioni (1008) raccolti in ARPA FVG fino al 2011.

Valori di fondo 2006 – 2008



Campioni ARPA fino al 2011 (1008 campioni)

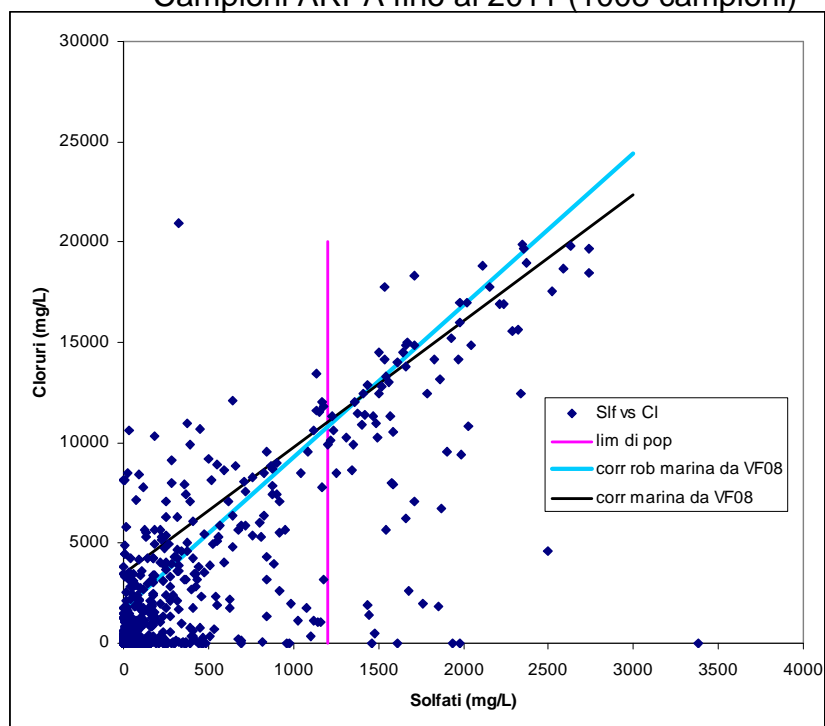


Figura 16: Grafico Solfati vs Cloruri (mg/l) per i valori di fondo e per tutti i campioni ARPA FVG del SIN

In particolare i grafici mostrano che oltre il valore di 10.000 mg/l di cloruri, l'andamento dei solfati è quasi lineare e la linea di tendenza determinata sui valori di fondo rappresenta anche la tendenza dell'ipotetico andamento Cl^- vs SO_4^{2-} visibile sul grafico relativo a tutti i campioni analizzati da ARPA FVG fino ad oggi.

Si tenga conto che le acque di mare hanno un contenuto in solfati di circa 2700 mg/l (Hem, 1989), che coincide con il termine di linearità della retta calcolata sui dati del SIN.

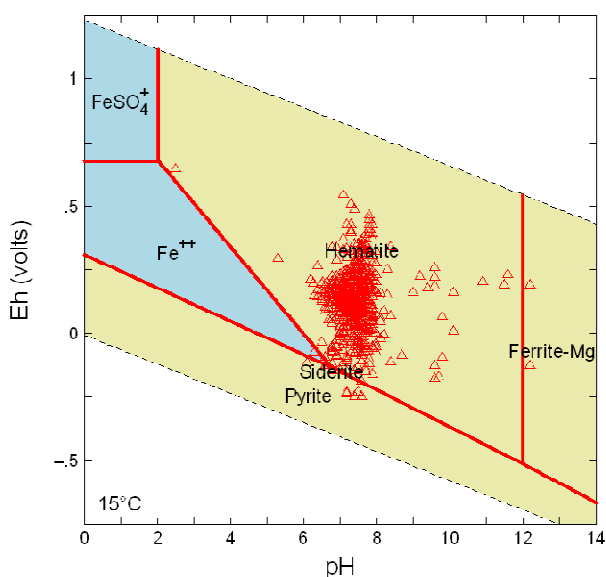
5 Arsenico, Nichel e Alluminio (a cura di UNITS - DiGeo)

5.1 Premessa

Per capire come la concentrazione di questi elementi possa essere influenzata dall'ingressione marina si riportano alcuni concetti già discussi nelle relazioni precedenti relativamente ai valori di fondo di ferro e manganese nelle acque sotterranee del Sito di Interesse Nazionale "Laguna di Grado e Marano" (Lutman e Pezzetta, 2007; Pezzetta et al., 2008).

In particolare, vista l'influenza degli ossidi ed idrossidi di ferro nelle dinamiche di rilascio, dal terreno alle acque, dei metalli/metalloidi oggetto di studio, è stata verificata l'ipotesi della presenza di ferro in forma colloidale.

Nel diagramma Eh-pH (Figura 17) l'insieme dei campioni, analizzati in questi anni nel SIN,



mostra condizioni di saturazione con ossidi-idrossidi di Fe, ed in alcuni casi con siderite (FeCO_3). Il campione con $\text{pH}=2.5$ approssima il campo di stabilità del Fe^{2+} in soluzione. Alcuni campioni con caratteristiche particolarmente riducenti cadono nel campo di stabilità dei solfuri.

Questi dati suggeriscono che il Fe si trovi nelle acque in esame prevalentemente in forma colloidale, ipotesi supportata anche dalle analisi eseguite nel 2011 da ARPA FVG su campioni statici dello stesso piezometro, filtrati a $0.45 \mu\text{m}$ (SF45) e non filtrati (SNF) (Figura 18). In alcuni casi il rapporto tra campione filtrato e non filtrato raggiunge il 5%.

Figura 17: Diagramma Eh-pH per il Ferro

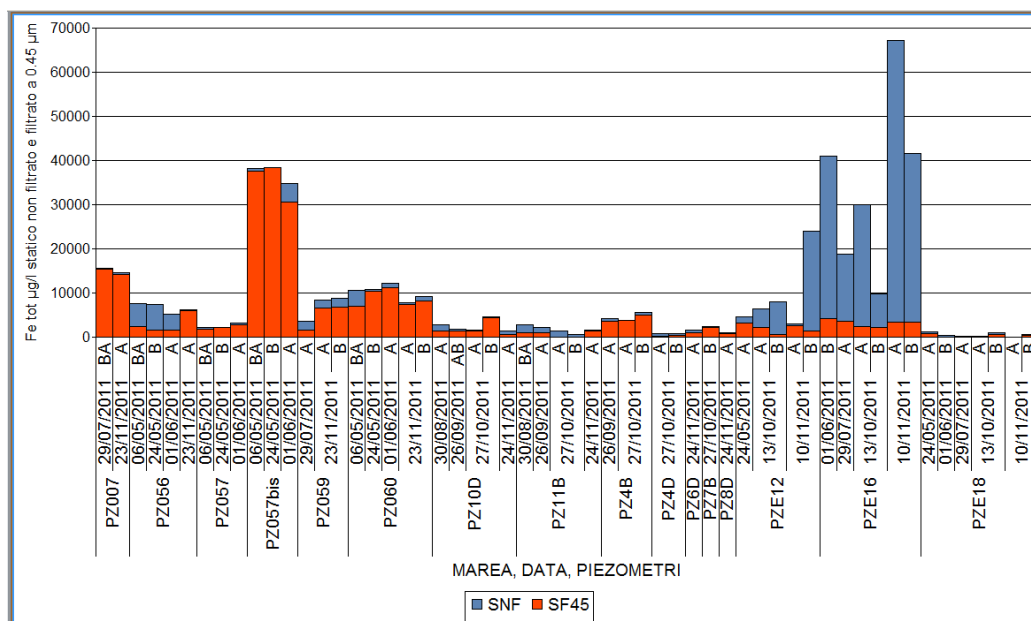
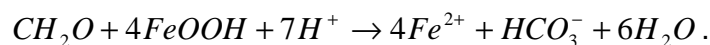
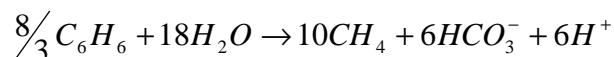
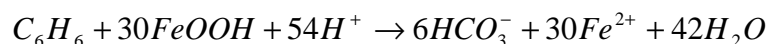


Figura 18: Confronto tra le concentrazioni di ferro determinate su campione non filtrato (SNF) e filtrato a $0.45 \mu\text{m}$ (SF45) - (ARPA FVG).

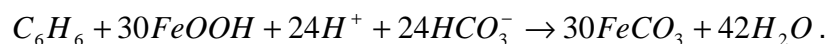
L'ampia variabilità delle condizioni di ossido-riduzione ha un ruolo determinante nel ciclo del Fe. Condizioni riducenti, anche in sinergia con il ruolo della materia organica, comportano la dissoluzione di ossidi e idrossidi di Fe, con effetti importanti sul pH del sistema e rilascio di elevate quantità di Fe alla fase acquosa:



Gli stessi contaminanti organici condizionano la dissoluzione di idrossidi di Fe, fino all'instaurarsi di condizioni idonee alla metanogenesi, ad esempio:



È da notare come la prima delle reazioni, che interessa il ferro, comporti la precipitazione di siderite ($FeCO_3$) con diminuzione della pCO_2



L'imposizione di condizioni ossidanti induce nuova precipitazione di ossidi e idrossidi di Fe, generando quindi un ciclo complesso, anche condizionato da fenomeni di intrusione marina e salinizzazione.

La sistematica isotopica del Fe rappresenta uno strumento innovativo nello studio del destino di questo elemento. Questa misura il rapporto $^{56}Fe/^{54}Fe$, espresso come deviazioni x1000 rispetto ad uno standard di riferimento tramite la notazione $\delta^{56}Fe$. Nei processi di ossido-riduzione, l'isotopo ^{56}Fe si partiziona preferenzialmente nella specie ossidata del Fe rispetto al ^{54}Fe , generando variazioni del $\delta^{56}Fe$. Quindi i campioni dove il ferro ha subito fenomeni di ossidazione avranno $\delta^{56}Fe$ più elevato rispetto agli altri. A causa della precipitazione della forma ossidata del ferro, essendo la forma isotopica più pesante quella che precipita, il rapporto isotopico diminuisce.

Nel caso delle acque in esame, i valori di $\delta^{56}Fe$ rispetto alla concentrazione di Fe in alcuni campioni del SIN sono mostrati di seguito (Figura 19).

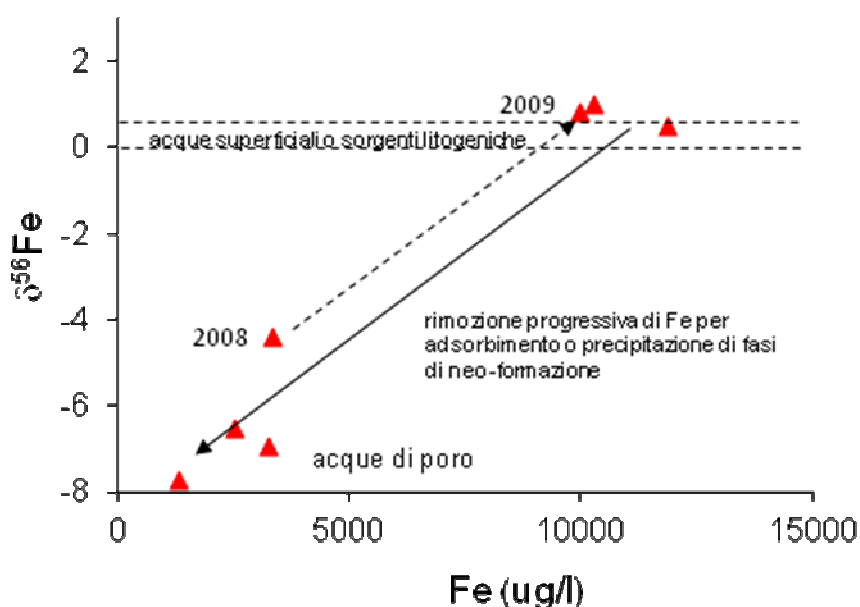


Figura 19: Analisi isotopiche per il ferro e relativi fenomeni di ossidazione e precipitazione.

Si nota come alcuni campioni con elevati contenuti di Fe abbiano valori isotopici tipici sia di sorgenti litogeniche che di acque superficiali naturali.

I campioni con concentrazioni minori di Fe mostrano una corrispondente negativizzazione del valore di $\delta^{56}\text{Fe}$: ciò suggerisce che queste acque rappresentino residui dopo precipitazione di ossidi e idrossidi di Fe. L'abbattimento della concentrazione di Fe dovuta a questo processo, e la corrispondente variazione del $\delta^{56}\text{Fe}$, è qualitativamente rappresentata dalla freccia con linea continua in figura. E' da notare come un campione raccolto dallo stesso piezometro nel 2008 e 2009 mostri un aumento della concentrazione di Fe nel secondo campionamento ed un corrispondente aumento del $\delta^{56}\text{Fe}$ (freccia con linea a tratteggio). Ciò si interpreta come evidenza di processi di dissoluzione di precipitati di Fe.

I dati di concentrazione del ferro in soluzione ed isotopici, pur preliminari, confermano quindi la presenza di fenomeni di precipitazione-dissoluzione di ossidi e idrossidi di Fe. Poiché questi rappresentano le principali fasi su cui adsorbono una serie di elementi in traccia, tra cui elementi potenzialmente tossici, il ciclo del Fe evidenziato condiziona in maniera complessa la distribuzione di altri metalli e metalloidi presenti in fase acquosa, sia come ioni che ossianioni, ad esempio Ni, Cr, As, Pb, in dipendenza anche dal pH.

Allo stesso modo è verosimile supporre che anche il manganese abbia un ruolo importante nel partizionamento di metalli tra fase acquosa e matrice solida, in particolare per quanto riguarda il nichel, data la forte tendenza all'adsorbimento di questo elemento da parte della birnessite ($\delta\text{-MnO}_2$) e di altri ossidi del manganese a pH tra 7 ed 8.

5.2 Arsenico

L'arsenico è ampiamente diffuso in natura e distribuito su tutta la crosta terrestre. L'Arsenico appartiene al V gruppo della tavola periodica degli elementi e quindi ha caratteristiche chimico-fisiche comprese tra quelle dei metalli e dei non metalli.

Può presentare gli stati di ossidazione +5, +3, 0 e -3, ma in natura assume solitamente valenza +3 e +5, a seconda delle condizioni ossido-riduttive dell'ambiente in cui si trova. L'Arsenico è un elemento calcofilo, pertanto possiede una bassa affinità per l'ossigeno legandosi di preferenza con lo zolfo e formando solfuri altamente insolubili. E' presente in più di 250 specie mineralogiche, solitamente associato allo zolfo, ma anche a nichel, cobalto e ferro (Welch et al., 1988); le combinazioni più diffuse sono l'arsenopirite (FeAsS), i solfuri di arsenico come realgar (AsS) e orpimento (As₂S₃) (Figura 20), arseniuri o solfoarseniuri come la lollingite (FeAs₂) e la skutteridite ((Ni,Co,Fe)As₂) (Smedley and Kinniburgh, 2002).



Figura 20 Arsenopirite; Orpimento; Realgar

Nei suoli in condizioni ossidanti l'arseniato As(V) o acido arsenico, H₃AsO₄, nelle forme cariche H₂AsO₄⁻ o HAsO₄²⁻, è la specie più stabile ed è fortemente adsorbita su colloidi organici o inorganici, come le argille e gli ossidi e idrossidi di Fe, Mn ed Al. L'adsorbimento è pH dipendente: aumenti di pH favoriscono la dissoluzione degli arseniati di ferro e alluminio (FeAsO₄, AlAsO₄) e soprattutto di calcio (Ca₃AsO₄), incrementando la mobilità dell'arsenico. In condizioni riducenti l'arseniato, relativamente immobile, viene ridotto ad l'arsenito As(III) o acido arsenioso, H₃AsO₃ o As(OH)₃ più solubile e maggiormente soggetto alla lisciviazione (Smedley, 2006). L'As(III) (pK_{a1} = 9.2) ha quindi una maggiore mobilità rispetto all'As(V) (H₃AsO₄; pK_a = 2.22, 6.98, 11.53).

