



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

Dipartimento Provinciale di Udine

*Servizio Tematico Analitico*

Via Colugna 42 - 33100 Udine

tel. 0432 - 493711- 493764 - fax 0432 - 493778 - 546776

# 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

Settembre 2007

---

## SOMMARIO

### Obiettivo dello studio

<b>1</b>	<b>Introduzione.....</b>	<b>3</b>
1.1	Un problema comune .....	3
1.2	Cenni storici .....	4
1.3	Cenni di geomorfologia, litologia e stratigrafia .....	7
1.4	Inquadramento idrogeologico .....	15
1.4.1	Parametri idrogeologici locali: destra e sinistra fiume Corno.....	15
1.4.2	Direzione della falda.....	16
1.4.3	Idrovore e canali navigabili .....	20
1.5	Inquadramento meteorologico .....	22
<b>2</b>	<b>Materiali e Metodi .....</b>	<b>23</b>
2.1	Determinazioni analitiche nelle acque .....	23
2.1.1	Ferro.....	24
2.1.2	Manganese ed altri metalli nelle acque .....	24
2.1.3	Determinazione di Fe(II), Fe(III) e Mn nelle acque tramite HPLC: speciazione ...	24
2.1.4	Determinazione dei metalli nei solidi sospesi .....	24
2.2	Test di cessione.....	25
2.2.1	Test di cessione 1 .....	25
2.2.2	Test di cessione 2 .....	26
2.3	Campagne di indagine.....	27
2.3.1	Individuazione dei piezometri da monitorare .....	27
2.3.2	Integrazione dei punti ed individuazione dei "bianchi" .....	27
<b>3</b>	<b>Risultati.....</b>	<b>29</b>
3.1	Assenza piezometri esterni al sito .....	29
3.2	Suoli interni ed esterni al sito.....	31
3.2.1	Suoli superficiali .....	31
3.2.2	Suoli profondi .....	33
3.3	Non correlazione con attività pregresse .....	34
3.3.1	Caratterizzazione delle acque del fiume Corno .....	36
3.4	Risultati campagne monitoraggio .....	37
3.4.1	Torviscosa e San Giorgio di Nogaro .....	37
3.4.2	Distribuzione statistica dei risultati .....	39
3.4.3	Distribuzione temporale dei risultati .....	43
3.5	Effetti della salinità.....	49
3.5.1	Test di cessione 1 .....	50
3.6	Effetti del potenziale redox e della concentrazione degli ioni H <sup>+</sup> (pH).....	53
3.6.1	Test di cessione 2 .....	56
3.6.2	Manganese: cessione in soluzione salina .....	58
3.6.3	Ferro: cessione in soluzione salina.....	59
3.7	Effetto laguna.....	62
3.8	Approfondimenti: sostanza organica .....	69
3.9	Outliers .....	70
<b>4</b>	<b>Conclusioni .....</b>	<b>71</b>
<b>5</b>	<b>Bibliografia.....</b>	<b>73</b>

## Obiettivi dello studio

Lo scopo del presente elaborato è determinare se le concentrazioni di ferro e manganese riscontrate nel Sito di Interesse Nazionale della Laguna di Grado e Marano (Figura 1) siano da attribuirsi ad una condizione naturale o siano dovute all'attività antropica presente nell'area oggetto di studio.

Saranno di conseguenza indagate:

- la natura dei terreni e delle acque nel sito e fuori dai suoi confini, con particolare attenzione ad eventuali elementi peculiari presenti nel territorio in oggetto;
- le relazioni tra le attività antropiche attuali e pregresse o contaminazioni conclamate e la presenza di tali elementi nelle acque sotterranee;
- l'influenza della laguna e dell'idrologia superficiale nel contenuto di tali metalli (prelievi effettuati nel fiume Corno ed in laguna e valutazione dei fattori chimici e chimico-fisici).
- la relazione esistente tra ferro e manganese nei terreni e conseguentemente nelle acque, esaminando le dipendenze reciproche (campagna di indagine);
- le condizioni chimico fisiche che possono influenzare o favorire il rilascio di tali elementi dal terreno alle acque (test cessione).



*Figura 1 Area del SIN*

# 1 INTRODUZIONE

## 1.1 UN PROBLEMA COMUNE

Una panoramica a livello europeo ci mostra che, tra le non conformità individuate nelle acque europee su 13 paesi monitorati<sup>1</sup> nel triennio 1993-1995, le più diffuse sono legate alle concentrazioni di ferro e manganese (specialmente in Irlanda, Italia, Francia, Grecia e Regno Unito). Nei successivi tre anni la situazione non subisce sostanziali modifiche; in cima alla lista dei parametri che causano superamenti dei limiti previsti dalla normativa per le acque potabili rimangono Fe ed Mn (*HULSMANN et al., 2002, SALMINEN et al., 2005*). Dai dati disponibili si individuano diversi casi in cui le concentrazioni di questi due elementi raggiungono e superano 1 mg/L, arrivando anche a 15 mg/L nel caso del ferro (Irlanda) e 7 mg/L per il manganese (Finlandia) (*HULSMANN et al., 2002*). Inoltre in gran parte dei paesi dell'est europeo, in particolare in falde ospitate in depositi di origine fluvioglaciale ed in presenza di torba, si verificano spesso elevate concentrazioni di Fe e Mn (*KHOSLA P, 2002, CZABAN et al., 2004, SALMINEN et al., 2005, STEMBAL et al., 2005, NORRSTRÔM et al., 1995*). Se si estende l'analisi bibliografica ad Ungheria e Slovacchia il panorama non cambia: gli unici parametri che non rispettano i limiti sono il ferro ed il manganese, con valori che superano 1 mg/l e 0.5 mg/L rispettivamente (*THYSSEN et al., 2003*). Fonti varie confermano che anche in Estonia, Lettonia e Lituania, il principale problema per le acque potabili è legato alla presenza di ferro in quantità elevate, che possono superare ampiamente 1 mg/L (*RATNIECE D., 2003, VERESSININA et. al., 2000, THYSSEN et al., 2003*).

Dal confronto tra il contenuto di ferro nei suoli e nelle acque non emerge una diretta corrispondenza in quanto terreni pur ricchi di ferro non corrispondono elevate concentrazioni nelle acque a causa del pH basico principalmente regolato dalla presenza di carbonati, dalla scarsa sostanza organica o da litologie particolari (*SALMINEN et al., 2005*).

In base ai dati bibliografici raccolti sono state redatte due mappe di sintesi, al fine di evidenziare la diffusione del problema legato al ferro e manganese nelle acque. Tali mappe sono indicative in quanto riuniscono dati eterogenei provenienti da fonti diverse (Figura 2).

In Italia, dall'analisi dei rapporti sullo stato dell'ambiente forniti dalle regioni Veneto, Lombardia e Piemonte, si evidenzia che i valori anomali riscontrati per i parametri ferro e manganese sono di origine naturale, pertanto la classificazione delle acque non tiene conto dei loro superamenti (*ARPAV, ARPAL, ARPAP, 2006*).

---

<sup>1</sup> Belgio, Danimarca, Germania, Grecia, Spagna, Francia, Irlanda, Italia, Lussemburgo, Olanda, Austria, Finlandia, Regno Unito.

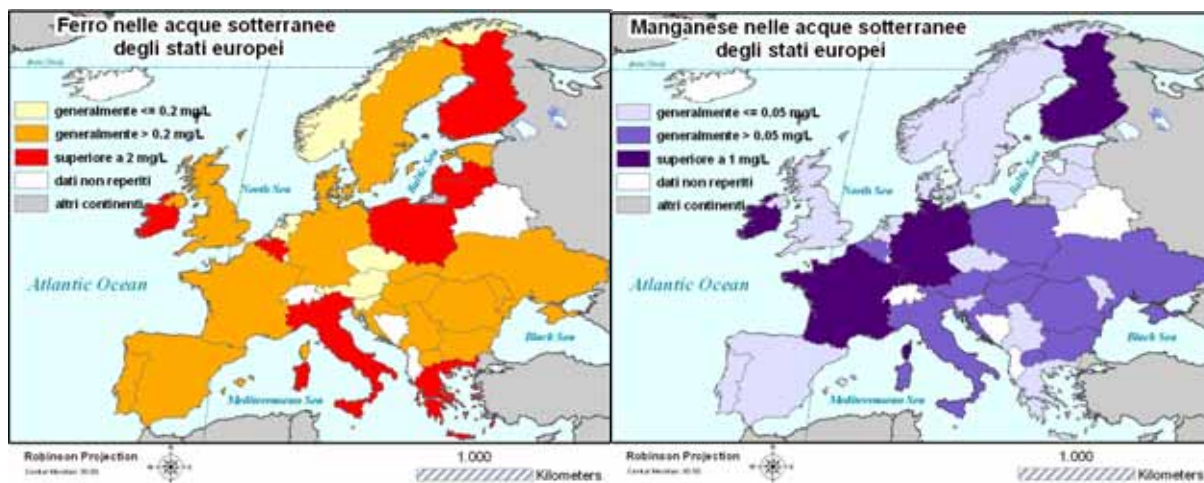


Figura 2 Indicazioni di sintesi sulle concentrazioni di Fe e Mn in Europa

## 1.2 CENNI STORICI

Il D.M. 24 febbraio 2003 definisce la perimetrazione del Sito di Interesse Nazionale della laguna di Grado e Marano, così come riportata in Figura 3. L'area ha un'estensione di 10695 ha di cui 6940 in area lagunare e 3755 in terraferma; questi ultimi interessano i comuni di Carlino, Cervignano del Friuli, Marano Lagunare, S. Giorgio di Nogaro, Terzo d'Aquileia e Torviscosa (FRAGASSO et al., 2006).