L'arsenico presente nei suoli, come il nichel e l'alluminio, è soggetto a molteplici trasformazioni biologiche e chimiche tra le quali adsorbimento, desorbimento, precipitazione, complessazione, volatilizzazione. Il meccanismo nel caso dell'arsenico è complesso e dipende da diversi fattori, tra i quali: il tipo di minerale argilloso, il pH e la presenza di fosfati, che riducono la capacità di adsorbimento delle argille ed in particolare di quelle ricche di Al (Ravenscroft et al., 2009). Le caratteristiche chimiche di As e P, e delle relative forme anioniche, rivelano infatti molte analogie e pertanto competono per i siti di adsorbimento.

Gli ioni arseniato, As(V), vengono adsorbiti sulle superfici dei minerali a carica variabile, positiva o negativa, quali gli ossi-idrossidi di Fe del suolo con comportamento colloidale. La carica e l'elevata superficie specifica, frequentemente superiore a 100 m²/g, dove si posizionano i gruppi funzionali fa sì che gli ossidi di ferro siano degli ottimi adsorbenti per un ampio numero di ioni, molecole e gas, quali l'arseniato, ma anche il solfato, l'alluminio ecc., e siano quindi importanti nel determinare i fenomeni di dispersione, aggregazione e precipitazione (Fiorillo, 2007). L'aumento della solubilità dell'As in condizioni riducenti è spesso associato alla dissoluzione di ossidi e idrossidi di Fe e Mn. In questi terreni spesso si individua una correlazione con Fe e Mn, ma tale correlazione difficilmente è osservabile nelle acque. Questo può dipendere dal fatto che, nelle acque sotterranee, i meccanismi di mobilizzazione sono più complessi ed altri processi geochimici intervengono contemporaneamente.

Anche la sostanza organica gioca un ruolo importante nel determinare la mobilità del metalloide, in dipendenza con il pH. Per l'As (V) il massimo adsorbimento sugli acidi umici si ha intorno a pH 5.5, mentre per l'As(III) si ha ad un pH più elevato. Questi acidi organici competono con l'arsenico per i siti di adsorbimento, ma il loro effetto diminuisce in condizioni acide (pH < 5.0) così come in condizioni alcaline (pH > 8.0).

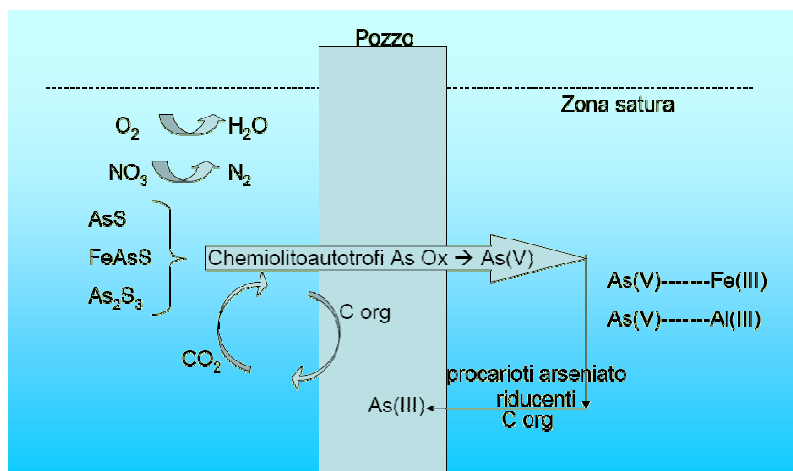


Figura 21: Schema attività microbica

Anche la composizione batterica va considerata nel ciclo di mobilizzazione idrogeochimico dell'As. Inizialmente l'arsenico è immobilizzato nei minerali solforati ridotti e quindi non è solubile. Batteri chemiolitoautotrofi arsenico ossidanti, utilizzando come accettori di elettroni ossigeno e/o nitrato, ossidano l'arsenico da As(III) ad As(V) e contemporaneamente il ferro, il manganese e lo zolfo, mentre la CO₂ viene fissata in sostanza organica.

Inizialmente l'As risulta adsorbito su ossidi di ferro o alluminio rimanendo ancora pressoché immobilizzato. La crescita di biomassa microbica mette a disposizione il C organico rendendo progressivamente le condizioni anossiche. Batteri procarioti arsenato riducenti si sviluppano riducendo l'arsenico ad As(III) e soprattutto gli ossidi ed idrossidi di Fe(III) a Fe(II) molto solubile, con conseguente rilascio di arsenico e ferro nelle acque. Il meccanismo di degradazione microbica è favorito dalla presenza di torba la cui degradazione libera ammoniaca (Mc Arthur et al. 2001). Verosimilmente l'apporto microbico dovuto all'interazione con le acque lagunari potrebbe essere determinante nell'area di studio.

La maggior parte dei problemi ambientali legati alla presenza di questo elemento derivano dalla sua naturale mobilizzazione. Tuttavia le attività antropiche hanno contribuito, in modo non trascurabile, ad incrementare l'inquinamento da arsenico di suoli ed acque (Smedley and Kinniburgh, 2002).

Le principali attività antropiche responsabili dell'accumulo di arsenico nell'ambiente sono rappresentate dall'attività mineraria e di fusione di metalli. Deriva anche dalla produzione di energia con combustibili fossili, quali carbone o petrolio la cui combustione determina anche la produzione di ceneri contenenti arsenico (Fiorillo, 2007). Anche la combustione di rifiuti può essere fonte di arsenico nell'ambiente, come l'applicazione di fertilizzanti, insetticidi, erbicidi e fungicidi a base di arsenico (Branco, 2007).

Dagli anni '40 inoltre è stato ampiamente utilizzato l'arseniato di rame cromato (CCA o Tanalith) come conservante per il legno. Il triossido di arsenico (As₂O₃) è un'altra forma comune con cui industrie di diversa natura possono liberare arsenico nell'ambiente. In particolare le industrie di ceramiche, le industrie produttrici di componenti elettronici (semiconduttori, circuiti integrati, diodi), i cementifici, le industrie di cosmetici, le industrie tessili, i colorifici e le vetrerie. Inoltre, fonte diffusa, da non trascurare è il traffico veicolare.

Nonostante i numerosi settori di utilizzo dell'arsenico e dei suoi composti, nell'area in oggetto non sono note sorgenti puntuali per l'elemento.

5.2.1 ARSENICO NEI CAMPIONI DEL SIN (A CURA DI UNITS - DIGEO)

Le concentrazioni di arsenico nei campioni del SIN variano da valori non rilevabili (<1) a valori superiori a 75 µg/l, riscontrati da ARPA FVG esclusivamente nell'area delle discariche Caffaro. In Figura 22, si riporta la distribuzione spaziale dei valori massimi e medi di As; il confronto tra le due figure indica la forte variabilità temporale per questo parametro.

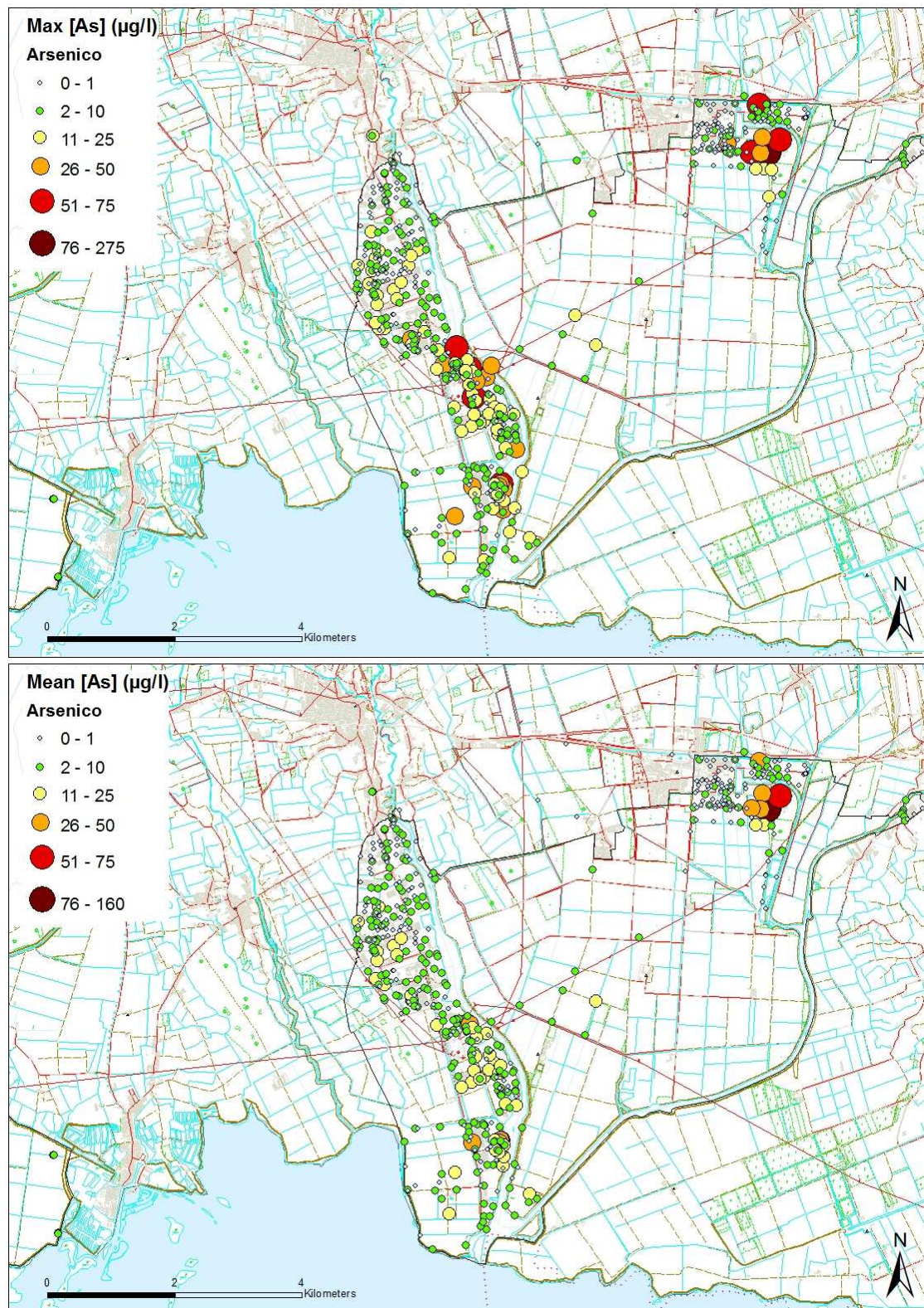


Figura 22: Concentrazioni massime e medie di Arsenico (µg/l) registrate da ARPA FVG nel SIN dal 2005 al 2011 (ARPA FVG)

Il diagramma Eh-pH (Figura 23), costruito sulla base della attività di As relativa a circa 60 ug/l di As e chimismo corrispondente, mostra come i campioni di interesse siano caratterizzati da specie disciolte sia di As^{5+} che As^{3+} , ed in alcuni casi le acque risultino sovrassature in solfuri di As (As_2S_3 , orpimento) ed alarsite ($AlAsO_4$) nel caso dell'unico campione con basso pH.

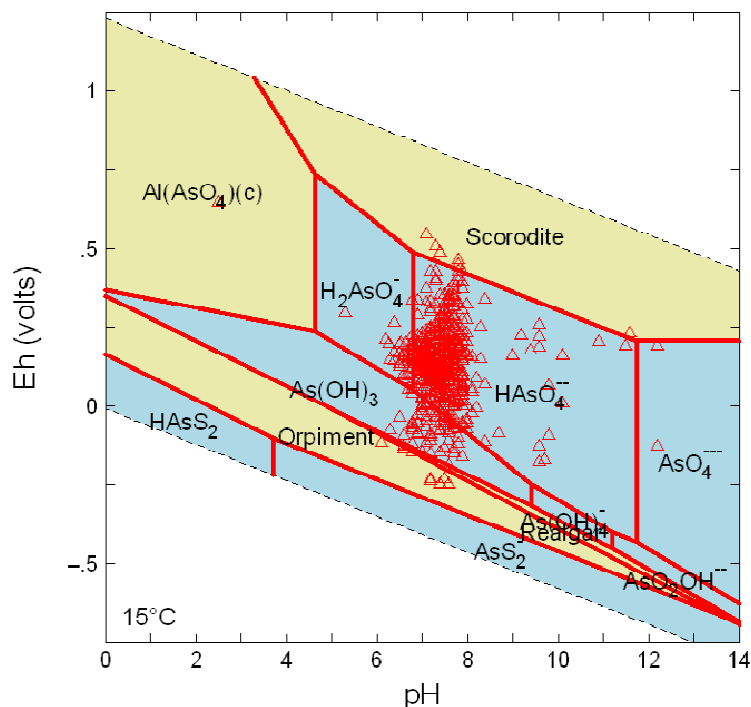
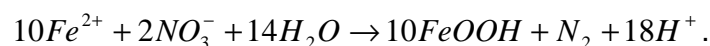


Figura 23: Diagramma Eh-pH per l'arsenico

In aggiunta ad apporti antropici, esistono una serie di sorgenti naturali di arsenico associate alla interazione tra acqua e sedimento. Fenomeni di rilascio alla fase acquosa possono essere associati alla dissoluzione per ossidazione di pirite arsenicale, in risposta all'infiltrazione di acque ossigenate nel suolo, o alla dissoluzione di ossidi e idrossidi di Fe formati dall'alterazione di minerali silicatici e presenti nel suolo (come anfiboli, pirosseni, biotite). Idrossidi di Fe possono formarsi anche in relazione alla riduzione di nitrati



Gli idrossidi di Fe che si formano incorporano ed adsorbono As, e lo rilasciano alla fase acquosa nel passaggio ad ambiente riducente. Il principale agente riducente per gli idrossidi di Fe è rappresentato dalla materia organica presente nel sedimento stesso o trasportata durante l'infiltrazione. Poiché l'arsenico è presente in fase acquosa sotto forma di ossianioni, l'adsorbimento da parte di idrossidi di Fe è favorito in condizioni di basso pH, e fenomeni di desorbimento avvengono in condizioni alcaline. In aggiunta, l'As è in competizione con HCO_3^- per i siti di assorbimento sulla superficie di idrossidi di Fe: si verifica quindi rilascio di As alla fase acquosa da parte degli adsorbenti, quando le particelle di idrossidi di Fe con adsorbito As trasportate da acque dolci sedimentano nelle zone costiere ed entrano in contatto con acque più ricche in ione bicarbonato. Nel caso delle acque in esame, alcune sono caratterizzate da concentrazioni molto elevate di ione bicarbonato; ci potremmo aspettare quindi effetti sul desorbimento e rilascio di As.

In Figura 24, a sinistra (selezione di campioni su cui è stata determinata anche la concentrazione di HCO_3^-), si nota come le acque con maggiori contenuti di As siano caratterizzate da valori di pH da neutro a basico, possibile conferma del ruolo di ossidi e

idrossi di Fe, mentre non si notano effetti sui meccanismi di desorbimento da parte dello ione bicarbonato.

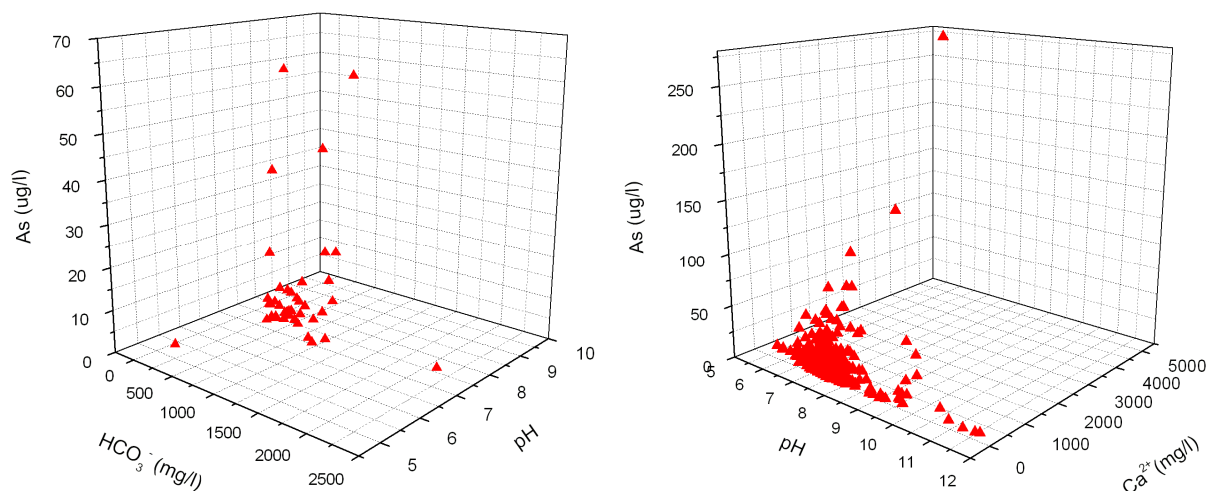
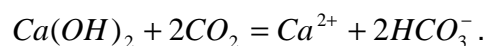


Figura 24: Confronto tra arsenico, bicarbonati e pH (a sinistra) e tra arsenico, pH e calcio (a destra)

Mentre considerando l'insieme dei campioni (Figura 24, a destra), si nota che, quelli con più elevati contenuti di As mostrano elevate concentrazioni di calcio, caratterizzandosi per una tendenza alla correlazione positiva As-Ca. Questo insieme di campioni mostra inoltre valori di pH debolmente acido. In condizioni di pH relativamente elevato, As e idrossido di Ca (anche di origine industriale, usato ad es. in metallurgia, industria del vetro ed in agricoltura) possono coprecipitare. La transizione alle condizioni di minore pH ed il ruolo dell'anidride carbonica (CO₂) nel suolo possono dissolvere l'idrossido di calcio (Ca(OH)₂) con conseguente rilascio di ioni calcio (Ca²⁺) e quindi di As in soluzione:



L'arsenico sarebbe quindi tendenzialmente trattenuto da ossidi e idrossidi di Fe e forse subirebbe processi di coprecipitazione con idrossido di Ca in alcuni casi isolati. Il ciclo ossido-riduttivo del Fe (e in casi specifici la dissoluzione di Ca(OH)₂ o il ruolo di idrossidi di Al) condizionerebbe quindi i fenomeni di rilascio di As alla fase acquosa.

5.3 Nichel

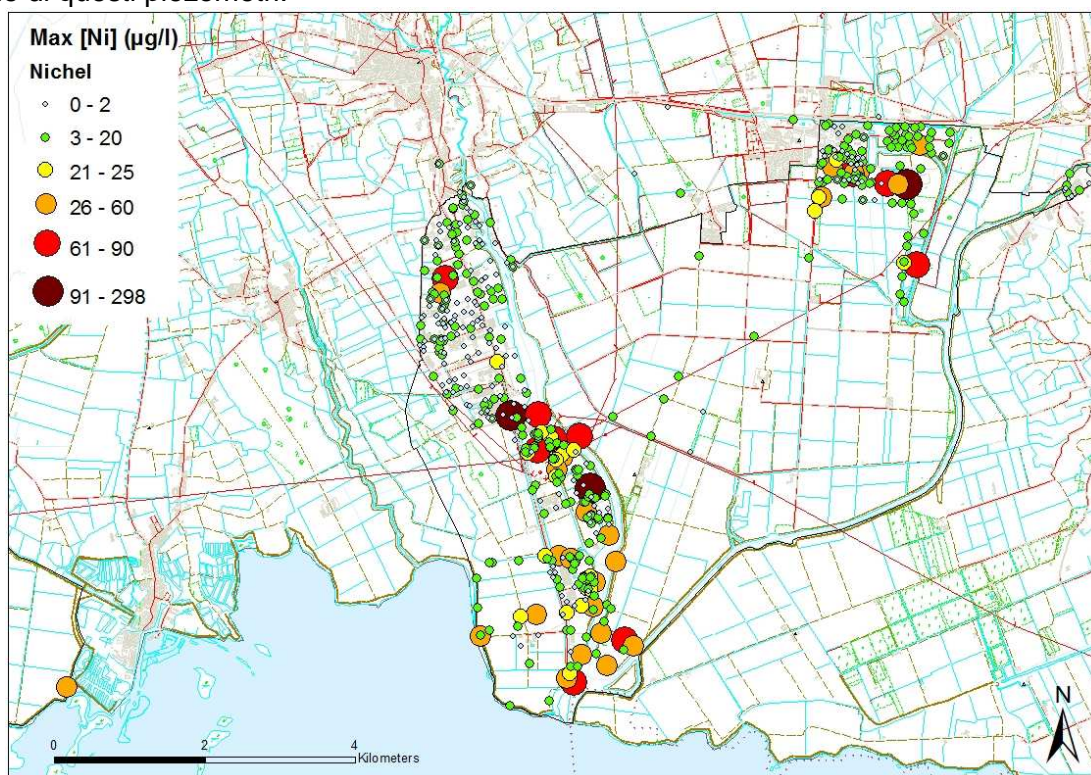
Il nichel nelle acque sotterranee può essere di origine geogenica naturale oppure derivare da fonti antropiche. Il nichel è un costituente minore della crosta terrestre e vi è distribuito in maniera fortemente eterogenea. Nei suoli si trova in concentrazioni variabili tra 5 e 500 mg/kg. Ad esempio i suoli argillosi ricchi in serpentino sono noti per l'associata abbondanza di nichel. Questo metallo è uno dei più mobili in ambiente acquatico grazie alla competizione con diversi adsorbenti che lo sostituiscono, liberandolo in soluzione, ed alla sua facilità a formare complessi solubili. Dal momento che il nichel entra in contatto con la matrice acquosa, interazioni chimiche e chimico-fisiche di complessazione, precipitazione/dissoluzione, adsorbimento/desorbimento, ed ossidazione/riduzione determinano il destino del metallo.

Il nichel infatti forma complessi solubili in presenza di sostanza organica, di carbonati e/o solfati. Questi ultimi, inoltre, in ambiente fortemente riducente favoriscono la precipitazione del nichel come solfuro sottraendolo dalla soluzione. Con effetto contrario, l'abbondanza di cloruri causa il rilascio di nichel nelle acque, mentre il nichel può essere trattenuto per azione degli ossidi e idrossidi di manganese e di ferro. Nel territorio di studio tutti questi fattori coesistono e si crea un quadro di complessa interpretazione.

L'uso industriale del nichel è legato ad una serie di fonti puntuali o diffuse tra cui i trasporti, le industrie chimiche, e la fabbricazione di parti di dispositivi elettronici, l'edilizia, la produzione di manufatti metallici e di leghe ferrose e non ferrose. Nell'area in oggetto non si individuano sorgenti puntuali per l'elemento.

5.3.1 NICHEL NEI CAMPIONI DEL SIN (A CURA DI UNITS - DIGEO)

Per i campioni del SIN le concentrazioni di nichel variano da valori inferiori al limite di rilevabilità (<1 µg/l) a valori di circa 300 µg/l. Sui circa 1200 dati raccolti, comunque, solo 4 superano il valore di 90 µg/l. In Figura 24 si riportano le concentrazioni massime e medie di Nichel (µg/l) registrate nelle acque sotterranee del SIN da ARPA FVG dal 2005 al 2011. Per la maggior parte delle aree, le concentrazioni elevate sono state riscontrate in maniera sporadica, date le forti variazioni temporali che caratterizzano le concentrazioni di nichel nelle acque di questi piezometri.



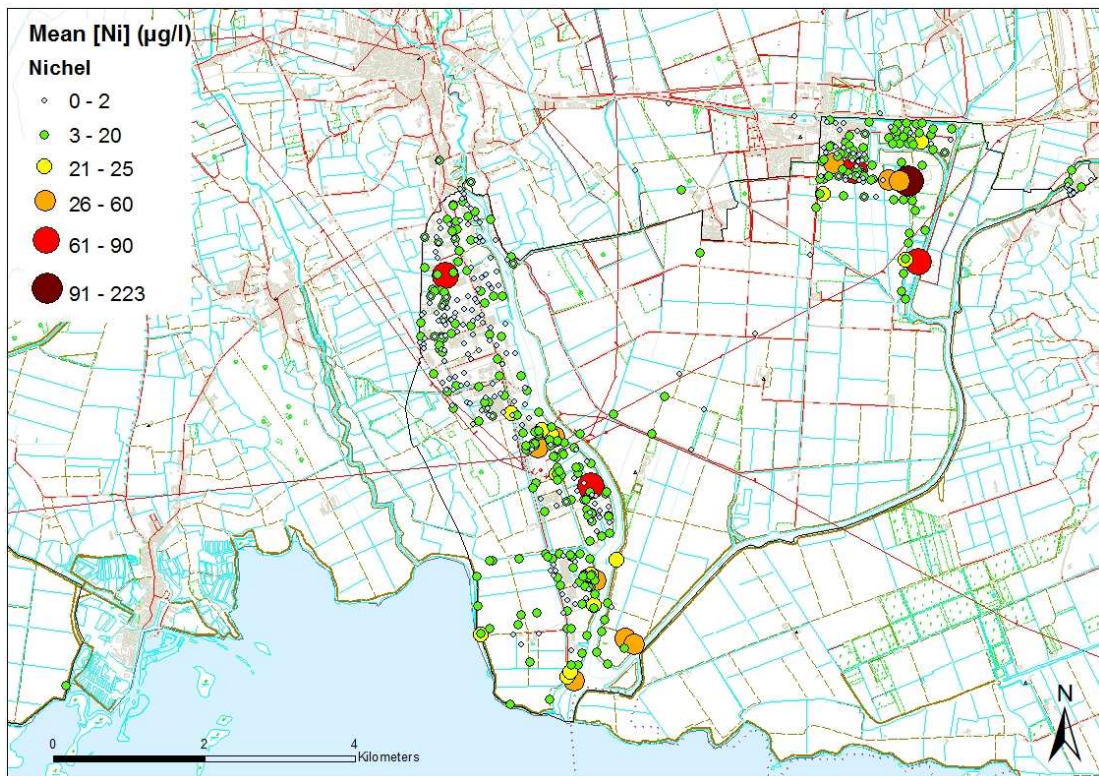


Figura 25: Concentrazioni massime e medie di Nichel (µg/l) registrate da ARPA FVG nel SIN dal 2005 al 2011(ARPA FVG)

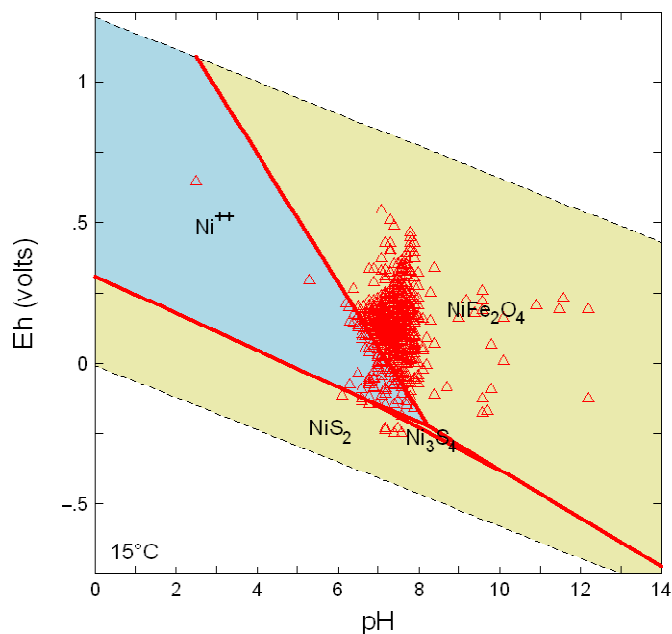


Figura 26: Diagramma Eh-pH per il nichel

L'analisi del diagramma Eh-pH (Figura 26) per i campioni dell'area di interesse indica che il nichel è presente nella forma Ni^{2+} in alcuni campioni, ma prevalentemente come $NiFe_2O_4$ e conferma l'importanza dei meccanismi di adsorbimento/desorbimento degli ossidi e idrossidi di Fe ed Mn. $NiFe_2O_4$ si forma generalmente per incorporazione del Ni al momento della nucleazione di colloidali Fe_3O_4 , a formare particelle nanocristalline di $NiFe_2O_4$, e suggerisce come il ciclo ossido riduttivo del Fe possa condizionare il destino del Ni.

Il Ni^{2+} ha una generale tendenza ad essere adsorbito da ossidi di Mn, in particolare a pH compresi tra 7-8. Adsorbe anche su fasi argillose, quali montmorilloniti, con un massimo tra pH 8-10. Adsorbe infine su calcite, con una tendenza all'aumento da pH 8 fino a 9.2.

La distribuzione del Ni rispetto al Ca e al Mn, nei campioni con chimismo completo degli ioni maggiori, mostra una generale dispersione. Si nota tuttavia la tendenza ad un aumento della concentrazione di Ni all'aumentare di Mn, suggerendo possibili processi di adsorbimento sulla superficie di ossidi di Mn che si aggiungono al ruolo degli ossidi di Fe (Figura 27 a sinistra).

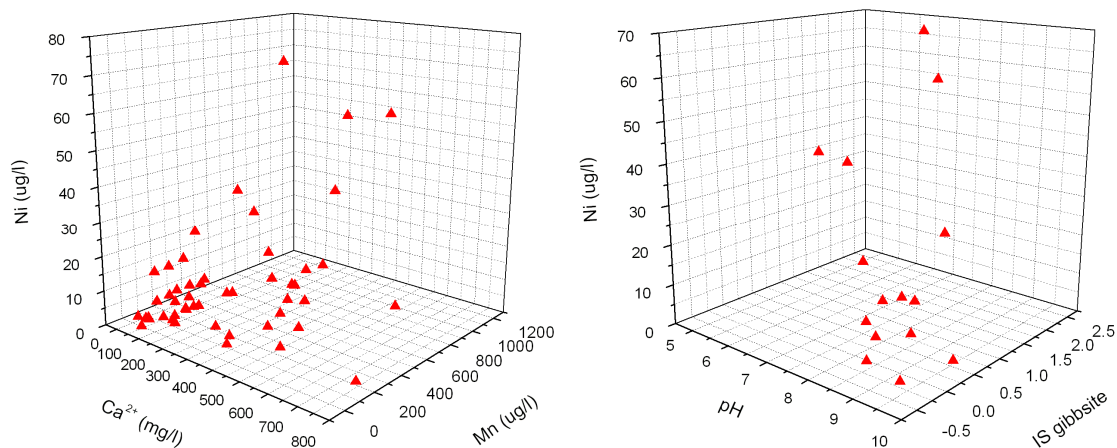


Figura 27: Distribuzione del Ni rispetto a Ca e Mn (sinistra); Distribuzione del Ni rispetto a pH e IS gibbsite (destra)

Non si notano correlazioni con l'abbondanza dello ione Ca, come ci aspetterebbe se i fenomeni di adsorbimento su calcite avessero un ruolo dominante.

Nonostante la dispersione, i campioni mostrano una tendenza alla correlazione positiva tra indice di saturazione per la gibbsite (calcolabile per un ristretto numero di acque) e contenuto in Ni, rappresentato graficamente in funzione di pH (Figura 27 a destra).

Ciò suggerisce il possibile ruolo della gibbsite come ulteriore specie adsorbente, almeno per alcuni siti.