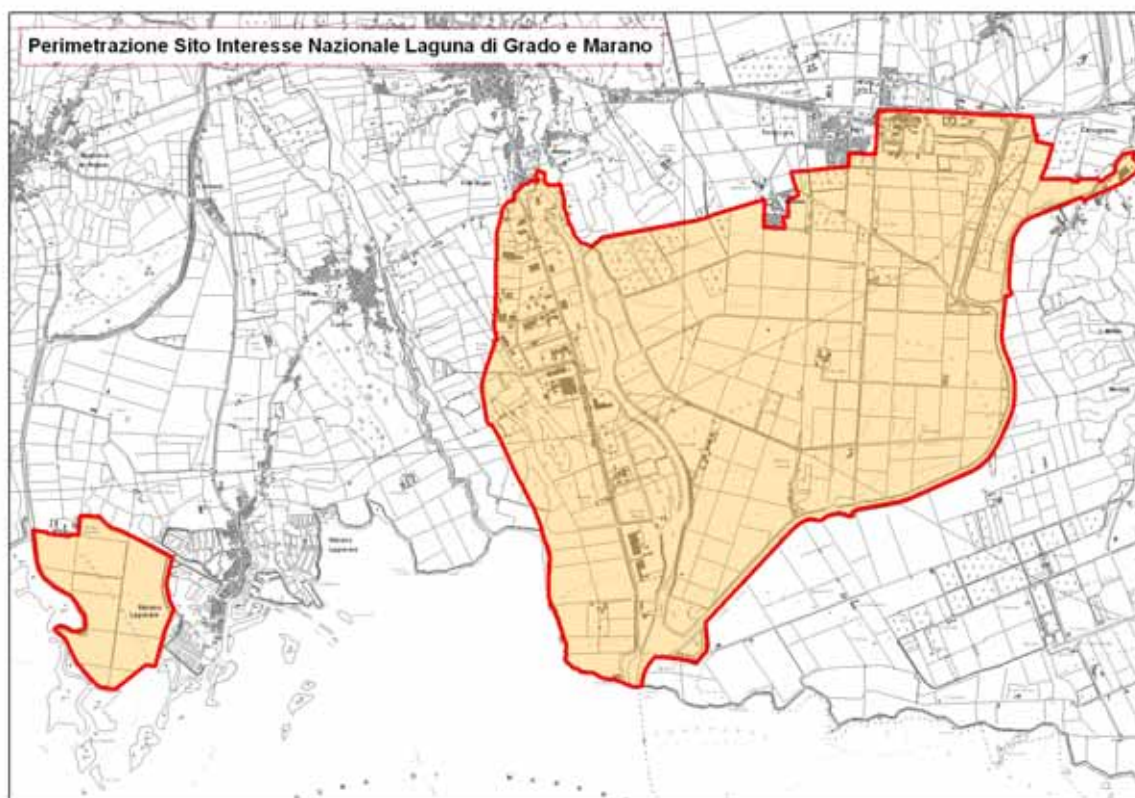


Figura 3 Confini SIN.

L'area in oggetto è stata interessata da bonifica idraulica, attività che si è svolta principalmente tra gli anni 1920 e 1960. Uno degli obiettivi era l'estensione delle aree coltivate e fu perseguito anche attraverso il Testo Unico delle leggi sulle bonifiche delle paludi e dei terreni paludosi (D.R. 30 dicembre 1923, n. 3256) e la legge Serpieri (18 maggio 1924, n. 753), con diversi corollari, decreti e provvedimenti, che permisero una serie di trasformazioni delle condizioni fisiche della Bassa Friulana.

In un ambiente fino ad allora legato a tecniche per lo più manuali, l'azione promozionale a favore di un'agricoltura moderna, iniziata con la cosiddetta «battaglia del grano» (1925), introdusse le motoaratri, le macchine seminatrici, mietitrici, concimi chimici e l'uso di sementi ibride.

Negli anni '30 la zona in oggetto subì un'altra consistente trasformazione, perché, per la prima volta, diventò sede di una moderna attività industriale. La presenza di aree umide rendeva il territorio particolarmente fertile alla coltivazione della canna gentile (arundo donax), adatta all'estrazione della cellulosa; questo fu all'origine del progetto della Snia Viscosa di costruire in questa zona un vasto complesso agro-industriale destinato alla produzione della cellulosa e delle fibre sintetiche, che diede poi il nome al comune stesso di Torviscosa (PIANI et al., 2005).

Attualmente il territorio comprende alcuni rilevanti insediamenti industriali quali lo stabilimento Caffaro, di cui sopra, a Torviscosa, e la zona industriale Aussa-Corno (AAVV, 2004).

Per quanto riguarda le attività che possono avere una relazione con la presenza di ferro e manganese nelle acque sotterranee, dai dati storici non è nota la presenza di aziende metallurgiche o siderurgiche nella zona di Marano Lagunare e Torviscosa (dove tuttavia sono presenti ceneri di pirite), mentre attività legate alla produzione di acciaio ed alla lavorazione di ferro e rottami portuali si sono insediate nel tempo nella zona di San Giorgio di Nogaro. Già negli anni '70 si sviluppano le prime industrie siderurgiche, come le Acciaierie di Porto Nogaro e San Giorgio Eurofer, e metallurgiche, Omac e Piovesan. Negli anni 80 si aggiungono le aziende San Gabriele (ARMCO Indumental) ed Acciaierie Ferriere Beltrame, insieme alle società metallurgiche VTV e CTSI. Il maggiore sviluppo in questo settore si raggiunge negli anni '90 nel corso dei quali si insediano il maggior numero di aziende legate alla produzione e lavorazione dei metalli: Soflap, Trametal, Marcegaglia, PMT, Pometon, Palini e Bertoli, Aussafer 2.

In Figura 4 si riportano le aziende di San Giorgio di Nogaro che possono avere avuto in diversi anni relazione con attività siderurgica o metallurgica, anche se tali attività possono ad oggi non essere più produttive (FRAGASSO et al., 2006). Nella seguente tabella si elencano aziende oggi attive.

*Tabella 1 Aziende attive con potenziali impatti*

Dagli anni '80	Dagli anni '90	Dagli anni 2000
Acciaierie Ferriere Beltrame	Aussafer 2	Aussa Lamier
Piovesan	Marcegaglia	Armando Cimolai
VTV	Palini e Bertoli	Metal Service
	PMT	Siderurgica
	Trametal	

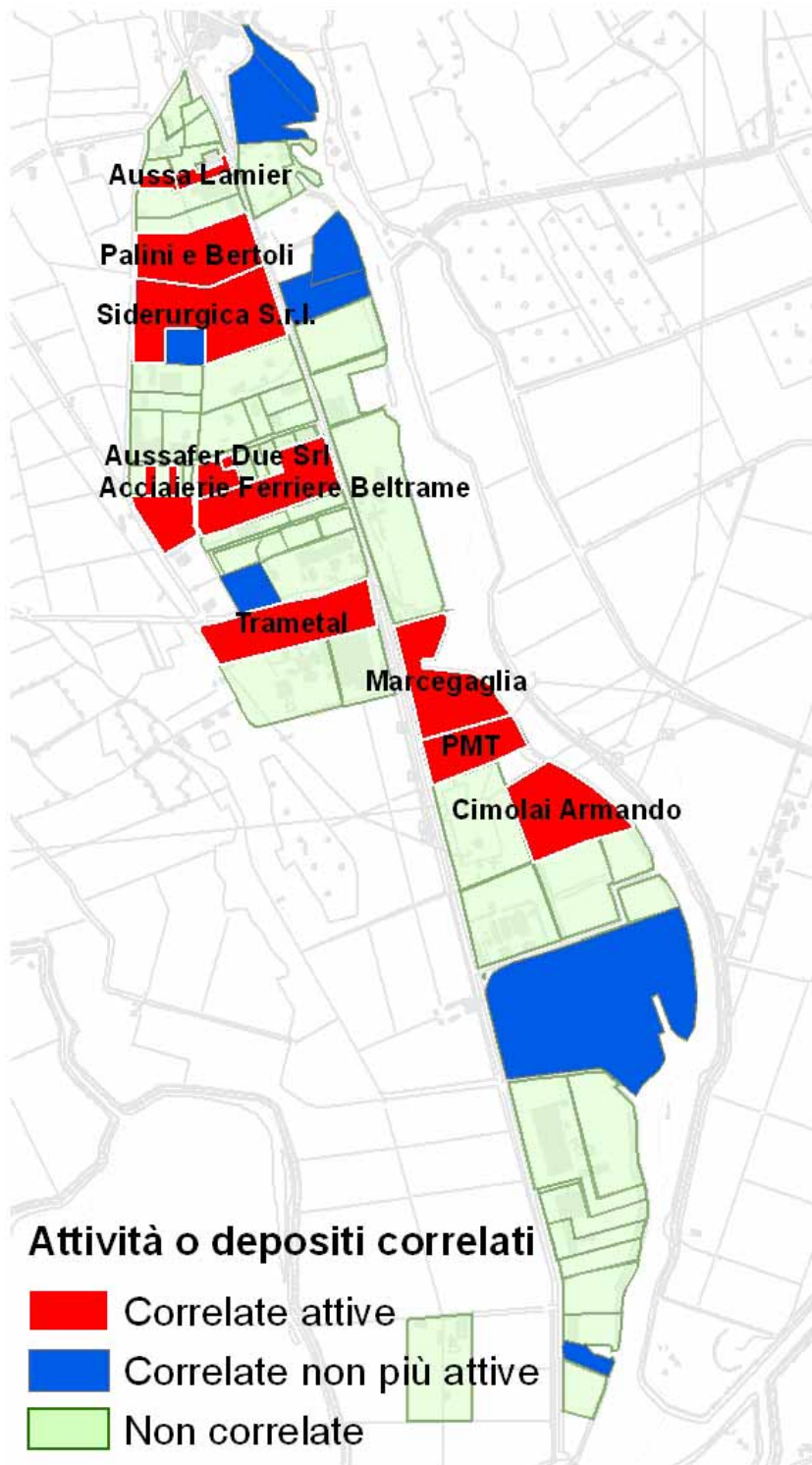


Figura 4 Attività o depositi con potenziali impatti storici e/o attuali sulla presenza di Fe e Mn

### 1.3 CENNI DI GEOMORFOLOGIA, LITOLOGIA E STRATIGRAFIA

Dal punto di vista geomorfologico l'area si situa nella parte meridionale della pianura alluvionale, a sud della linea delle risorgive, che segna il limite superiore della Bassa Pianura Friulana. Il territorio è pianeggiante, con debole pendenza compresa tra 1 e 1,5 ‰ ed è stato interessato da opere di bonifica idraulica e risistemazione fondiaria (FRAGASSO et al., 2006). Nella bassa pianura si alternano aree rilevate o depresse con forme concave o convesse. Le prime rappresentano le forme erosive legate alle attività di antichi corsi d'acqua, le seconde, di origine sedimentaria, si trovano prevalentemente verso nord e la loro granulometria è grossolana. Le aree a quote inferiori al livello del mare sono legate a fenomeni naturali di subsidenza e diagenesi ed a meccanismi di compattazione differenziale dei terreni (AAVV, 2004).

La bassa pianura trae origine dall'alternarsi dei sistemi fluviali quaternari (circa 1,8 milioni anni) di origine glaciale con ambienti a deposizione palustre in condizioni di trasgressione marina. La potente coltre di depositi che ne deriva è caratterizzata da variazioni granulometriche, anche brusche, che dall'alta pianura verso sud lasciano il posto a forme a bassa energia, raggruppabili nei seguenti domini: sabbie, argille e torbe (Figura 5).

Le formazioni sono prevalentemente di natura calcarea, calcareo dolomitica ed arenaceo marnosa, inoltre sono presenti tracce di paleoalvei legati ai processi fluvio-glaciali (MOSETTI F., 1983).

Si riportano una sezione stratigrafica ed uno schema dell'acquifero (Figura 6) (FRAGASSO et al., 2006).



## Legenda

Carta geologica

Altro non specificato

- Masse rocciose calcaree e calcareo-dolomitiche dotate di medio-alta resistenza meccanica
- Masse rocciose calcaree e calcareo-marnose massicce dotate di bassa resistenza meccanica
- Conglomerati intravallivi, a vario grado di cementazione, spesso scarsamente cementati
- Conglomerati ad elementi calcarei e dolomitici in matrice calcareo-marnosa o marnoso sabbioso, con o senza elementi calcarei e dolomitici, in matrice calcareo-marnosa o marnoso sabbioso
- Sedimenti ghiaioso ciottolosi mal graduati con scarso limo o ben graduati con scarso limo
- Sedimenti ghiaiosi ben graduati con inclusi clasti grossolani e blocchi, con buon legante argilloso. Sedimenti ghiaiosi ben graduati con eccesso di limo
- Sedimenti ghiaiosi variamente graduati con sabbia e localmente ciottoli grossolani e blocchi
- Sedimenti ghiaiosi ben graduati con sabbia, sedimenti ghiaiosi ben graduati con eccesso di limo, sedimenti ghiaiosi mal graduati con scarso limo
- Localmente sedimenti ghiaiosi ben graduati con scarso limo. Prevalentemente sedimenti ghiaiosi ben graduati con buon legante limoso-argilloso
- Sedimenti ghiaiosi ben graduati con variabili quantità di limo, includenti orizzonti più o meno tenacemente cementati, di potenza anche rilevante (litometrica)
- Sedimenti ghiaiosi ben graduati con eccesso di limo o con buon legante limoso, argilloso, mediamente compressibili. Sedimenti sabbiosi ben graduati con scarso limo
- Sedimenti ghiaiosi mal graduati con blocchi, con eccesso di limo. Sedimenti sabbiosi ben graduati con eccesso di limo
- Masse rocciose calcaree e dolomitiche stratificate con periodo plioquaternario, generalmente omogenee e scarsamente degradabili
- Sedimenti ghiaiosi localmente mal graduati con scarso limo, sedimenti ghiaiosi ben graduati con scarso limo, sedimenti sabbiosi ben graduati con scarso limo
- Sedimenti ghiaiosi ben graduati con abbondante limo o con buon legante limoso, argilloso. Sedimenti sabbiosi ben graduati localmente con scarso limo, più spesso con abbondante limo
- Sedimenti ghiaiosi graduati con buon legante limoso-argilloso. Sedimenti ghiaiosi uniformi con eccesso di limo. Localmente sedimenti sabbiosi ben graduati con abbondante limo in lenti
- Sedimenti ghiaiosi ben graduati con scarso limo includenti scarsi ciottoli
- Sedimenti sabbiosi scarsamente graduati a granulometria medio fine
- Sedimenti sabbiosi ben graduati con eccesso di limo. Sedimenti sabbiosi mal graduati con eccesso di limo. Sedimenti sabbioso-limosi a bassa compressibilità
- Sedimenti sabbiosi mal graduati con eccesso di limo. Sedimenti limosi a bassa o media compressibilità. Localmente sedimenti limosi ed argillosi con blocchi
- Sedimenti sabbioso-ghiaiosi mal graduati con eccesso di limo. Sedimenti sabbiosi ben graduati con eccesso di limo. Sedimenti limoso-argillosi a bassa o media compressibilità
- Sedimenti limoso-argillosi a bassa compressibilità. Sedimenti sabbioso-limosi mal graduati con eccesso di limo
- Sedimenti limosi ed argillosi a bassa compressibilità o più frequentemente, a media compressibilità
- Masse rocciose in facies di breccia dolomitica e di dolomia canaiata, stratificate con periodo plioquaternario, omogenee, piuttosto degradabili e fragili
- Sedimenti limosi ed argillosi ad alta compressibilità, talora organici ad alta compressibilità
- Masse rocciose arenacee e siltose laminare, nettamente stratificate con periodo centometrico, generalmente omogenee e molto degradabili
- Masse rocciose in facies calcarea o calcareo-arenacea, prevalentemente ben stratificate, costituite da livelli a resistenza meccanica medio elevata alternati a interstrati marnoso argillosi
- Masse rocciose in facies flyshoidale: alternanza di marni ed arenarie gradate in strati da pliocenometrico a plioquaternario con strutture fogliettate nei livelli marnosi. Localmente conglomerati polig. e calcareniti
- Masse rocciose in facies gessosa. Include gessi saccaroidi, gessi laminati, marni gessose. Struttura raramente in facies massiccia, normalmente in facies stratificata, caotica o laminata

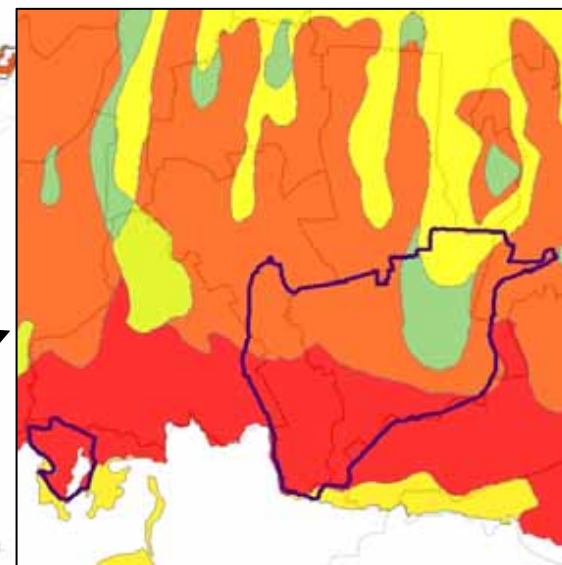
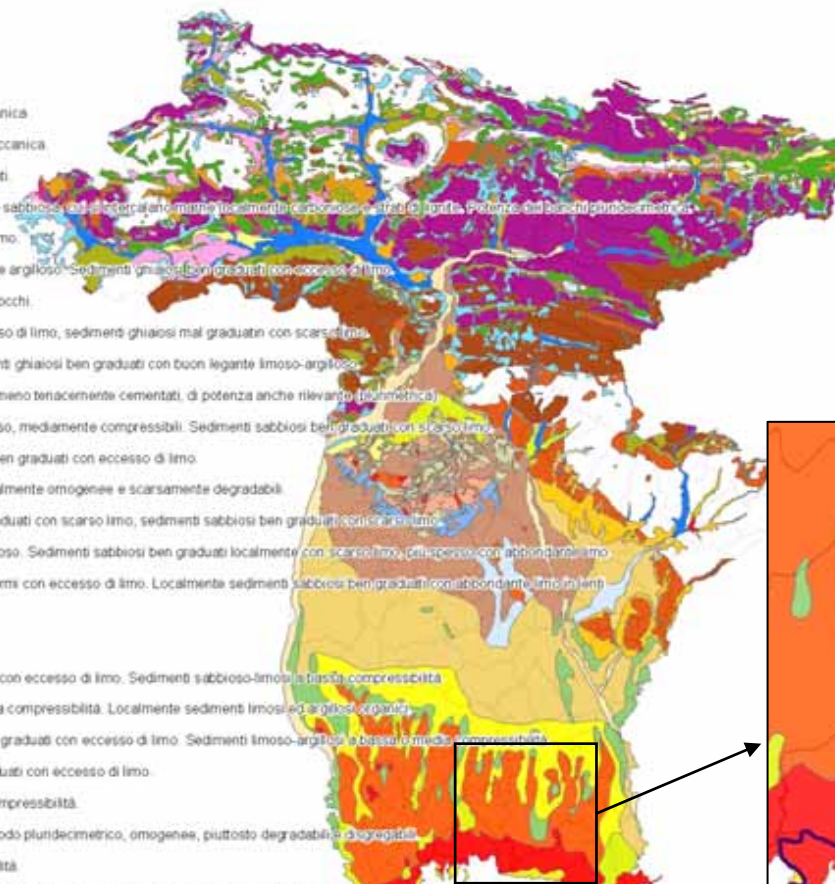


Figura 5 Carta geologica modificata da carta regionale

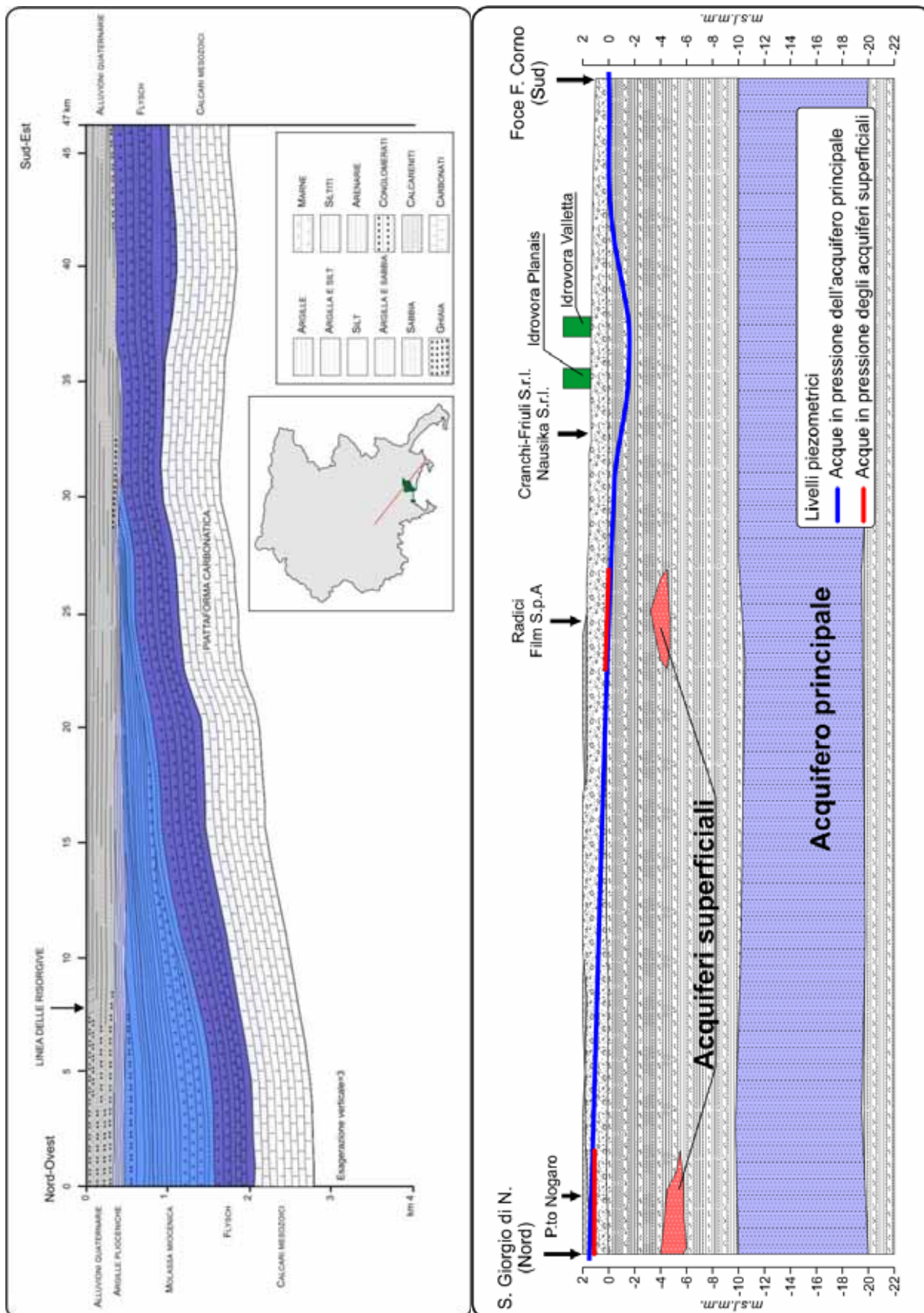


Figura 6: Sezione stratigrafica (DIC OGS, 2002) e schema esemplificativo dell'acquifero