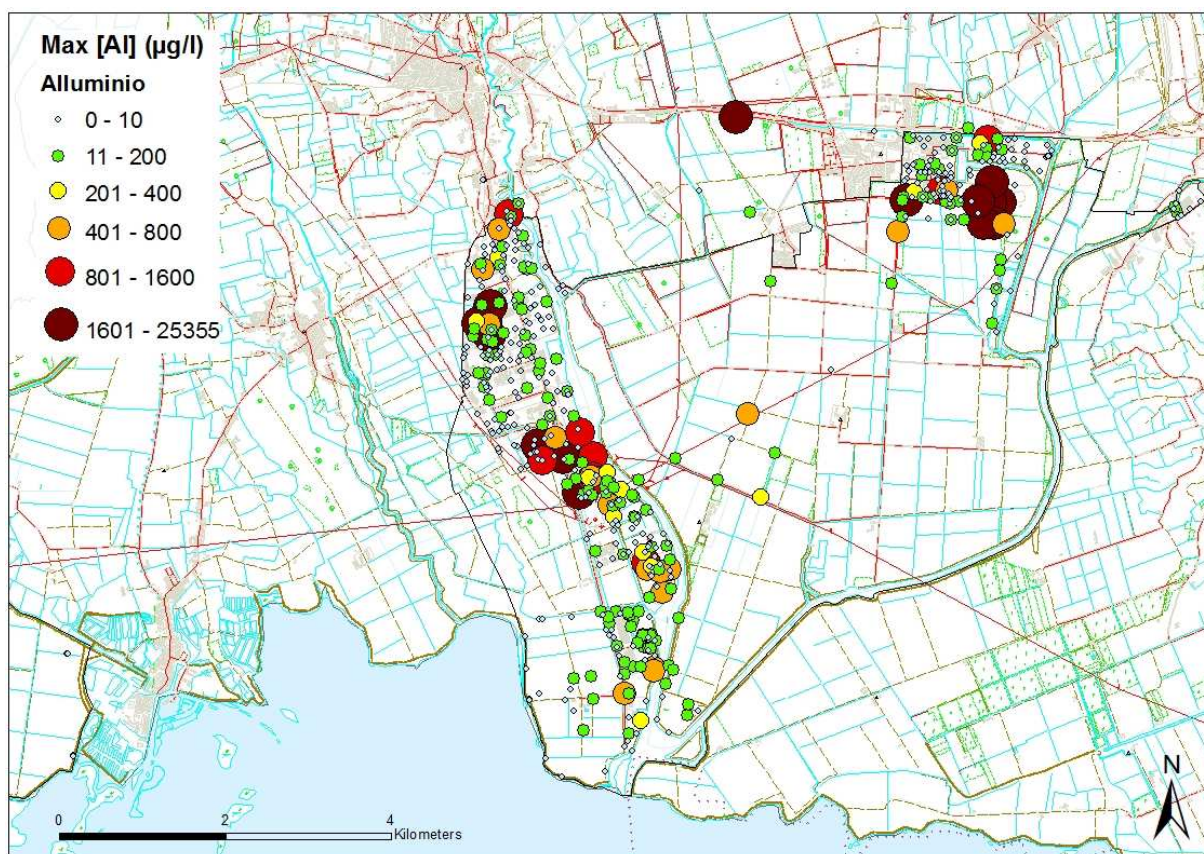
5.4 Alluminio

Elemento base degli allumosilicati è il 3° elemento chimico in ordine d'abbondanza (8,1%) nella crosta terrestre. Essendo molto raro in forma libera, in passato era considerato un metallo prezioso, con un valore superiore a quello dell'oro. È quindi relativamente recente l'uso industriale, ma riguarda una molteplicità di impieghi diffusa praticamente su tutti i settori e che si può considerare inferiore per estensione solo a quella del ferro.

La sua solubilità dipende fortemente dal pH, a $\text{pH} < 5.5$ l'aumento delle sue concentrazioni è verosimilmente legato alla dissoluzione della gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$). La sua presenza a pH superiori è legata alla presenza di alluminio in forma colloidale e può essere favorita dalla presenza di solfati (Edmunds and Smedley, 1996).

5.4.1 ALLUMINIO NEI CAMPIONI DEL SIN (A CURA DI UNITS - DIGEO)

Le concentrazioni di alluminio nei campioni del SIN variano da valori non rilevabili (<1) a valori superiori a 25 g/l, riscontrati da ARPA FVG esclusivamente nell'area delle discariche Caffaro. In Figura 28, si riporta la distribuzione spaziale dei valori massimi e medi di Al. Osservando le concentrazioni medie e massime si può notare, anche in questo caso, la forte variabilità temporale per questo parametro. Si fa comunque notare che un punto a monte in Comune di Torviscosa, esterno al SIN, fa riscontrare concentrazioni elevate, intorno a 3 mg/l.



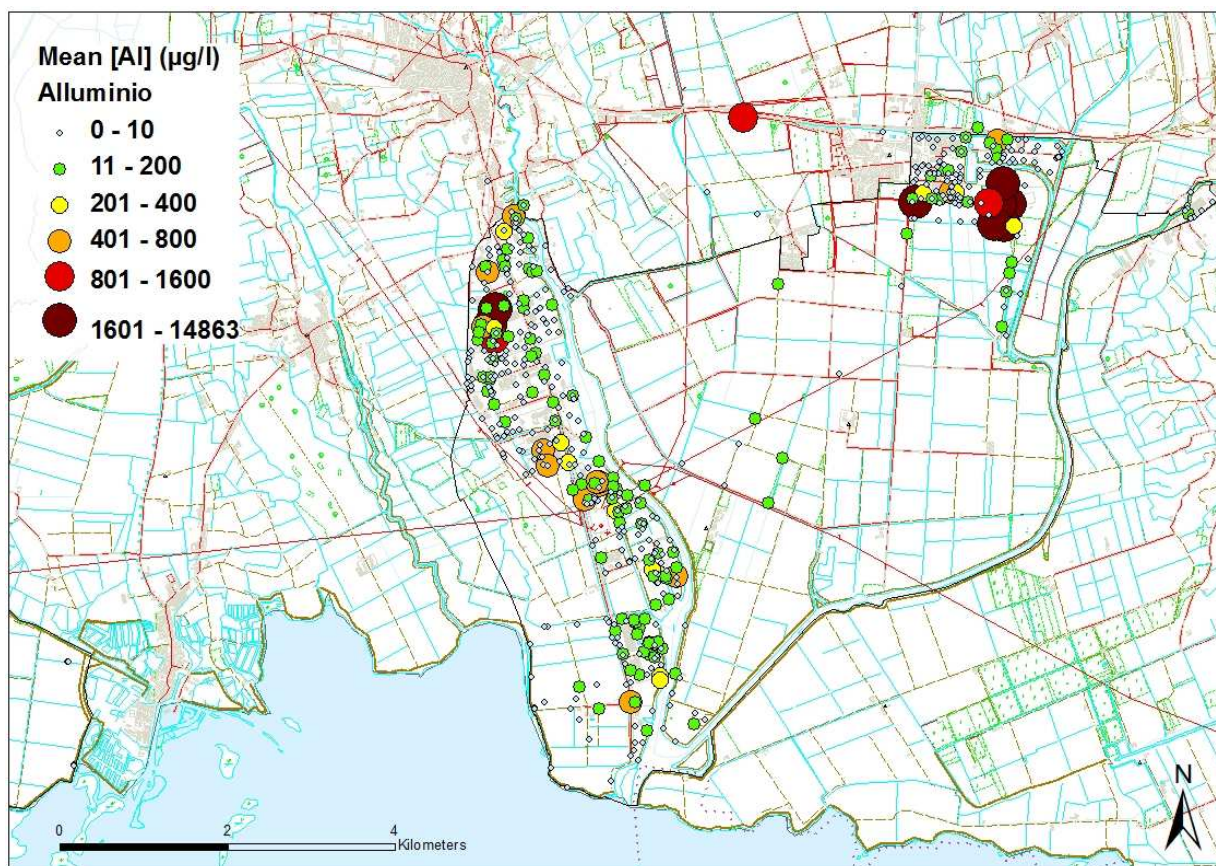
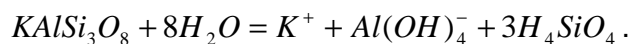


Figura 28: Concentrazioni massime e medie di Alluminio ($\mu\text{g/l}$) registrate da ARPA FVG nel SIN dal 2005 al 2011 (ARPA FVG)

Esistono vari composti che possono rappresentare delle sorgenti litogeniche di Al in un dato ecosistema. Ad esempio, Al^{3+} sostituisce Fe^{3+} e forma soluzioni solide nella goethite (FeOOH) ed il suo ciclo geochimico, in questi casi, si lega a quello del Fe, con fenomeni di rilascio alla fase acquosa in ambiente riducente e sequestro in ambiente ossidante. L'Al caratterizza inoltre le fasi argillose derivate dalla dissoluzione incongruente di minerali Al-silicatici durante processi di alterazione, ad esempio nella trasformazione dei feldspati detritici in gibbsite, caolinite, muscovite- illite; processo che comprende il rilascio di Al ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) alla fase acquosa negli stadi iniziali del processo a valori di pH circa neutri, precedenti la saturazione e precipitazione di gibbsite.



Il fenomeno è tracciato dal progressivo aumento della attività della silice (acido ortosilicico) in soluzione.

Alcune evidenze mostrano come questi processi possano essere attivi nell'area di interesse, ad esempio rappresentando alcuni campioni di acque selezionati nei sistemi $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ o $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, come mostrato in Figura 29, pur evidenziando possibili eccessi di K.

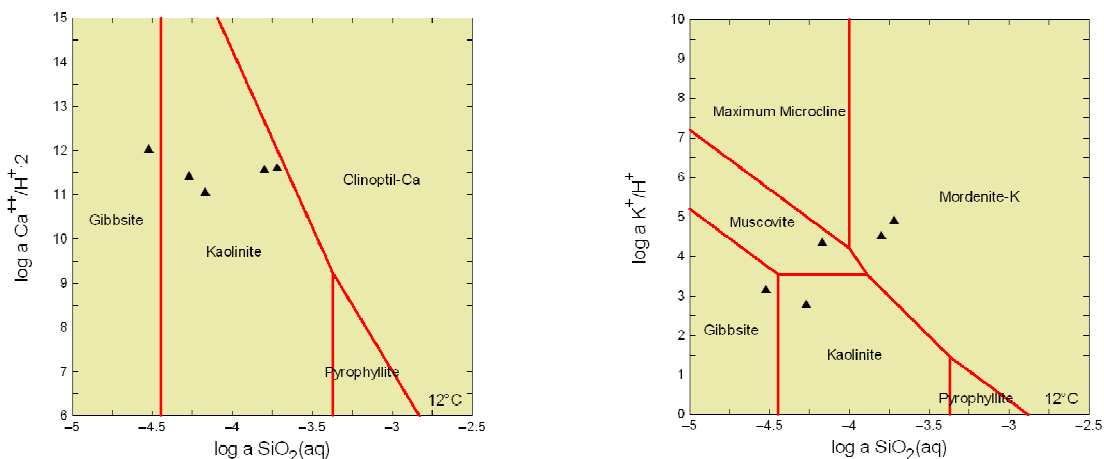
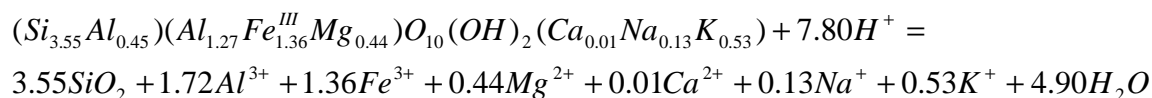
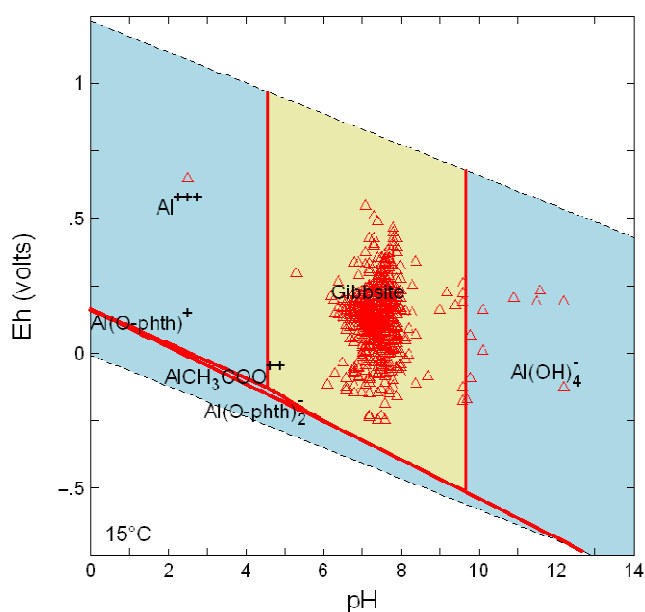


Figura 29: Sistemi $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ o $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$

La formazione di illite e gibbsite richiede in particolare una maggiore attenzione. Infatti, l'illite rappresenta la principale fase argillosa nei sedimenti della bassa pianura friulana ed area costiera. Questa fase minerale può dissolversi e rilasciare quindi Al alla fase acquosa. Il processo di dissoluzione rilascia Al alla fase acquosa, come nel caso della idrolisi di illite naturale (illite du Puy, Oligocene)



Esperimenti di laboratorio hanno mostrato come i fluidi acquosi di reazione abbiano rapporti Si/Al consistenti con quelli della stechiometria della illite a $4 < \text{pH} < 11$, mentre rapporti non consistenti, probabilmente per precipitazione di fasi secondarie, sono ottenuti nei fluidi a $4 < \text{pH} < 11$. Ciò rende difficile l'identificazione delle sorgenti di rilascio di Al da parte di questa fase. E' da notare come i campioni di acque in esame mostrino valori del rapporto Si/Al variabili e generalmente arricchiti in Si rispetto alla illite. Almeno preliminarmente si può concludere che l'illite, pur rappresentando la fase di Al più abbondante nel suolo e sedimento dell'area in esame, potrebbe non rappresentare la principale sorgente litogenica di Al per la fase acquosa.



L'analisi della distribuzione dell'insieme dei campioni nel diagramma Eh-pH dell'Al (alla temperatura media di 15°C e calcolato sulla base delle attività medie delle specie presenti in soluzione, Figura 30) indica come la maggioranza dei campioni cadano nel campo di stabilità della gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$), incluse le acque rappresentative di condizioni riducenti.

Figura 30: Diagramma Eh-pH per l'alluminio

Ciò implica che, nella maggior parte dei campioni analizzati, l'alluminio possa essere presente in forma colloidale.

Una serie di osservazioni e dati sperimentali, confermati da alcune analisi effettuate da ARPA FVG nel 2011 (Figura 31) indicano come la filtrazione a 0.45 µm sia insufficiente a trattenere questi colloid; è da ritenere quindi che le concentrazioni di Al misurate nelle acque non rappresentino effettive specie disciolte.

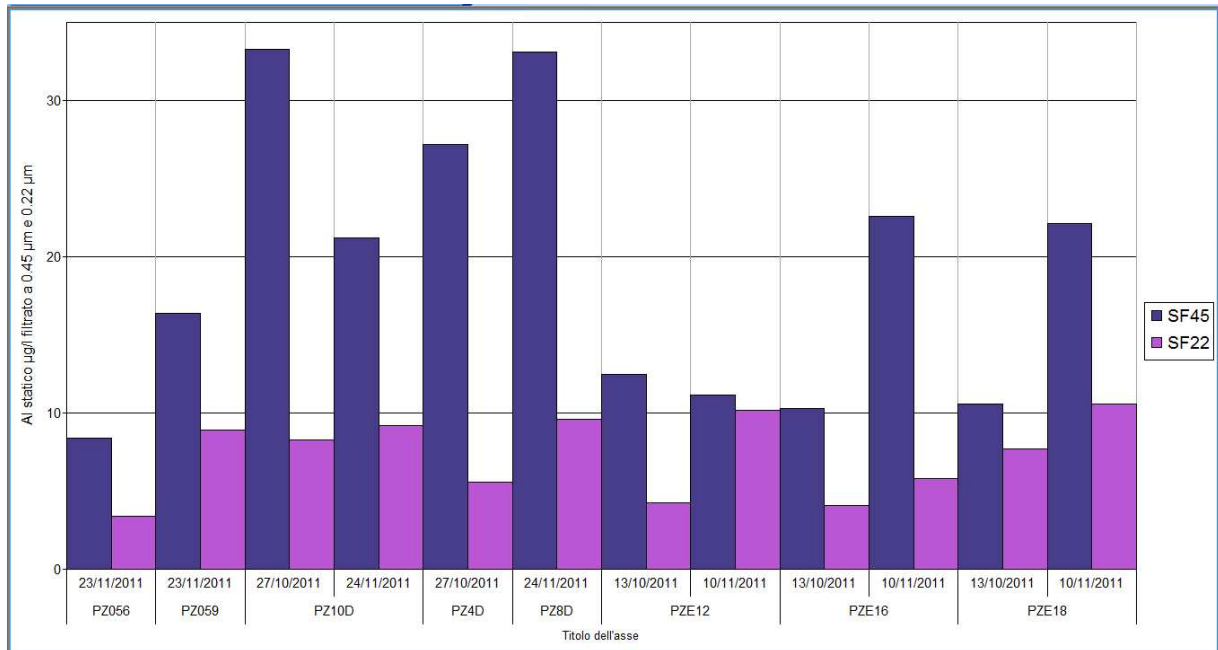
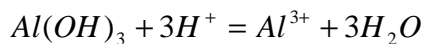
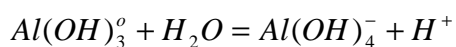
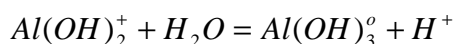
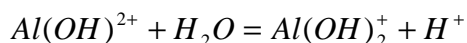
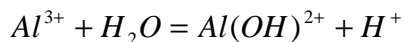


Figura 31: Confronto tra contenuto di alluminio (µg/l) in campioni statici di acqua sotterranea del SIN filtrati a 0.45 µm e 0.22 µm (ARPA FVG)

E' da notare, sempre osservando il diagramma Eh-pH, come i campioni caratterizzati da bassi e alti valori di pH mostrino viceversa Al in fase acquosa, come Al^{3+} e $Al(OH)_4^-$, rispettivamente. In relazione alle condizioni limite, date dal punto di carica zero, i colloid di gibbsite possono flocculare e depositarsi nel substrato. La gibbsite diviene quindi una possibile sorgente geogenica di Al per la fase acquosa. L'attività di Al in equilibrio con gibbsite ($Al(OH)_3$), data dalla reazione

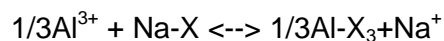


è complicata dal fatto che l'alluminio rilasciato forma specie diverse in soluzione. Queste sono principalmente rappresentate da Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_3^0$ ed $Al(OH)_4^-$, in funzione del pH e delle varie costanti di equilibrio delle reazioni di idrolisi



In aggiunta ai fenomeni di rilascio di Al alla fase acquosa per dissoluzione di gibbsite microcristallina presente nel suolo, la presenza di Na^+ (ad esempio per ingressione marina o deposizione/dissoluzione di sali marini) condiziona il frazionamento di Al tra matrice solida e fase acquosa attraverso processi di scambio. In particolare, durante gli eventi di diluizione ad

opera di acque dolci della componente salina del suolo, il sodio è rilasciato preferenzialmente rispetto a Al^{3+} , con una reazione del tipo



dove X rappresenta il sito di scambio.