Nello specifico della zona oggetto di studio, sono stati riportati degli schemi riassuntivi tratti dalle stratigrafie disponibili per i piezometri sotto riportati, distinti in transetti (Figura 7÷11). Con le limitazioni legate alla non sempre esplicitata riferibilità al livello del medio mare, le stratigrafie confermano la prevalenza di argille, argille-limose e limi-argillosi spesso con presenza di torba. Si può inoltre osservare uno strato sabbioso a partire dagli 8-10 m di profondità ospitante la falda oggetto di studio e presente in tutti i piezometri, mentre tra i 2 e i 7 m circa si trova, localmente, una falda superficiale non continua.

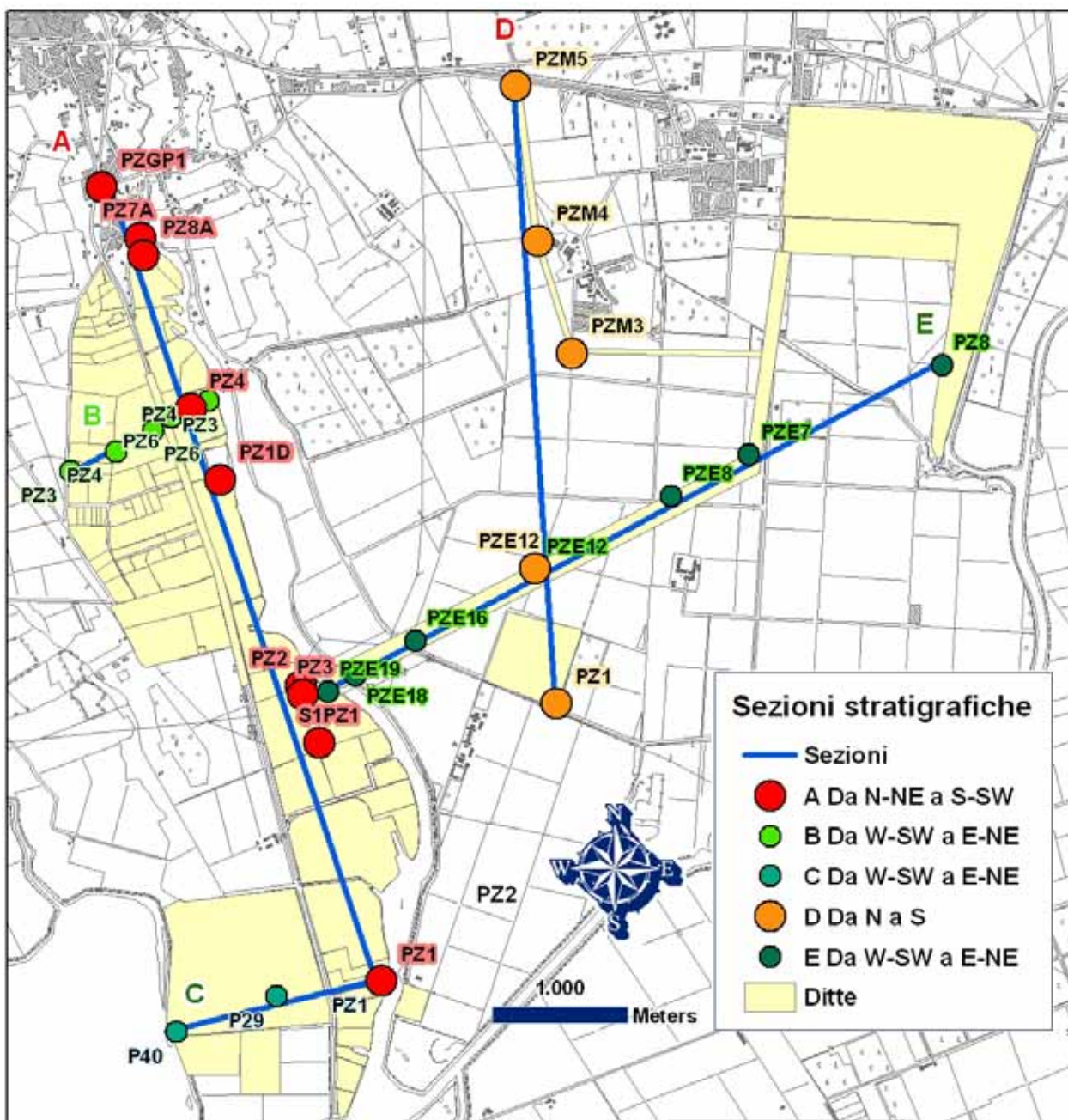


Figura 7 Sezioni stratigrafiche



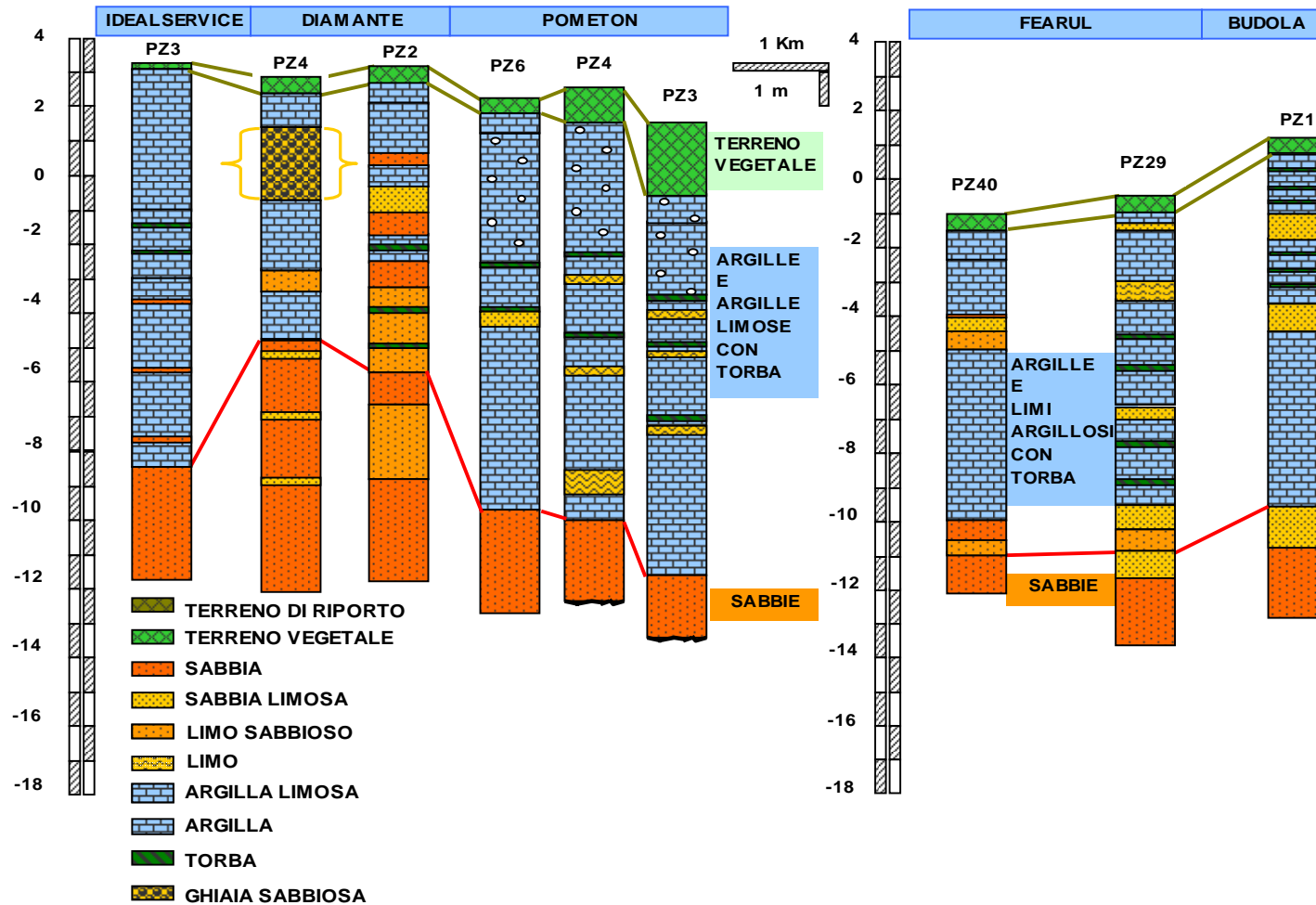


Figura 9 Schema sintetico sezioni B e C

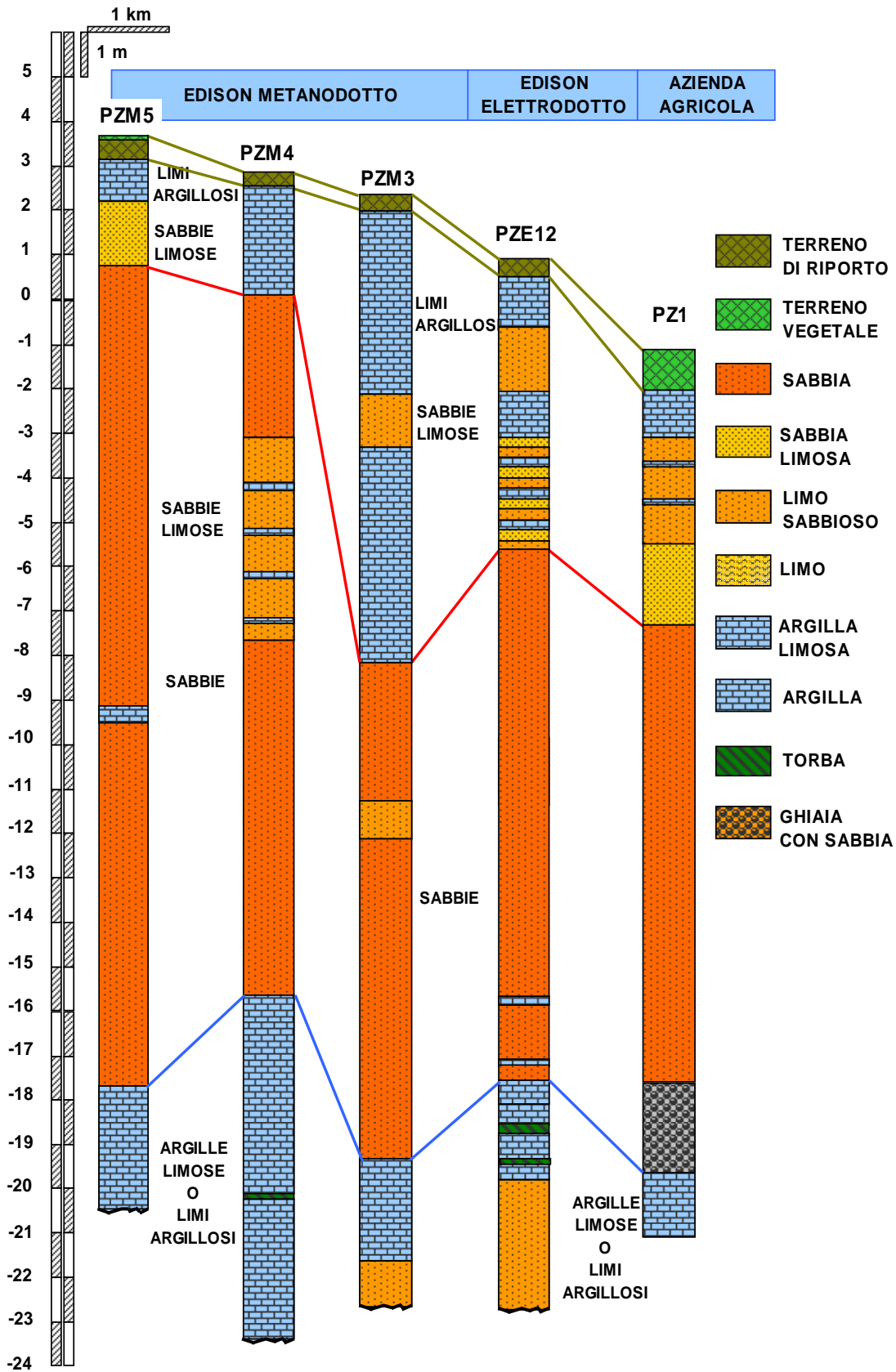


Figura 10 Schema sintetico sezione D

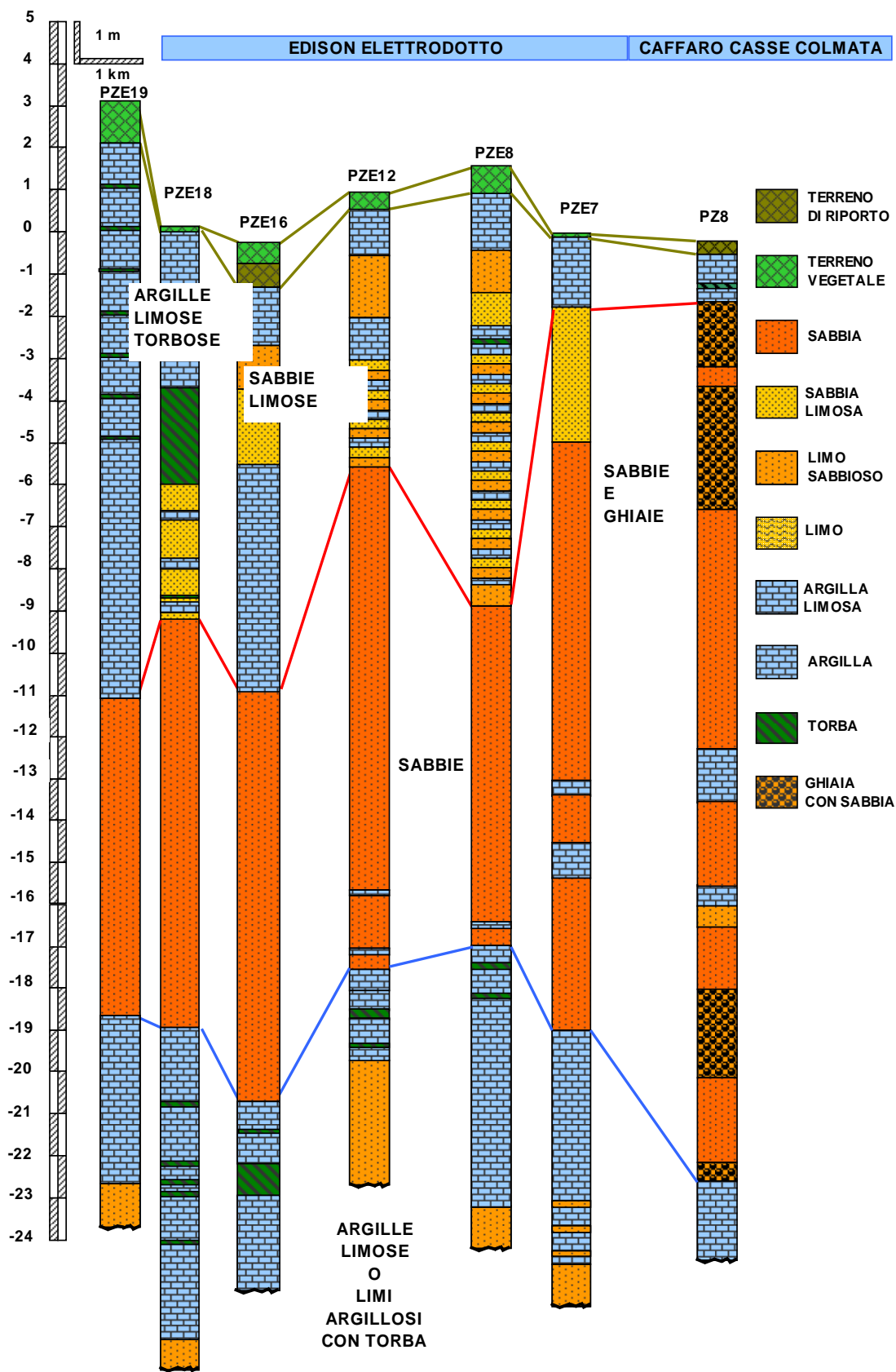


Figura 11 Schema sintetico sezione E

## 1.4 INQUADRAMENTO IDROGEOLOGICO

La bassa pianura è caratterizzata da un progressivo aumento degli orizzonti granulometricamente più fini e caratterizzati da una minore conducibilità idraulica. Le falde ospitate sono alimentate da nord dall'acquifero freatico dell'Alta Pianura. STEFANINI E CUCCHI (1977) individuano per la Bassa Pianura almeno 8 acquiferi profondi.

Tabella 2 Schema generale acquiferi bassa pianura friulana

SISTEMA FALDA	PROFONDITÀ m.l.m.m.	DESCRIZIONE	ORIZZONTI	POTENZA
A	-20,-80 m	più livelli acquiferi (A1, A2, A3)	ghiaioso sabbiosi	Massima 10 m
B	-80,-110 m	due livelli acquiferi abbastanza continua	sabbiosi	Media 8 m
C	-120,-140 m	discontinua	sabbiosi	5 m
D	-160,-170 m	continua	ghiaie	Variabile 4-12 m
E	-190,-200 m	articolazione falda D	ghiaie	
F	-240,-260 m		variabile	
G	-280, -300 m			

I primi 20 m della successione stratigrafica ospitano una falda freatica o semiartesiana che presenta una soggiacenza tra 0.5 e 2 m e localmente si estende fino a 20-30 m di profondità. In dettaglio la localizzazione della falda si comprende osservando gli strati sabbiosi negli schemi stratigrafici sopraesposti.

### 1.4.1 Parametri idrogeologici locali: destra e sinistra fiume Corno

In destra fiume Corno, per la definizione della conducibilità idraulica dei litotipi presenti nella zona di San Giorgio di Nogaro, al di sotto dello strato costituito da terreno vegetale o di riporto, si possono considerare, per la copertura superficiale, dei valori di permeabilità (K) intorno ai  $10^{-8} \text{ ms}^{-1}$ , caratteristici di terreni argillosi e argilloso limosi con contenuti variabili di torba che raggiungono profondità variabili entro i primi 8-12 m. Localmente sono presenti degli strati intermedi di sabbie ( $10^{-3} \text{ ms}^{-1}$ ) o sabbie limose ( $10^{-5} \text{ ms}^{-1}$ ) con potenza di 0,5-1,5 m che ospitano una falda superficiale. A partire da 8-10 m, fino a 20-22 m di profondità, si riscontrano tipologie prevalentemente sabbiose con valori di permeabilità nell'ordine di  $10^{-3} \text{ ms}^{-1}$ . Più in profondità si segnalano ancora dei livelli limoso-argillosi che separano il primo dal secondo acquifero. Per quanto concerne la trasmissività (T) dell'acquifero, considerando uno spessore di sabbie intorno ai 7 m, sarà di  $9 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (C.R.S. HYDROTECH, 2005).

Per definire la conducibilità idraulica dei litotipi presenti nella zona di Torviscosa (sinistra fiume Corno), si possono considerare valori di conducibilità, per la copertura superficiale, che oscillano tra  $10^{-8}$  e  $10^{-10} \text{ ms}^{-1}$  e sono caratteristici di terreni limoso argillosi, mentre per i terreni sottostanti, che costituiscono la Lente di Torviscosa, si riscontrano tipologie prevalentemente ghiaiose fino ai 5 m di profondità, con conducibilità media di  $10^{-3} \text{ ms}^{-1}$  e terreni sabbiosi fino a 20 m di profondità, con valori medi di  $6 \cdot 10^{-5}$



$\text{ms}^{-1}$ . Scendendo ancora si segnalano dei livelli limoso argillosi che separano il primo dal secondo acquifero grazie alla ridotta conducibilità:  $7 \cdot 10^{-8} \text{ ms}^{-1}$ . La trasmissività dell'acquifero considerando uno spessore di ghiaie di 4 m sarà di  $4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  ed uno spessore di sabbie di 15 m sarà di  $9 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (NESPOLI M., 2004).