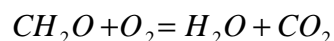
La legge di azione di massa implica:

$$\frac{[Na^+]}{\sqrt[3]{[Al^{3+}]}} = K_{Al/Na} \frac{[Na-X]}{\sqrt[3]{[Al-X_3]}}$$

Al^{3+} risulterà quindi diluito 1000 volte di più rispetto a Na^+ nel fronte di acqua dolce. Questo fenomeno, sovrapposto alla dissoluzione di gibbsite, determina una grande variabilità nella concentrazione di Al nelle acque, in particolare in aree costiere, con andamenti di concentrazione non descrivibili attraverso relazioni semplici tra le specie.

Concentrazioni di Al nelle acque di falda che superano i 7000 ug/l sono state osservate in una serie di ecosistemi naturali, in particolare associate alla dissoluzione di gibbsite durante la percolazione di acque acidificate nella zona insatura del suolo in acquiferi con scarsa capacità di neutralizzazione.

Fenomeni di acidificazione possono derivare da piogge in aree industriali, in aggiunta al pH debolmente acido della naturali precipitazioni, dalla produzione di CO_2 nel suolo per ossidazione della materia organica



dall'uso eccessivo di fertilizzanti ed ammendanti, attraverso la nitrificazione nello ione ammonio



Un fenomeno questo con impatto crescente, anche ad opera della componente atmosferica, etc. La reazione di acque acidificate che si infiltrano nel suolo e reagiscono con gibbsite porta ad un aumento del pH, in aggiunta al ruolo di carbonati detritici. E' quindi plausibile supporre che una serie di processi complessi siano attivi nell'area di interesse.

Concentrazioni di Al dell'ordine di 3500-4500 $\mu g/l$ si ottengono per le acque del sito di interesse nell'ipotetico fronte di dissoluzione della gibbsite nei livelli più superficiali del suolo. Il destino di questa componente di Al geogenico in soluzione dipende successivamente dagli andamenti del pH e dal ruolo eventuale di Na^+ ; dai dati delle acque del sito è ragionevole supporre che tenderà a rimanere adsorbito nella matrice solida o a precipitare nuovamente come gibbsite. Solo nei casi in cui il pH delle acque si mantenga sufficientemente basso o elevato, l'Al potrà rimanere in soluzione.

Si evidenzia che alcuni dei campioni in esame hanno pH particolarmente elevato. Valori di pH fino a circa $pH=10.5$ possono essere giustificabili, fermo restando altri possibili processi, dalle relazioni CO_2 -carbonati in sistemi chiusi rispetto al CO_2 . L'andamento del pH durante questo fenomeno, a partire da condizioni di equilibrio con atmosfera e per progressiva rimozione di CO_2 , è illustrato di seguito, nel caso di equilibrio con calcite (Figura 32 a sinistra) o non-equilibrio con calcite (Figura 32 a destra).

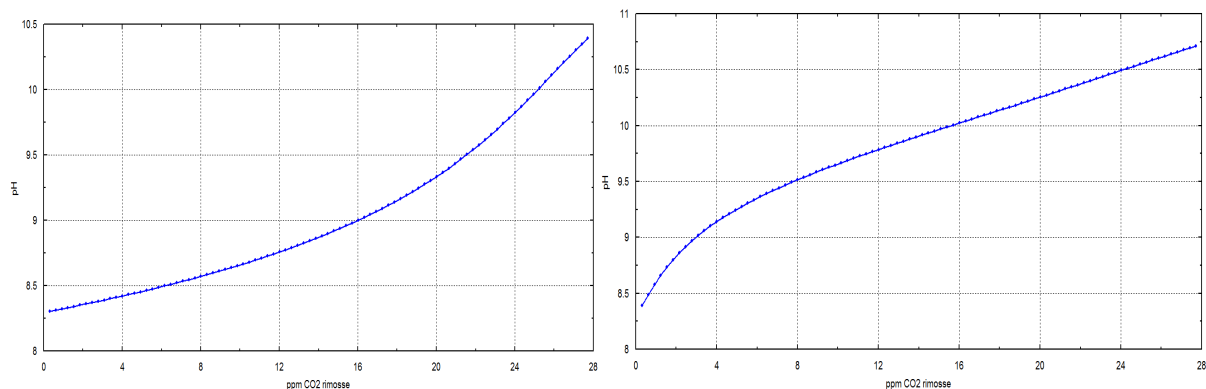


Figura 32: Andamento del pH per progressiva rimozione di CO₂ in equilibrio (sx) e non equilibrio (dx) con calcite

Data la distribuzione della concentrazione di Al misurata nei campioni in esame, in funzione del pH, possiamo ipotizzare un possibile processo per il ciclo di questo elemento:

- una sorgente litogenica di Al, prevalentemente associata a gibbsite, sia di neoformazione che derivata dalla alterazione di Al-silicati,
- fenomeni episodici di dissoluzione a scala variabile della gibbsite, con rilascio di Al alla fase acquosa,
- formazione di specie colloidali di gibbsite e precipitati microcristallini nelle condizioni di pH prevalenti nei campioni,
- permanenza di Al in soluzione a valori di pH < circa 5 e pH > 9.2
 - valori di pH compresi tra 9.2 e circa 10.5 possono essere giustificabili in termini di condizioni di sistema chiuso a CO₂ e ruolo dei carbonati, nella zona insatura. Almeno qualitativamente consistente con i valori relativamente bassi di ione Ca misurati in questi campioni;
 - valori più elevati di pH, consistenti con la permanenza di Al in soluzione, sono difficilmente giustificabili da processi naturali.

6 Analisi statistica matematica ed inferenziale

La dimostrata influenza del cuneo salino nella zona del SIN, si ripresenta come fattore chiave anche nel corso dell'analisi statistica, come già accaduto per i parametri ferro e manganese. Infatti, le elaborazioni effettuate hanno messo in evidenza come anche per il boro e i solfati la concentrazione di cloruri sia il fattore condizionante che permette di classificare i dati in gruppi omogenei. Infatti separando *ab initio* i dati di B e SO_4^{2-} dei campioni in base ad un definito valore di concentrazione di cloruri, il sistema è risultato notevolmente semplificato. Il valore discriminante è quindi come per i valori di fondo del ferro e del manganese la concentrazione di cloruri; tale indicatore è risultato necessario e sufficiente a discriminare il fattore salino.

Per l'arsenico, invece, il fattore discriminante è risultato essere la falda da cui attingono i piezometri situati nell'area; infatti l'indicatore "falda" è risultato in questo caso necessario e sufficiente. Di fatto il comportamento della falda locale, come già evidenziato nel corso di questo studio, rivela delle differenze di risposta nei confronti del cuneo salino rispetto alla falda profonda continua. Inoltre, la sua caratteristica di essere di estensione limitata nello spazio permette verosimilmente l'instaurarsi di equilibri particolari tra il terreno e questa "falda", equilibri che risultano discriminanti nel caso dell'arsenico, dove le concentrazioni massime rilevate hanno un intervallo di variabilità più ristretto rispetto agli altri parametri oggetto di studio.

Il nichel non risulta essere discriminato da alcun fattore: è stata infatti individuata un'unica popolazione.

Per l'alluminio invece, come ci si aspettava, l'elaborazione statistica non è stata in grado di individuare un fattore discriminante per poter riassumere in modo semplificato ed inequivocabile il sistema.

In generale le elaborazioni statistiche sono state condotte prima sui dati provenienti dalle campagne dei valori di fondo e successivamente su tutti i dati relativi ai campioni analizzati da ARPA FVG dal 2004 ad oggi.

6.1 Boro

6.1.1 CAMPAGNA VALORI DI FONDO 2006 – 2008

Il dataset è composto da 269 campioni. Una prima valutazione indica che il dataset è distribuito secondo una curva di frequenza lognormale. La separazione del dataset in acque saline ($\text{Cl} > 100$) e dolci ($\text{Cl} \leq 100$) ha permesso di ottenere due popolazioni ben distinte.

Il test di Huber al 99% di confidenza sul logaritmo naturale non ha rilevato outliers per nessuna delle due popolazioni.

Le carte di probabilità lognormali e gli istogrammi sperimentali confermano che ciascuna popolazione divisa per classe di salinità è unica, derivante ciascuna da un unico gruppo di fattori omogeneo e diffuso.

Il buon fit dell'istogramma sperimentale (prima $R^2 = 99.90\%$ e seconda $R^2 = 99.93\%$) ha permesso una affidabile quantificazione del range di appartenenza mediante percentili (Figura 33).

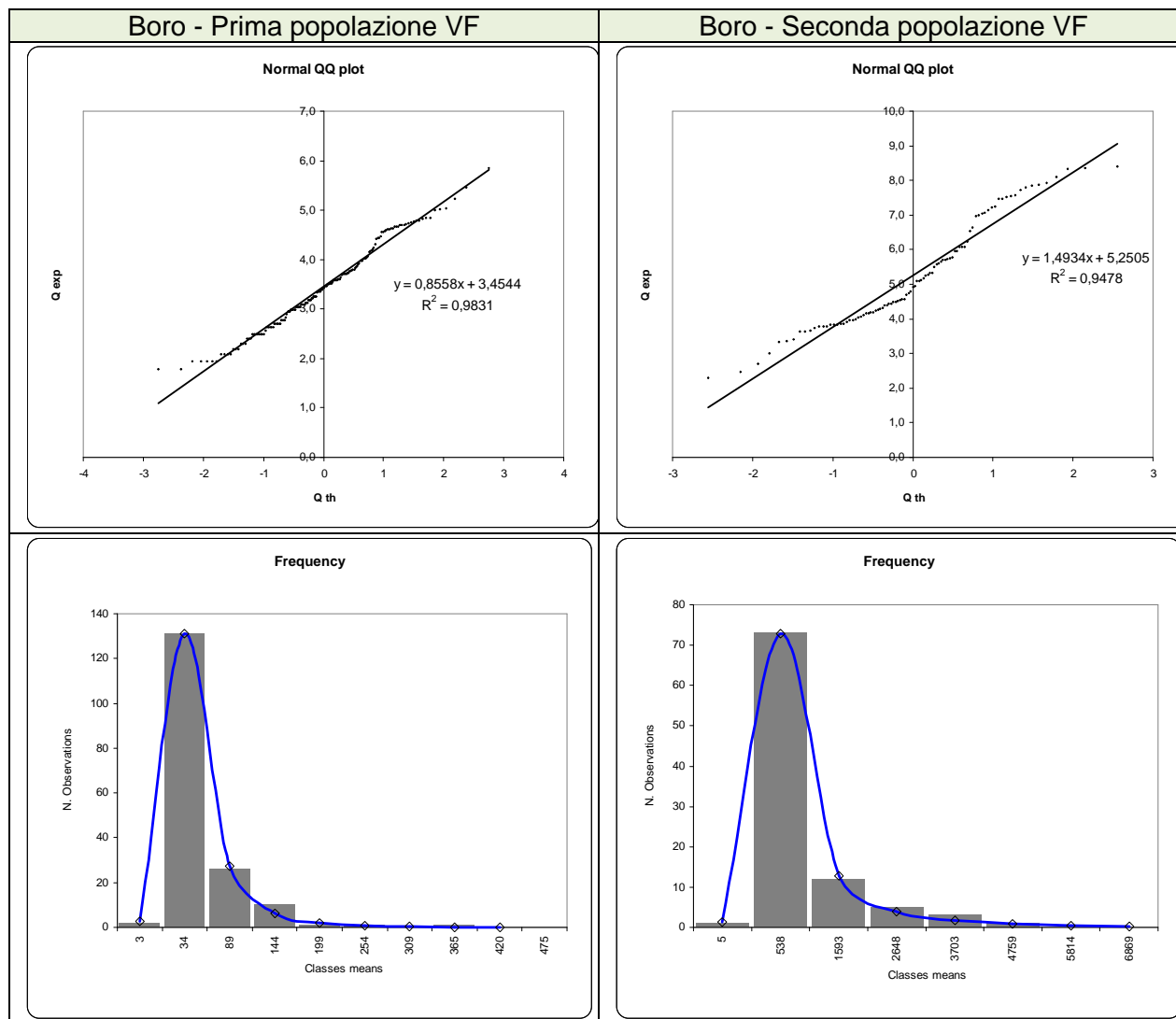


Figura 33: Carte di probabilità ed istogrammi sperimentali per le due popolazioni di Boro dei valori di fondo.

6.1.2 CAMPAGNA TUTTI I DATI ARPA FVG 2004 - 2011

Il dataset è composto da 1200 campioni. Una prima valutazione indica che il dataset è distribuito secondo una curva di frequenza lognormale. La separazione del dataset in acque saline ($CI > 100$) e dolci base ($CI \leq 100$) ha permesso di ottenere due popolazioni ben distinte.

Il test di Huber al 99% di confidenza sul logaritmo naturale ha rilevato tre outliers ad alte concentrazioni per la prima popolazione (553, 659, 1234 mg/L) e nessun outlier per la seconda.

Le carte di probabilità lognormali e gli istogrammi sperimentali confermano che ciascuna popolazione divisa per classe di salinità è unica, derivante ciascuna da un unico gruppo di fattori omogeneo e diffuso.

Il buon fit dell'istogramma sperimentale (prima $R^2 = 99.98\%$ e seconda $R^2 = 99.96\%$) ha permesso una affidabile quantificazione del range di appartenenza mediante percentili (Figura 34).

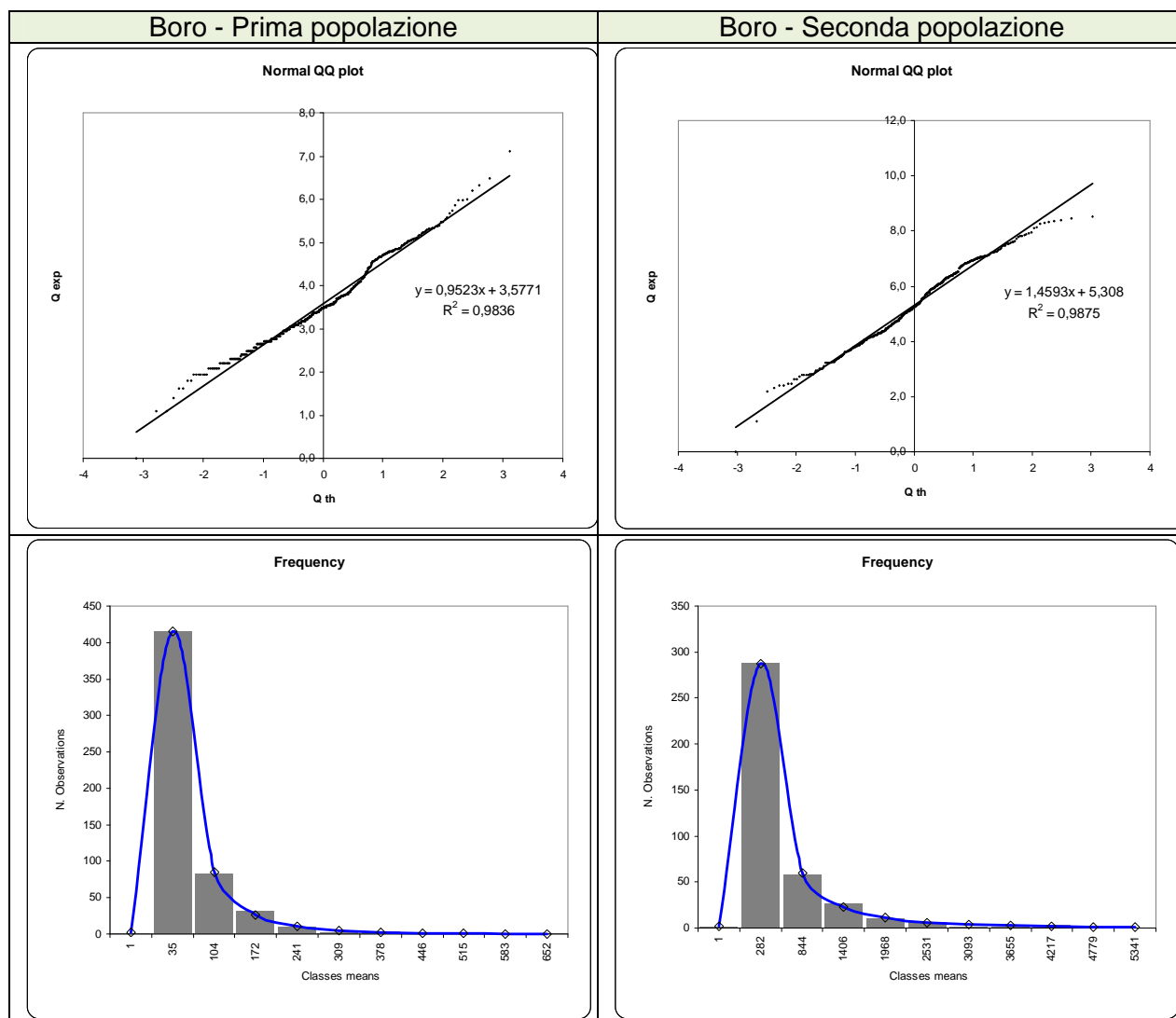


Figura 34: Carte di probabilità ed istogrammi sperimentali per le due popolazioni di Boro dei dati analitici nel complesso.

6.2 Solfati

6.2.1 CAMPAGNA VALORI DI FONDO 2006 – 2008

Il dataset è composto da 269 campioni. Una prima valutazione indica che il dataset è distribuito secondo una curva di frequenza o radnormale o lognormale. La separazione del dataset in acque saline ($Cl > 100$ mg/L) e dolci base ($Cl \leq 100$ mg/L) ha permesso di ottenere due popolazioni ben distinte. Esclusivamente per questo parametro è stata osservata una terza popolazione dovuta ad una classe di salinità molto elevata ($Cl > 10000$ mg/L).

Il test di Huber al 99% di confidenza ha rilevato 5 outliers elevati per la prima popolazione, 4 bassi per la seconda e nessuno per la terza.

Le carte di probabilità lognormali e gli istogrammi sperimentali confermano che ciascuna popolazione divisa per classe di salinità è unica, derivante ciascuna da un unico gruppo di fattori omogeneo e diffuso.

Il buon fit dell'istogramma sperimentale (prima $R^2 = 99.90\%$ e seconda $R^2 = 99.93\%$) ha permesso una affidabile quantificazione del range di appartenenza mediante percentili (Figura 35).

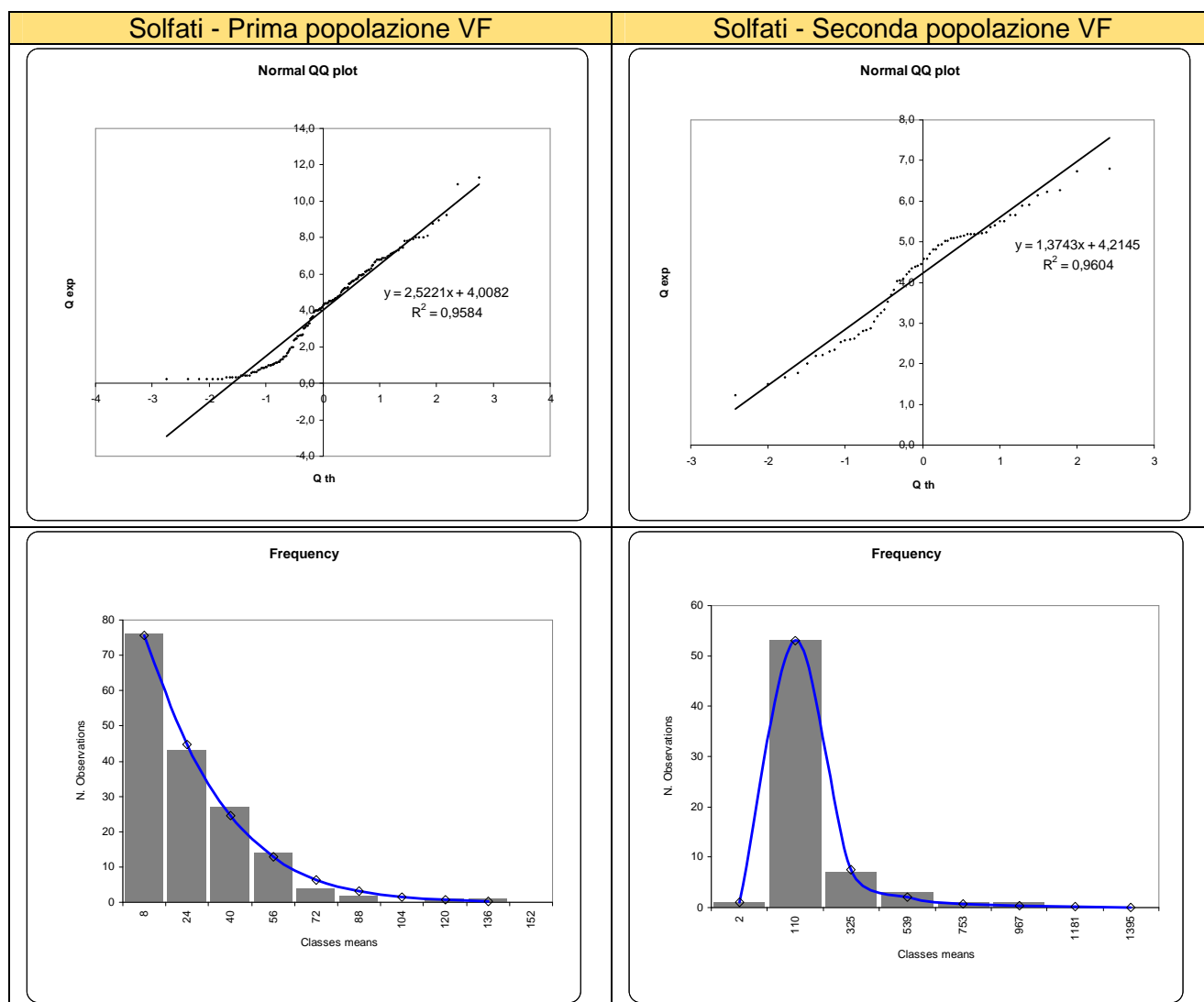


Figura 35: Carte di probabilità ed istogrammi sperimentali per le prime due popolazioni di Solfati dei valori di fondo.

La carta di probabilità lognormale e l'istogramma sperimentale della terza popolazione ad alta salinità, suggeriscono la presenza di una unica popolazione derivante da un unico gruppo di fattori omogeneo (Figura 36).

Il fit non ottimale (pochi dati) mediante la curva lognormale teorica sull'istogramma sperimentale ($R^2 = 96.30\%$) non ha permesso di ottenere i ranges di appartenenza mediante i percentili.

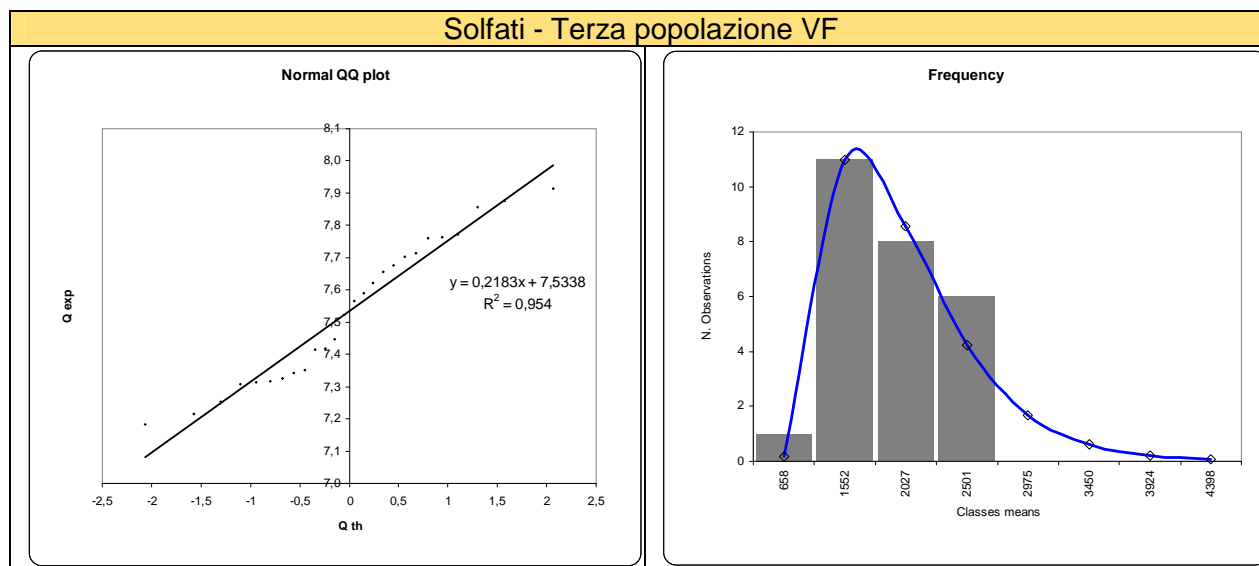


Figura 36: Carta di probabilità ed istogramma sperimentale per la terza popolazioni di Solfati dei valori di fondo.

6.2.2 CAMPAGNA TUTTI I DATI ARPA FVG 2004 - 2011

Il dataset è composto da 1150 campioni. Una prima valutazione indica che il dataset è distribuito secondo una curva di frequenza o radnormale o lognormale. La separazione del dataset in acque saline ($Cl > 100$ mg/L) e dolci base ($Cl \leq 100$ mg/L) ha permesso di ottenere due popolazioni ben distinte e, come per i dati dei valori di fondo, è stata osservata una terza popolazione dovuta ad una classe di salinità molto elevata ($Cl > 10000$ mg/L) e per la quale sarà indagata la distribuzione spaziale.

Il test di Huber al 99% di confidenza ha rilevato 35 outliers elevati per la prima popolazione, 4 alti per la seconda e nessuno per la terza.

Le carte di probabilità radnormali o lognormali e gli istogrammi sperimentali confermano che ciascuna popolazione, divisa per classe di salinità, è unica, derivante ciascuna da un unico gruppo di fattori omogeneo e diffuso.

Il buon fit dell'istogramma sperimentale (prima $R^2 = 99.62\%$ e seconda $R^2 = 99.44\%$) ha permesso una affidabile quantificazione del range di appartenenza mediante percentili (Figura 37).

La carta di probabilità lognormale e l'istogramma sperimentale della terza popolazione ad alta salinità, suggerisce la presenza di una unica popolazione derivante da un unico gruppo di fattori omogeneo (Figura 38).

Il discreto fit mediante la curva lognormale teorica sull'istogramma sperimentale ($R^2 = 98.72\%$) ha permesso di ottenere i ranges di appartenenza mediante i percentili.

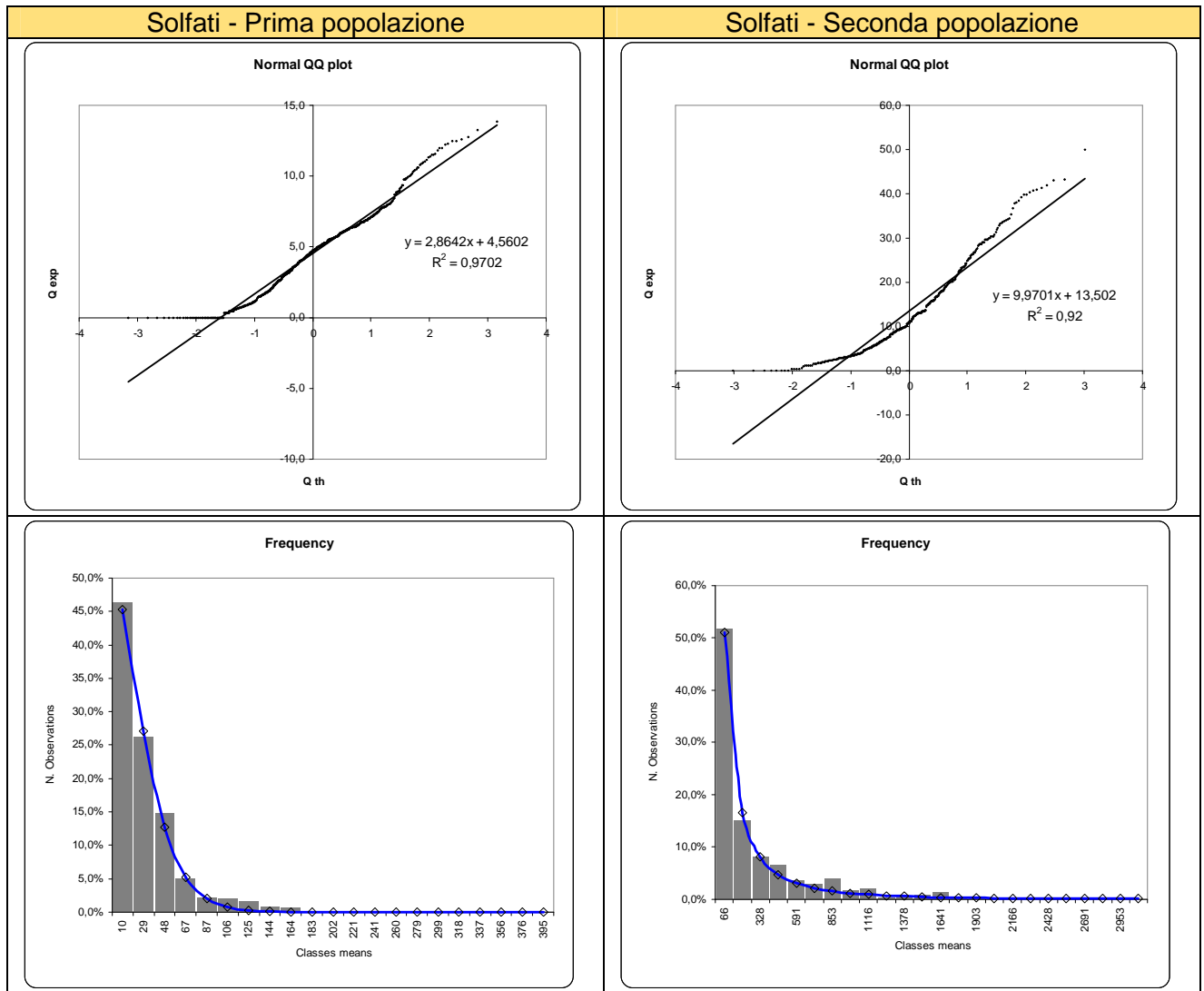


Figura 37: Carte di probabilità ed istogrammi sperimentali per le prime due popolazioni di Solfati dei dati analitici nel complesso.