#### **1.4.2 Direzione della falda**

La direzione della falda oggetto di studio, nell'area del SIN, è di difficile determinazione non essendo disponibile una cartografia ufficiale specifica. Pur assumendo una direttrice generale N-S, la falda superficiale può muoversi in direzioni diverse, talvolta anche opposte, a seconda delle condizioni locali quali la variabilità dei terreni, la presenza di paleoalvei e l'effetto della laguna.

Pertanto si considerano i dati disponibili raccolti nelle campagne volte alla caratterizzazione dei siti dell'area, i quali, pur riferendosi con ragionevole certezza alla falda di interesse, danno indicazioni parziali, mancando, tra i siti, una quota di riferimento assoluto comune. Con le limitazioni sopraesposte è stata redatta una carta riportando le direzioni rilevate dai proponenti nei singoli siti ed accostandole tra loro. Questa, pur essendo approssimativa in quanto raccoglie ed accosta dati piezometrici misurati in periodi diversi, permette di individuare un quadro generale delle direzioni della falda (Figura 12). La mappa elaborata riguarda la falda che si colloca tra 8-10 m e 20 m circa di profondità. Si omettono i dati relativi alla falda più superficiale, non ritenuta significativa in quanto discontinua, e di alcuni siti di estensione particolarmente ridotta.

Il quadro delineato permette di distinguere per andamenti e situazione la parte Nord e la parte Sud di San Giorgio di Nogaro (Figura 13, Figura 14). Nella prima si può includere anche la zona di Torviscosa ed un buon accordo tra le diverse indicazioni fornite dai proponenti ci permette di individuare una direzione della falda mediamente NNW-SSE (cfr. AAVV SGI, 2004, pag 122). Solo alcuni siti, di dimensioni ridotte, indicano una direzione tendente a E-W o a N-S, attribuibile alla particolare disposizione dei piezometri, che non permette di monitorare con pari dettaglio le tre direzioni spaziali.

Nel settore Sud, la definizione di una direttrice principale risulta difficoltosa per i pochi dati disponibili e perchè le maree ed i cicli di magra del fiume Corno influenzano maggiormente la direzione della falda. In parte si evidenzia una direzione N-S che scendendo verso la laguna diventa W-E. Fanno eccezione le aree Ex Cogolo ed Altan, all'interno delle quali i dati presentati sembrano indicare una direzione E-W.