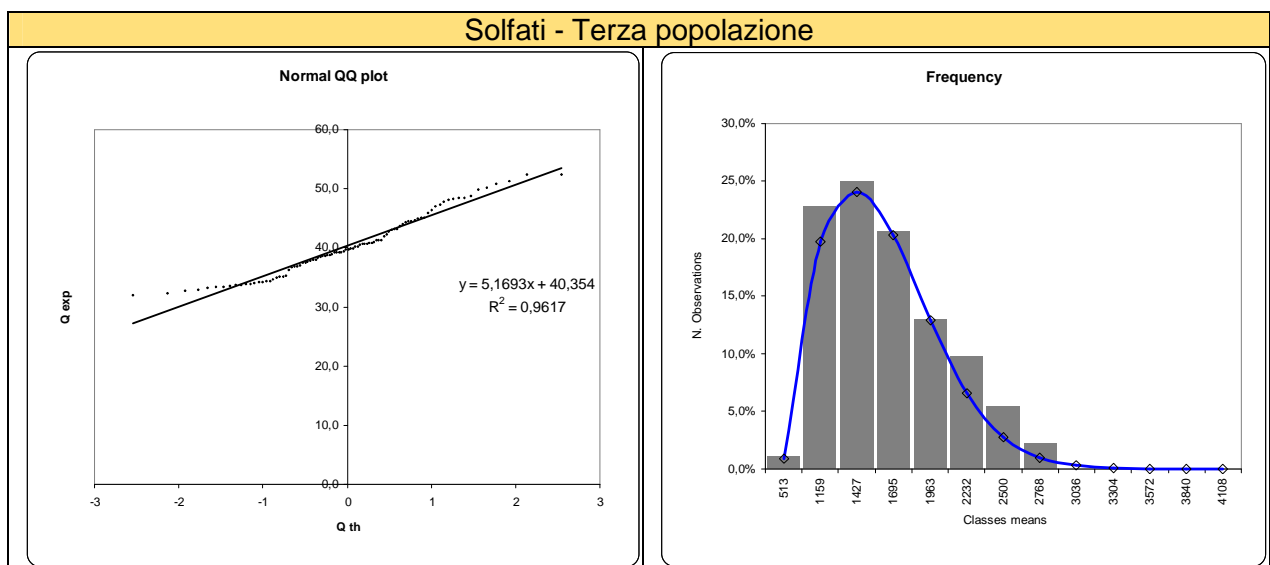


Figura 38: Carta di probabilità ed istogramma sperimentale per la terza popolazioni di Solfati dei dati analitici nel complesso.

Per la terza popolazione di solfati, la Figura 39 mostra una distribuzione spaziale dei dati non diffusa casualmente all'interno del SIN, ma, a conferma di quanto riportato nel capitolo 2.1, distribuita lungo il corso del fiume Corno, a partire dalla Foce. Era ipotizzabile che i dati con salinità così elevate fossero prossimi alla laguna o alle sue direttrici principali. Se tra questi dati si distinguono quelli con solfati superiori a 2200 mg/l, indicato come possibile valore di fondo per la seconda popolazione, essi si localizzano in un'area circoscritta e non diffusa.

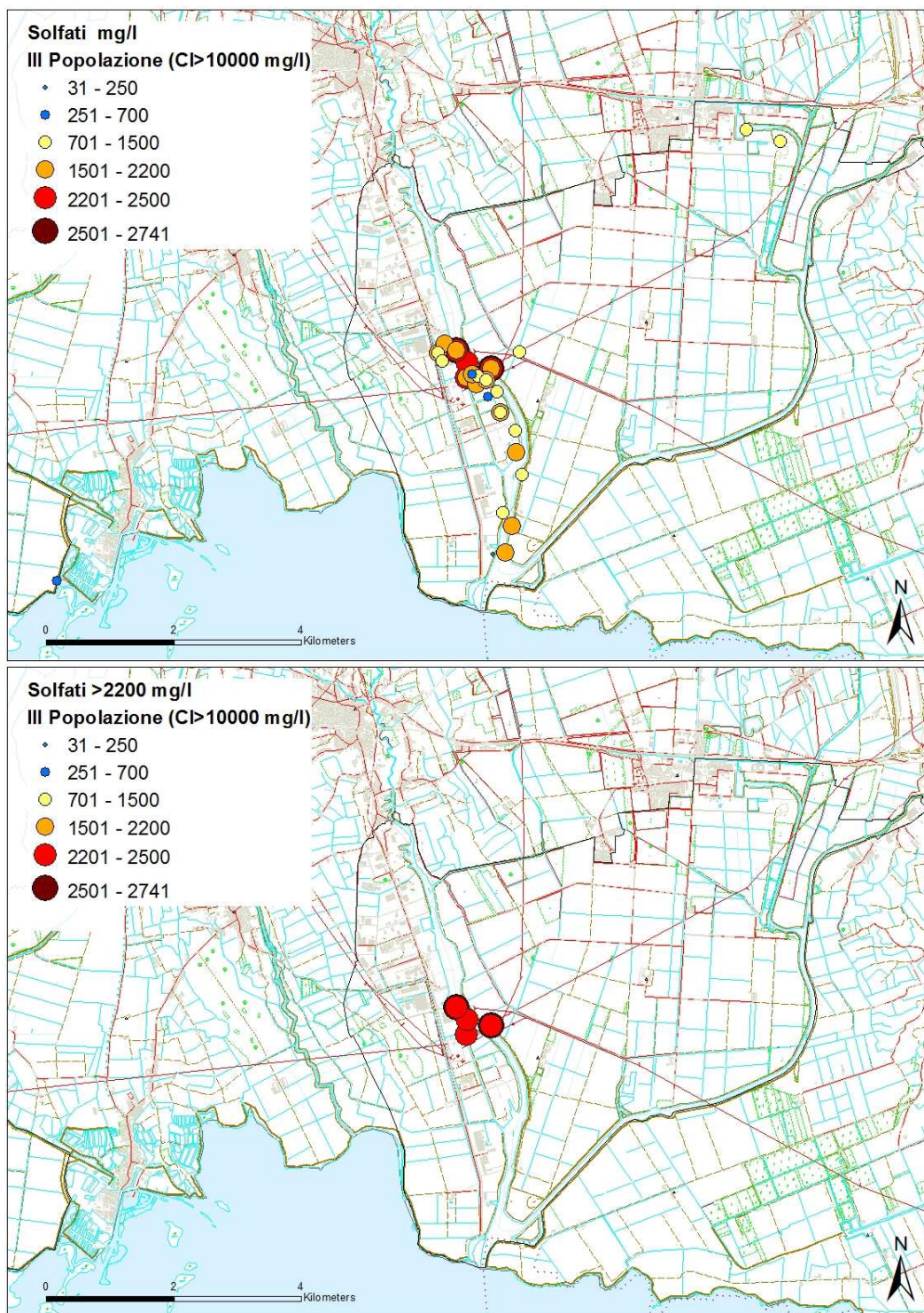


Figura 39: Distribuzione spaziale delle terza popolazione di solfati caratterizzata da cloruri >10 g/l (in alto); localizzazione dei valori superiori a 2200 mg/l di solfati (in basso).

6.3 Arsenico

6.3.1 CAMPAGNA VALORI DI FONDO 2006 – 2008

Il dataset è composto da 269 campioni. Una prima valutazione indica che il dataset è distribuito secondo una curva di frequenza lognormale.

Il test di Huber al 99% di confidenza sul logaritmo naturale non ha rilevato outliers.

La carta di probabilità lognormale e l'istogramma sperimentale suggeriscono la presenza di una unica popolazione derivante da un unico gruppo di fattori omogeneo e diffuso (Figura 40).

Il buon fit dell'istogramma sperimentale ($R^2 = 99.96\%$) ha permesso una affidabile quantificazione del range di appartenenza mediante percentili.

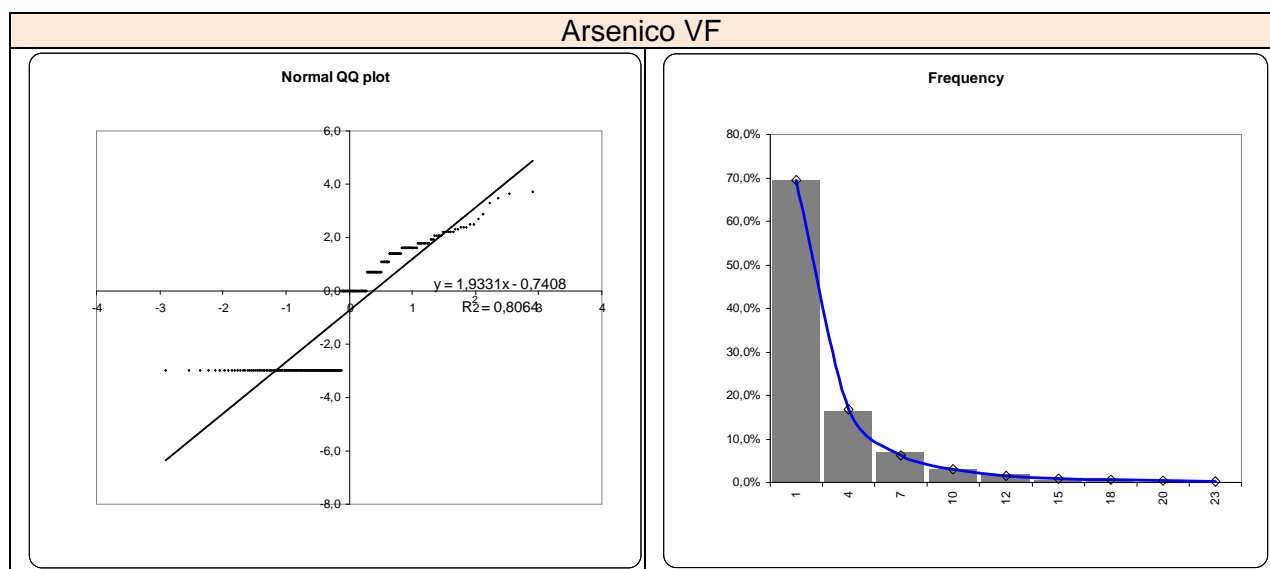


Figura 40: Carta di probabilità ed istogramma sperimentale per l'unica popolazione di Arsenico dei valori di fondo.

6.3.2 CAMPAGNA TUTTI I DATI ARPA FVG 2004 - 2011

Il dataset è composto da 1204 campioni. Una prima valutazione di tutti i dati nel complesso indica la presenza di due popolazioni distinte.

La discriminazione dei dati in due popolazioni distinte viene effettuata in base alla falda di provenienza. Nei valori di fondo infatti, i campioni appartengono alla falda 1 (quella continua e più profonda), mentre l'intero set dei dati comprende entrambe le falde oggetto di studio (0 e 1).

Il test di Huber al 99% di confidenza sul logaritmo naturale non ha rilevato outliers in nessuna delle due popolazioni.

Le carte di probabilità lognormali sono mostrate in figura assieme agli istogrammi sperimentali (Figura 41).

Il buon fit mediante la curva lognormale teorica sull'istogramma sperimentale (prima $R^2 = 99.89\%$ e seconda $R^2 = 98.76\%$) ha permesso di ottenere i ranges di appartenenza mediante i percentili.

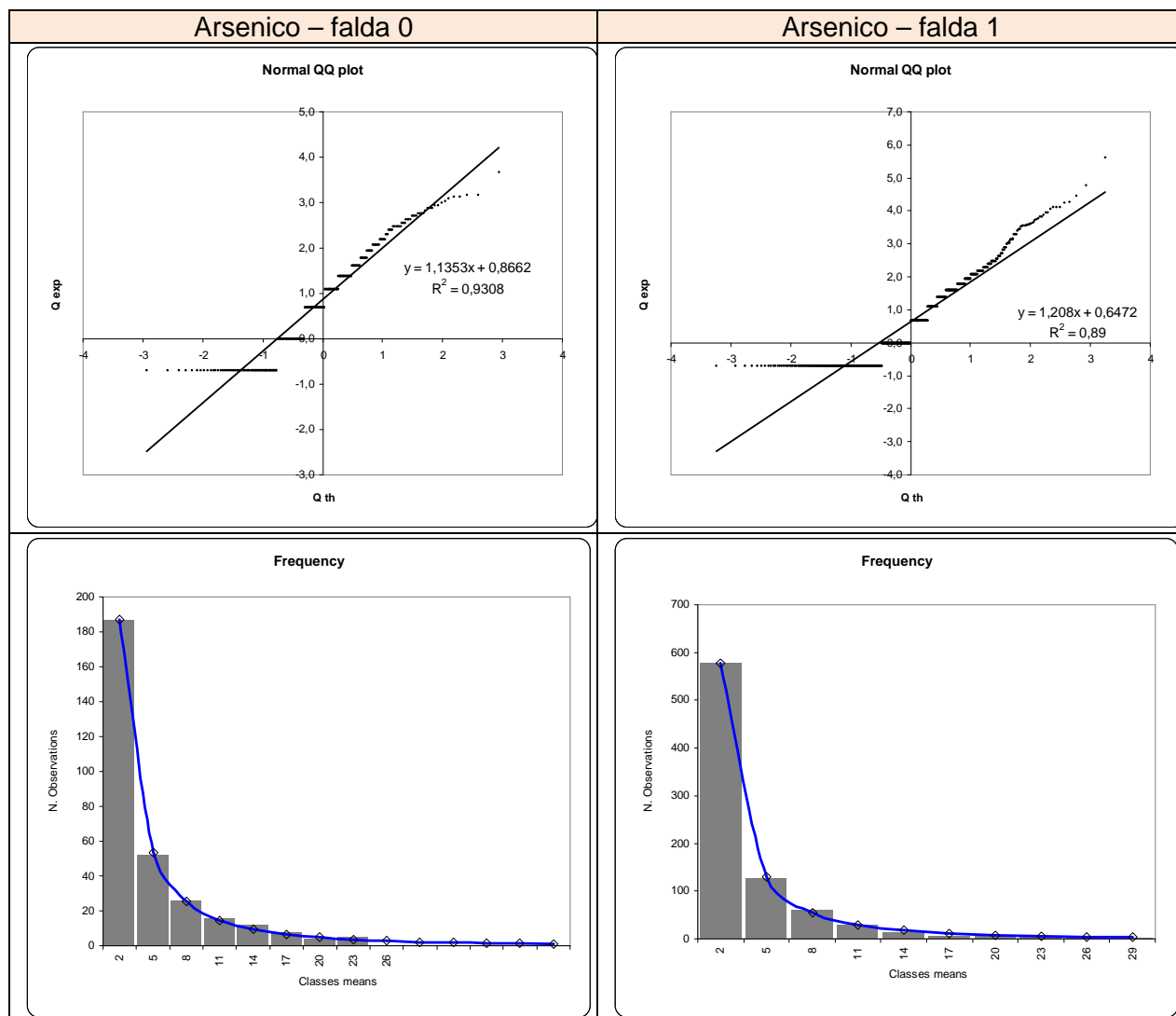


Figura 41: Carta di probabilità ed istogramma sperimentale per le due popolazione di Arsenico di tutti i dati nel complesso, distinti per falda di appartenenza, superficiale "0" e profonda "1".

6.4 Nichel

6.4.1 CAMPAGNA VALORI DI FONDO 2006 – 2008

Il dataset è composto da 269 campioni. Una prima valutazione indica che il dataset è distribuito secondo una curva di frequenza lognormale.

Il test di Huber al 99% di confidenza sul logaritmo naturale non ha rilevato outliers.

La carta di probabilità lognormale e l'istogramma sperimentale suggeriscono la presenza di una unica popolazione derivante da un unico gruppo di fattori omogeneo e diffuso (Figura 42).

Il buon fit dell'istogramma sperimentale ($R^2 = 99.69\%$) ha permesso una affidabile quantificazione del range di appartenenza mediante percentili.

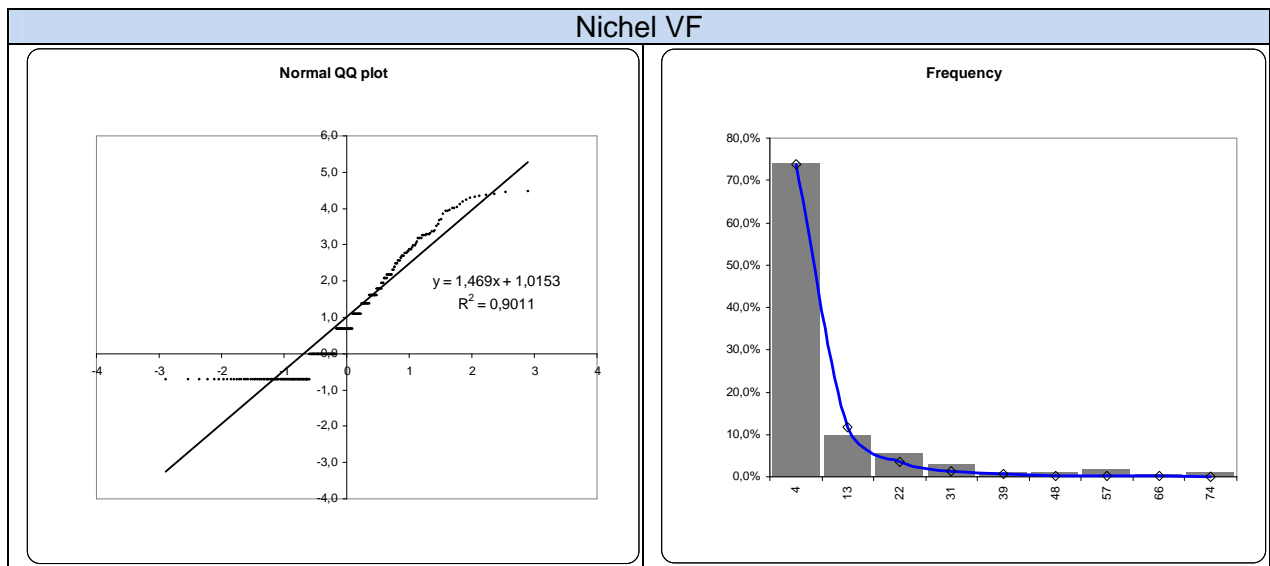


Figura 42: Carta di probabilità ed istogramma sperimentale per l'unica popolazione di Nichel dei valori di fondo.

6.4.2 CAMPAGNA TUTTI I DATI ARPA FVG 2004 - 2011

Il dataset è composto da 1208 campioni. Una prima valutazione indica che il dataset è distribuito secondo una curva di frequenza lognormale.

Il test di Huber al 99% di confidenza sul logaritmo naturale non ha rilevato outliers.

La carta di probabilità lognormale e l'istogramma sperimentale suggeriscono la presenza di una unica popolazione derivante da un unico gruppo di fattori omogeneo e diffuso (Figura 43).

La buona distinzione tra le due popolazioni e il buon fit mediante la curva lognormale teorica sull'istogramma sperimentale ($R^2 = 99.94\%$) ha permesso di ottenere i ranges di appartenenza mediante i percentili.

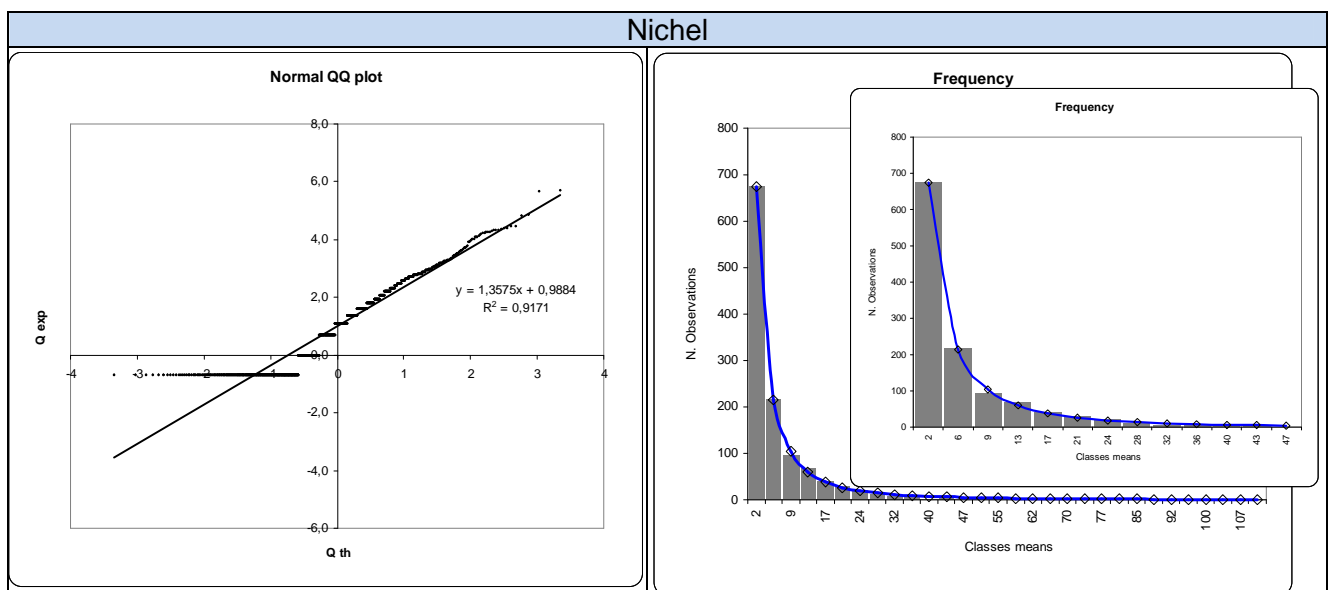


Figura 43: Carta di probabilità ed istogramma sperimentale per l'unica popolazione di Nichel dei valori del complesso di tutti i dati.

7 Sintesi dei risultati

Nella tabella sottostante vengono sintetizzati i principali caratteri descrittivi dei profili analitici caratteristici determinati da ARPA nelle campagne relative ai valori di fondo (tabella 7.1) e per tutti i dati disponibili dal 2004 al 2011 (Tabella 7.2).

7.1 Studio Valori di Fondo 2006 – 2008

Parametro	Popolazione (tipo)	N° dati validi	Outliers (-bassi; +alti)	R ² modello	Percentili			
					2%	50%	90%	98%
Arsenico	LN	269	0	99.96%	0	2	7	17
Nichel	LN	269	0	99.96%	0	4	14	31
Boro	CI ≤ 100 (LN)	172	0	99.90%	9	40	100	175
	CI > 100 (LN)	95	0	99.93%	50	460	1832	4212
Solfati	CI ≤ 100 (RN)	168	5+	99.75%	2	15	54	88
	CI > 100 (RN)	66	4-	99.93%	12	87	306	652
	CI > 10000 (N)	26	0	96.30%	1300*	-	-	2780*

* Valori ottenuti da un fit non ottimale dei dati e pertanto solo indicativi

7.2 Tutti i dati ARPA 2004 - 2011

Parametro	Popolazione (tipo)	N° dati validi	Outliers (-bassi; +alti)	R ² modello	Percentili			
					2%	50%	90%	98%
Arsenico	Falda 0 (LN)	311	0	99.89%	7	14	26	50
	Falda 1 (LN)	863	0	99.94%	4	8	14	27
Nichel	-	1208	0	99.94%	0	3	19	58
Boro	CI ≤ 100 (LN)	172	3+	99.98%	5	38	135	289
	CI > 100 (LN)	95	0	99.96%	17	240	1252	3391
Solfati	CI ≤ 100 (RN)	644	35+	99.62%	0	19	55	86
	CI > 100 (LN)	383	0	99.44%	5	108	715	2234
	CI > 10000 (RN)	92	0	98.07%	713	1494	2127	2562

LN: lognormale; RN: radnormale; N: normale

I dati delle campagne di caratterizzazione e quelli dello studio dei valori di fondo sono coerenti.

8 Conclusioni

L' ARPA FVG propone come criterio per stabilire l'appartenenza ai valori di fondo che le concentrazioni del parametro siano comprese all'interno del corrispondente range delimitato tra i percentili al 2% e 98% di probabilità nei dati di tutte le campagne, per dare la massima robustezza alle stime.

In sostanza l' ARPA FVG suggerisce i seguenti valori di fondo, che vanno ad aggiungersi a quelli già formulati per il ferro ed il manganese (riportati in azzurro).

Parametro	classi	Limiti massimi dei valori di fondo	Unità di misura
Arsenico	Falda 0	50	µg/L
	Falda 1	25	µg/L
Nichel	-	60	µg/L

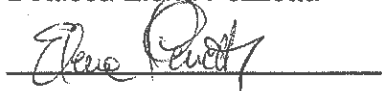
Parametro	Salinità mg/L	Limiti massimi dei valori di fondo	Unità di misura
Boro	Cl > 100	3400	µg/L
Solfati	Cl > 100	2200	mg/L
Ferro	Cl ≤ 100	5000	µg/L
	Cl > 100	20000	µg/L
Manganese	Cl ≤ 100	300	µg/L
	Cl > 100	1000	µg/L

A seguito di confermati superamenti dei valori di fondo e in tutti i casi dubbi, ARPA FVG può riservarsi di chiedere l'esecuzione, ove possibile, delle analisi isotopiche. Sarà l'indagine geochimica isotopica a confermare definitivamente l'origine antropica o meno della specie sottoposta ad indagine.

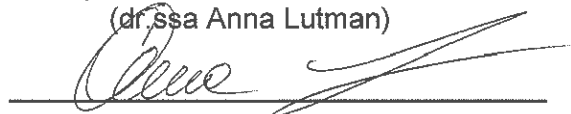
Se dall'analisi dei dati risultasse chiara una contaminazione della falda dovuta alla presenza antropica, saranno attivate le misure di intervento più idonee. Qualora, invece, gli esiti dei monitoraggi isotopici dimostrassero la naturale presenza dell'elemento nell'area di studio, non si riterranno opportuni interventi sulle acque sotterranee. Poiché ARPA FVG non dispone della strumentazione idonea per l'esecuzione delle analisi isotopiche, queste saranno a carico delle ditte.

Per quanto riguarda l'alluminio non avendo potuto definire un valore di fondo, ma avendo tuttavia la necessità di dotarsi di criteri di valutazione in alternativa alla proposizione di un valore limite in deroga, grazie alla conoscenza acquisita nel corso del presente studio, si propone, per ciascun sito ed area, un'attenta valutazione delle singole situazioni in relazione alle variabili individuate, al fine di poter riconoscere, tenendo nel dovuto conto la storia pregressa della singola area e di quelle circostanti, eventuali contributi antropici.

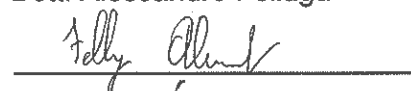
Dott.ssa Elena Pezzetta



Il Responsabile del laboratorio di Udine
(dr.ssa Anna Lutman)



Dott. Alessandro Felluga



Il Direttore del laboratorio Unico Regionale
(dr. Stefano Pison)



Ringraziamenti: Si ringrazia sentitamente l'Università di Trieste, Dipartimento di Geoscienze, in particolare nelle persone di Petrini prof. Riccardo e Zavagno dott. Enrico e tutti i dipendenti ARPA FVG della sede di Udine.

9 Cenni di bibliografia

Beretta G., Pellegrini R. (2003) Linee guida per la determinazione dei valori di fondo naturale nell'ambito della bonifica dei siti contaminati, Milano

Branco A (2007) Mobilità e Fitodisponibilità di Arsenico in Suoli Inquinati Dottorato di ricerca di Agrobiologia ed Agrochimica Università degli Studi di Napoli Federico II Facoltà di Agraria 1-122

Dotsika E, Poutoukis D, Kloppmann W, Guerrot C, Voutsas D, Kouimtzis TH (2010) The use of O, H, B, Sr and S isotopes for tracing the origin of dissolved boron in groundwater in Central Macedonia, Greece. *Applied Geochemistry* (25) 1783–1796

Edmunds WM and Smedley PL (1996) Groundwater geochemistry and health: an overview Geological Society, London, Special Publications v. 113, p. 91-105

Fiorillo G (2007) Adsorbimento competitivo di inositolo esafosfato con arsenito o arseniato su goethite. Tesi di Laurea Specialistica Università degli Studi di Torino, 1-119
http://aperto.unito.it/bitstream/2318/464/1/tesi_laurea_fulltext.pdf

Ford RG., Wilkin RT and Puls RW (2007) Monitored Natural Attenuation of Inorganic Contaminants in Ground Water - Assessment for Non-Radionuclides Including Arsenic, Cadmium, Chromium, Copper, Lead, Nickel, Nitrate, Perchlorate, and Selenium. EPA/600/R-07/140 (2) 1-106

Hamlin SN, Belitz K, Kraja S and Dawson B (2002) Ground-Water Quality in the Santa Ana Watershed, California: Overview and Data Summary, National Water-Quality Assessment Program Resources Investigations Report 02-4243 U.S. GEOLOGICAL SURVEY Sacramento, California 21-24

Hem JD (1989) Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water (3d ed.): U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2254, 263

Izbicki JA, Metzger LF, McPherson KR, Everett RR and Bennett GL (2006) Sources of High-Chloride Water to Wells, Eastern San Joaquin Ground-Water Subbasin, California USGS, 6

Land M, Reichard EG, Crawford SM, Everett RR, Newhouse MW and Williams CF (2004) Ground-water quality of coastal aquifer systems in the west coast basin, Los Angeles County, California, 1999–2002; Report 2004-5067 U.S. Department of the Interior U.S. Geological Survey

Lutman A., Pezzetta E., Sito Inquinato di Interesse Nazionale Laguna di Grado e Marano: Valutazione dell'origine antropica o naturale della presenza di Ferro e Manganese nelle acque sotterranee, ARPA FVG 2007.

McArthur JM, Ravenscroft P, Safiullah S, Thirlwall MF (2001) Arsenic in groundwater: testing pollution mechanisms for sedimentary aquifers in Bangladesh. *Water Resour. Res.* V37 [1] 109-117

Mokrik R, Savitskaja L, Savitski L (2005) Aqueous geochemistry of the Cambrian–Vendian aquifer system in the Tallinn intake, northern Estonia; *GEOLOGIJA*. 2005. Nr. 51, 53-55

Pennisi M (2011) Gli isotopi del boro: principi generali ed applicazioni. Istituto di Geoscienze e Georisorse, CNR, Pisa. XI Corso Idrologia Isotopica: Applicazione delle tecniche isotopiche allo studio, valutazione e protezione delle risorse idriche CNR-Pisa, 18-20 Maggio

Petrini R, Lutman A, Pezzetta E (2009) Applicazioni isotopiche non-convenzionali: prospettive dagli isotopi di cromo e ferro, Seminario del Dipartimento di Chimica e Fisica della Terra, Università di Palermo.

Petrini R (2011) Isotopi dello Sr, Teoria ed Applicazioni. UNITS – DiGeo. XI Corso Idrologia Isotopica: Applicazione delle tecniche isotopiche allo studio, valutazione e protezione delle risorse idriche CNR-Pisa, 18-20 Maggio

Pezzetta E, Lutman A, Martinuzzi I, Viola C, Bernardis G, Fuccaro V (2011) Iron concentrations in selected groundwater samples from the lower Friulian Plain, northeast Italy: importance of salinity. *Environ Earth Sci* 62 [2] 377–391

Pezzetta E, Felluga A, Lutman A, Chiarimenti ed approfondimenti richiesti da ISPRA (parere del 27/10/2008 prot 035474) sul “Sito di Interesse Nazionale Laguna di Grado e Marano: determinazione dei valori di fondo di ferro e manganese nelle acque sotterranee – Relazione integrativa del 2008”, ARPA FVG 2009.

Pezzetta E., Felluga A., Lutman A., Sito Inquinato di Interesse Nazionale Laguna di Grado e Marano: determinazione dei valori di fondo di ferro e manganese nelle acque sotterranee - Relazione integrativa 2008, ARPA FVG 2008

Ravenscroft P, Brammer H, Richards K (2009) Arsenic pollution. A global synthesis. RGS-IBG Book Series. Wiley Blackwell, 588

Smedley PL (2006) Sources and distribution of arsenic in groundwater and aquifer. In Arsenic a world problem - Proceeding seminar Utrecht 2006. Appelo Netherlands National Committee of the IAH 4-32

Smedley PL and Kinniburgh DG (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* V17: 517-568.

Vázquez-Suñé E (2003) Urban Groundwater Barcelona city case study, Doctoral Thesis, Universitat Politècnica de Catalunya, 62

Weast RC, Astle MJ, Beyer WH, eds. (1985) CRC handbook of chemistry and physics

Zavagno E, Zini L, Pezzetta E and Cucchi F, “Interazione tra acque marine e acque di falda nella Bassa Pianura Friulana”. UNITS – DISGAM. Tesi di Dottorato in Scienze Ambientali:– tuttora in fase di stesura.