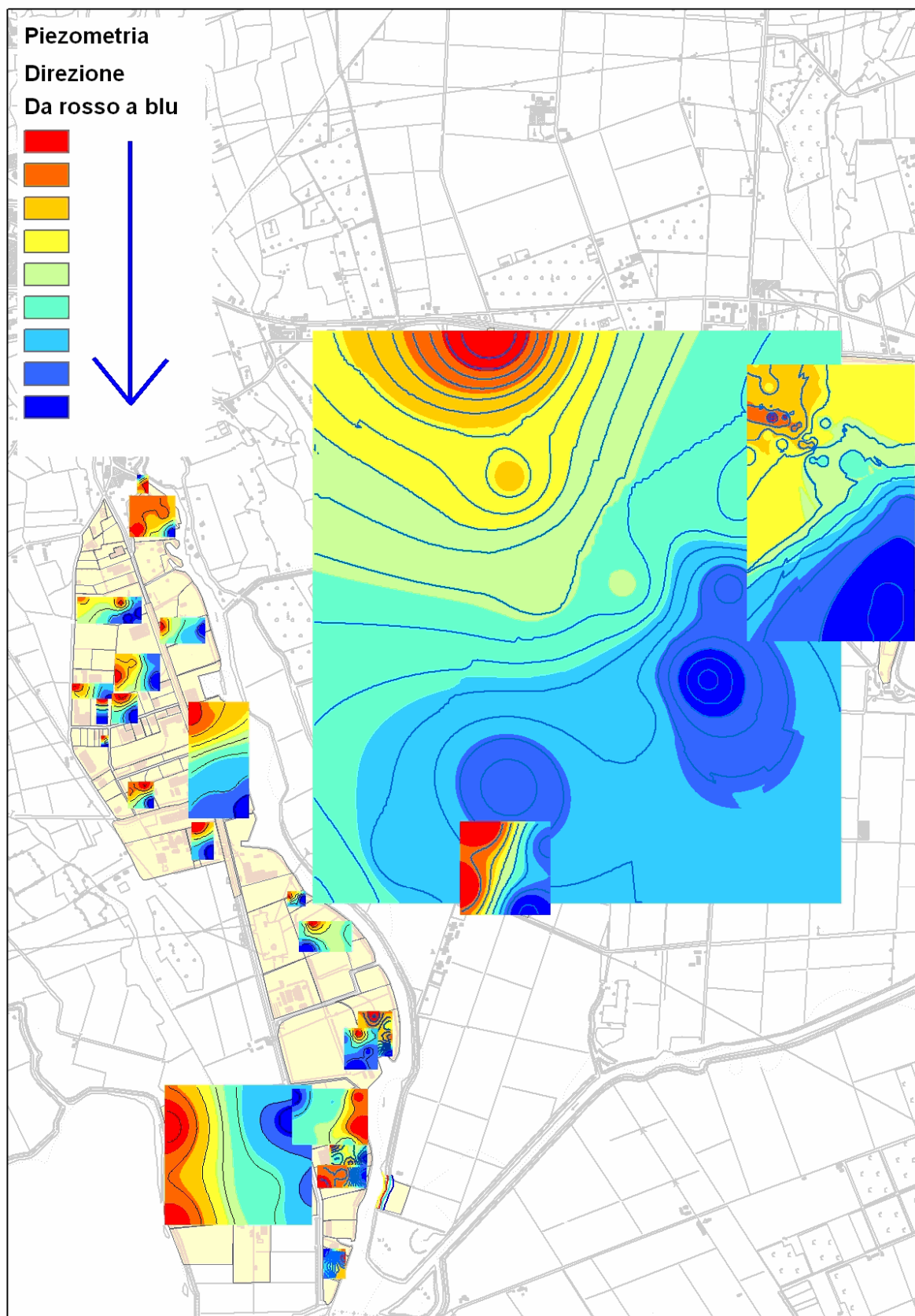


Figura 12 Direzione della falda

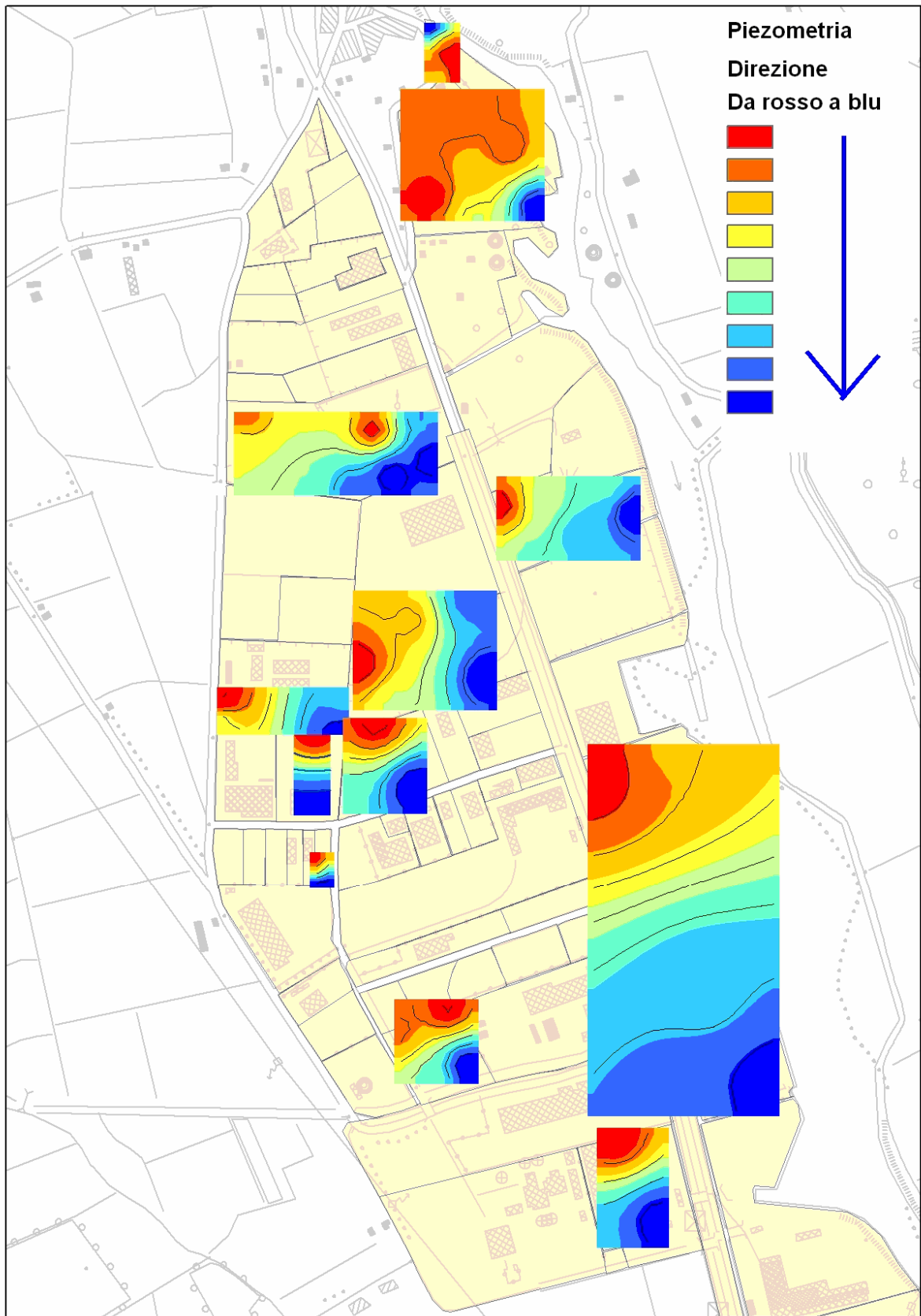


Figura 13 Direzione della falda settore Nord

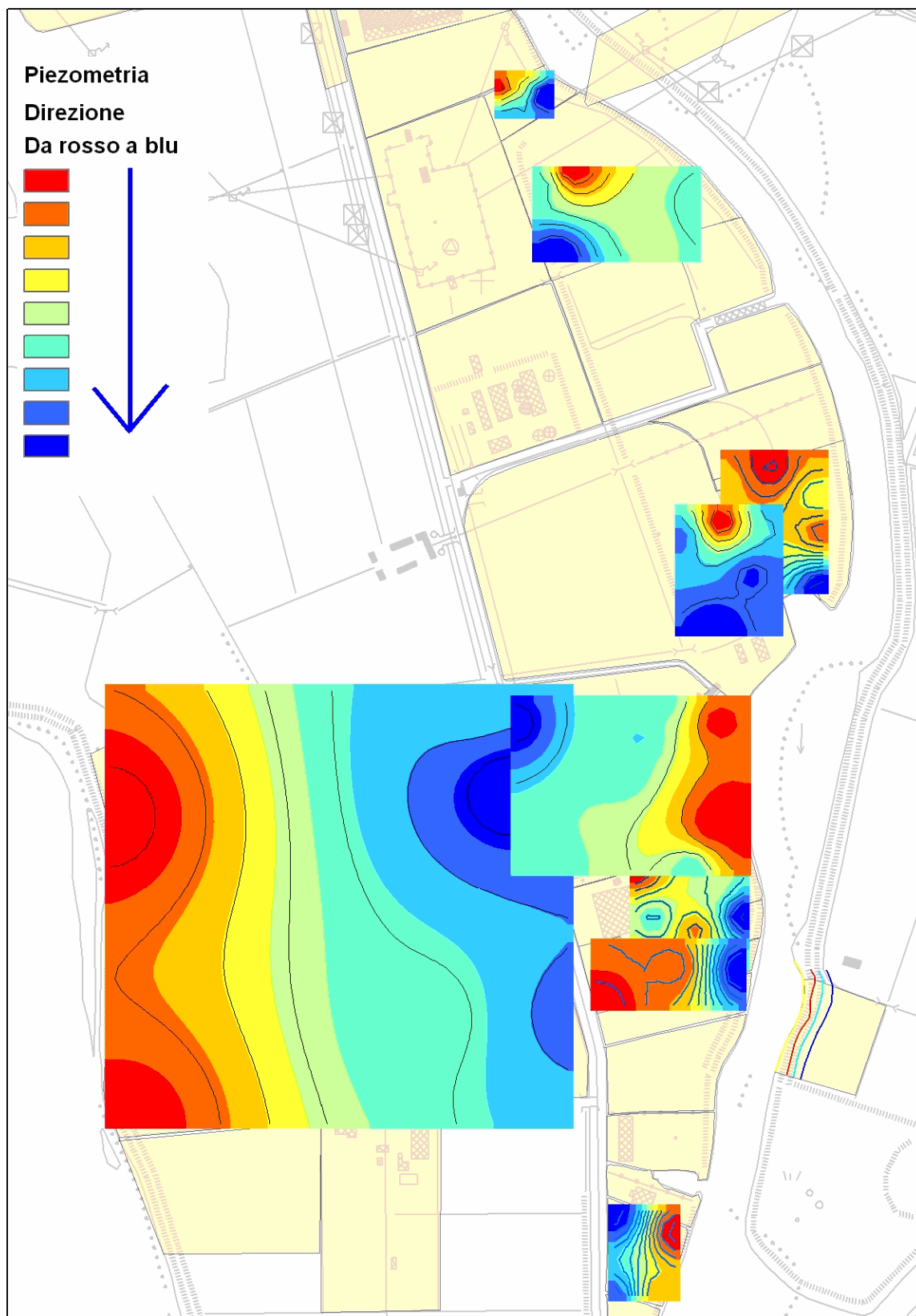


Figura 14 Direzione della falda settore Sud

### 1.4.3 Idrovore e canali navigabili

La Bassa Pianura Friulana è interessata da una fitta rete di canali che fanno capo ad una trentina di idrovore, capaci di sollevare una portata di piena complessiva di 160 m<sup>3</sup>/s. Nella zona del SIN, situata in una fascia a scolo meccanico (Figura 15), si possono individuare sostanzialmente due bacini (AAVV, 2004, NESPOLI M., 2004):

- il bacino Famula (idrovore Famula, Belvat, Valletta, Zamaro) che interessa l'area di Torviscosa,
- il bacino Planais (idrovora Planais) che interessa l'area dell'Aussa Corno.

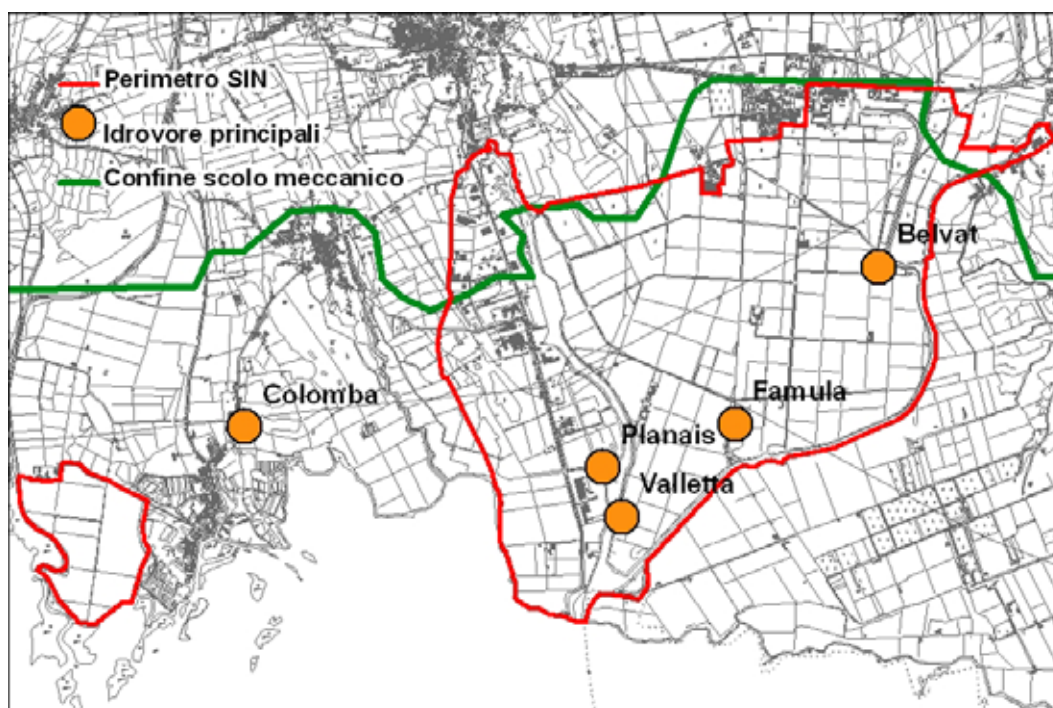


Figura 15: Idrovore principali

Tabella 3 Specifiche relative alle idrovore principali del SIN\*

IDROVORA	SUPERFICIE BACINO (ha)	PORTATA MASSIMA (L/s)	DISLIVELLO MEDIO (m)
Belvat	660	11100	2,4
Famula	1580	6700	2,2
Zamaro	80	170	n.d.
Planais	930	8500	2,7
Valletta	190	nd	nd

\*REGIONE FVG SERVIZIO BONIFICA ED IRRIGAZIONE 2005 e AAVV SGI, 2004.

I corsi d'acqua principali sono rappresentati dai fiumi Assa e Corno.

Il confine naturale tra San Giorgio di Nogaro e Torviscosa è segnato dal fiume Corno che sgorga dalle risorgive attorno a Gonars e si alimenta dai canali che drenano le acque delle zone bonificate di Fauglis. A monte dell'abitato, il fiume ha ancora il suo peculiare andamento originario, mentre a valle è

stato rettificato ed arginato per facilitare la navigazione e permettere l'accesso a Porto Nogaro (Figura 16). Allo sbocco in laguna confluisce nell'Aussa, altro corso canalizzato nella parte terminale per dare forma al Porto di Torviscosa (CUCCHI E BRAMBATI, 2003). Il fiume Corno è un corso d'acqua a portata pressoché costante compresa tra 12 e 30 m<sup>3</sup>/s; è alimentato direttamente dalle risorgive con un bacino idrografico di circa 50 Km<sup>2</sup>.

Il fiume Aussa è alimentato da vari corsi di risorgiva della zona di Palmanova ed Aiello e riceve anche le acque di una serie di canali alimentati dalla roggia di Palmanova. A valle di Porto Nogaro e Cervignano vengono fatte confluire nel sistema Aussa-Corno anche le acque delle zone di bonifica attorno Malisana (CUCCHI E BRAMBATI, 2003). Il fiume Aussa occupa un bacino di circa 60 Km<sup>2</sup> con portata media di circa 30 m<sup>3</sup>/s, portate minime che oscillano tra 5 ed 8 m<sup>3</sup>/s e sono registrate in dicembre e massime di 45 m<sup>3</sup>/s rilevate in settembre. Durante il periodo di magra è facilitata la risalita di acque salmastre dalla laguna per effetto della marea anche ad alcuni km di distanza dalla costa. Generalmente le escursioni di marea si aggirano intorno ai 0,5 m anche se possono raggiungere e superare 1 m. (AAVV, 2004).

L'area di interesse dista al massimo 7 km dalla laguna e 12 dal mare aperto, pertanto risente dell'intrusione salina e dell'azione delle maree grazie alle direttrici preferenziali rappresentate dai canali navigabili.



Figura 16 Sovrapposizione tra stato attuale (in bianco) e storico (Carta Von Zach, 1800-1805)

## 1.5 INQUADRAMENTO METEOCLIMATICO

In generale il clima della bassa pianura può essere definito temperato umido, i picchi di piovosità si hanno in autunno e primavera. Il mare e la laguna offrono un effetto termoregolatore piuttosto limitato evidente solo nei mesi invernali. Per quanto riguarda la piovosità sono stati elaborati i dati reperiti presso OSMER-Osservatorio Meteorologico Regionale dell'ARPA FVG relativi alla stazione pluviometrica di Cervignano per il periodo 2003-2006.

Le analisi storiche della termometria mostrano una temperatura media annua di 13 gradi circa i cui massimi si riscontrano nei mesi di giugno, luglio ed agosto con picchi che raggiungono i 26 gradi.

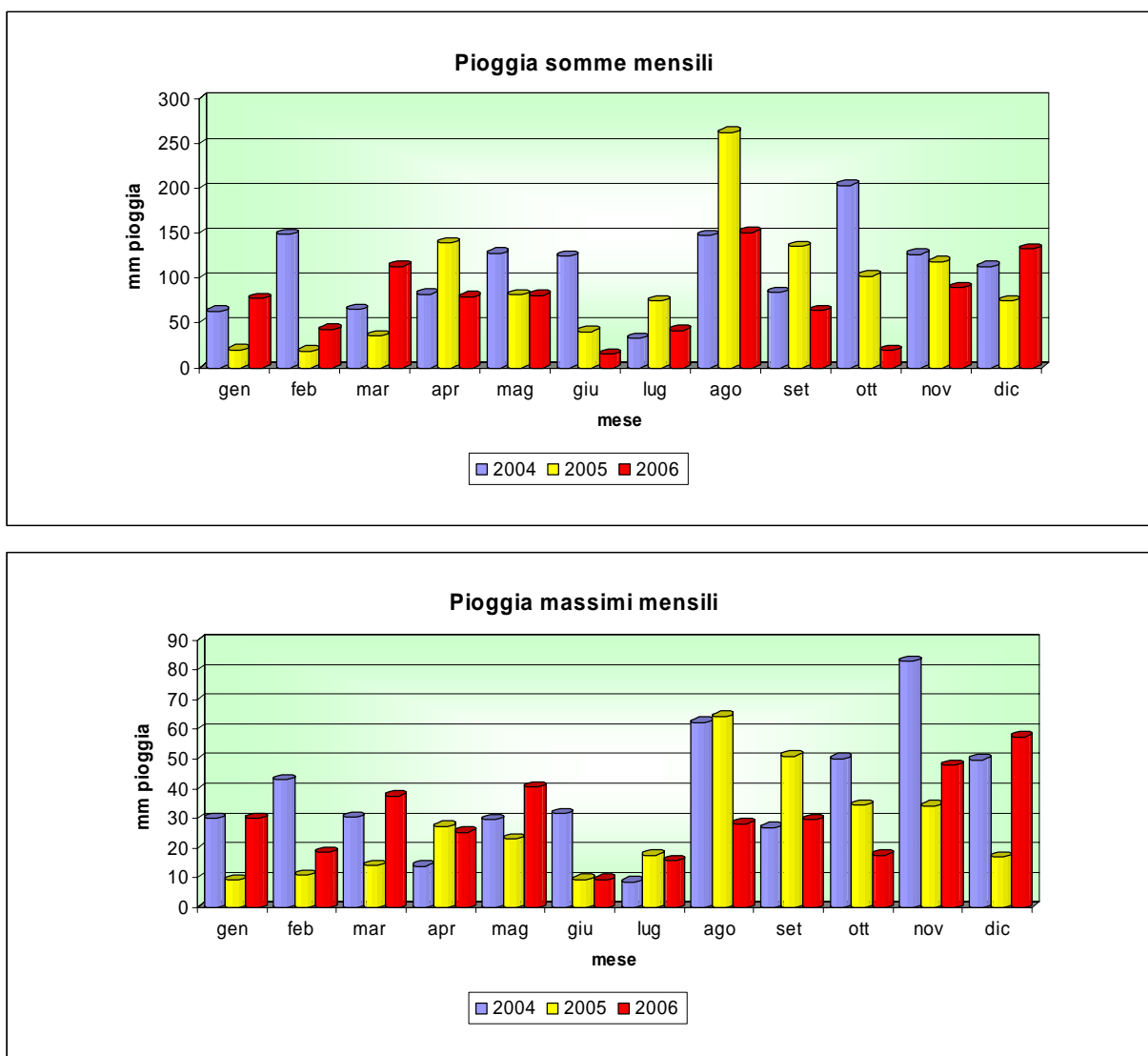


Figura 17: Piovosità registrata dal 2004 al 2006

## 2 MATERIALI E METODI

### 2.1 DETERMINAZIONI ANALITICHE NEI TERRENI

La preparativa dei terreni è stata effettuata come previsto dal D.M. 13 settembre 1999; la determinazione dei metalli procede secondo la metodica prevista in tabella 4. Per valutare la sostanza organica come percentuale su sostanza secca è stata effettuata un'analisi gravimetrica.

### 2.2 DETERMINAZIONI ANALITICHE NELLE ACQUE

Tabella 4 Metodiche analitiche

ARPA FVG - Dipartimento Provinciale di Udine - Servizio Tematico-Analitico		
	Sostanza	Determinazione
TIPIZZAZIONE ED INQUINANTI INORGANICI	Conduttività elettr. a 20C	RAPPORTI ISTISAN 97/8 – ISSN 1123-3117
	pH	RAPPORTI ISTISAN 97/8 – ISSN 1123-3117
	Cloruri	EPA 300.1 (IC eluente KOH)
	Nitrati	EPA 300.1 (IC eluente KOH)
	Nitriti	Std. Methods for examination of water and wastewater (1998)–4500 B
	Solfati	EPA 300.1 (IC eluente KOH)
	Boro	ISO 17294 Std. Methods for examination of water and wastewater (1998) – 3125 B
	Ossigeno disciolto	Std. Methods for examination of water and wastewater (1998)–4500-O G
	COD	ISO 15705
	Potenziale redox	Std. Methods for examination of water and wastewater (1998) – 2580 B
ALIFATICI CLORURATI/ALTRI METALLI CANCEROGENI E NON	Alluminio	ISO 17294 Std. Methods for examination of water and wastewater (1998) – 3125 B
	Antimonio	
	Argento	
	Arsenico	
	Berillio	
	Cadmio	
	Cobalto	
	Cromo totale	
	Mercurio	
	Nichel	
	Piombo	
	Rame	
	Selenio	
	Tallio	
Zinco		
ALIFATICI CLORURATI/ALTRI METALLI CANCEROGENI E NON	Triclorometano	EPA 8260 B
	Cloruro di Vinile	
	1,2-Dicloroetano	
	1,1-Dicloroetilene	
	Tricloroetilene	
	Tetracloroetilene (PCE)	
	1,1-Dicloroetano	
	1,2-Dicloroetilene	
	1,2-Dicloropropano	
	1,1,2-Tricloroetano	
	1,2,3-Tricloropropano	
	1,1,2,2-Tetracloroetano	
ARPA FVG - Dipartimento Provinciale di Pordenone - Servizio Tematico-Analitico		
	Sostanza	Determinazione
	TOC	Std. Methods for examination of water and wastewater (1998) – 5310 B

In Tabella 4 si riportano le metodiche analitiche relative ai parametri analizzati nel corso dello studio, cui si aggiungono alcune specifiche per i parametri ferro e manganese.



### 2.2.1 Ferro

Standard Methods for examination of water and wastewater (1998) – 3500 B

Tutto il ferro viene ridotto a Fe(II) con acido e idrossiammina, il Fe(II), a pH acido (3.2-3.8), forma con l'acido fenilsulfonico un complesso che assorbe alla normale lunghezza d'onda di 565 nm. L'intervallo di linearità è 0.01-2.5 mg/L.

### 2.2.2 Manganese

ISO 17294 Standard Methods for examination of water and wastewater (1998) – 3125 B

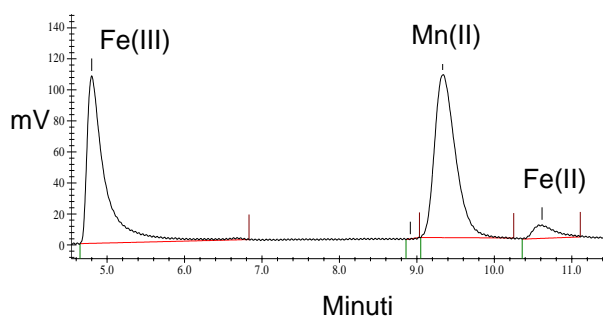
Nelle acque di falda la determinazione del manganese e degli altri metalli ad esclusione del ferro viene effettuata tramite ICP-MS previa acidificazione con HNO<sub>3</sub> ed utilizzando indio come standard interno.

### 2.2.3 Determinazione di Fe(II), Fe(III) e Mn nelle acque tramite HPLC: speciazione

Il campione viene diluito 1:10 con soluzione acida di HCl 1% ed è quindi si iniettano 100 µL in apposita colonna IonPac CS5A per la risoluzione di metalli di transizione. La fase mobile MetPac PDCA è costituita da: 7,0 mM piridina-2,6-acido di carbossilico (PDCA), 66 mM KOH, 5,6 mM K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 74 mM HCOOH. La determinazione avviene dopo reazione postcolumn con 4-(2-piridazolo)resorcinolo (PAR): 25,5 mg di PAR vengono diluiti a 200 mL con una soluzione di 1,0 M 2-Dimetilaminoetanol, 0,50 M idrossido di ammonio e 0,30 M sodio bicarbonato.

Le condizione cromatografiche sono le seguenti:

- eluente MetPac PDCA: 7,0 mM (PDCA), 66 mM KOH, 5,6 mM K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 74 mM HCOOH
- colonna IonPac CS5A
- flusso eluente 1.2 mL/min
- flusso Postcolumn Reagent 0.6 mL/min
- volume di campione iniettato 100 µg/L
- determinazione a 530 nm.



### 2.2.4 Determinazione dei metalli nei solidi sospesi

Il campione viene filtrato su filtri di nitrocellulosa a 0.45 µm, quindi il filtro è digerito aggiungendo 4 cc di HNO<sub>3</sub> concentrato, scaldando a 95°C per 60 min ed aggiungendo 1cc di acqua ossigenata. La digestione procede a 120°C per un'ora, concentrando il campione. Quindi, dopo raffreddamento, il campione è portato a volume e l'analisi dei metalli procede come previsto ai punti precedenti 2.2.1 e 2.2.2.

## 2.3 TEST DI CESSIONE

### 2.3.1 Test di cessione 1

Il test di cessione è stato effettuato su due campioni di terreno prelevati nella zona del Sito di Interesse Nazionale della laguna di Grado e Marano. Un campione vuole rappresentare una zona in cui sono state rilevate le concentrazioni più alte di ferro e manganese ed è denominato T1, il secondo campione, T2, si colloca invece in un'area non interessata da attività produttive. Entrambi sono stati prelevati ad una profondità compresa tra 4 e 5 m circa.

Il rapporto solido/liquido scelto è stato 1/20, pertanto sono stati prelevati 100 g di terreno essiccato all'aria e setacciato a 2 mm che sono stati posti in contatto con 2 L di acqua distillata o con 2 L di soluzione salina (SCAZZOLA R., 2002, HAGEMAN P.L., 2007).

Tabella 5 Tipizzazione acque piezometri scelti per il test 1 e caratteristiche soluzione salina

Fearul		Cimolai	
50	mg/L Mg <sup>2+</sup>	750	mg/L Mg <sup>2+</sup>
30	mg/L K <sup>+</sup>	50	mg K <sup>+</sup>
500	mg/L Na <sup>+</sup>	5000	mg Na <sup>+</sup>
70	mg/L Ca <sup>2+</sup>	450	mg Ca <sup>2+</sup>
500	mg/L Cl <sup>-</sup>	14000	mg Cl <sup>-</sup>
ND	mg/L SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	500	mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
2800	Conducibilità el. µS/cm	23300	Conducibilità el. µS/cm
7.7	pH	6.6	pH

Al fine di ottenere un'acqua di lisciviazione con caratteristiche chimico fisiche più simili possibili a quelle naturalmente presenti nella zona in cui è stato prelevato il terreno, sono state calcolate le concentrazioni riscontrate per i

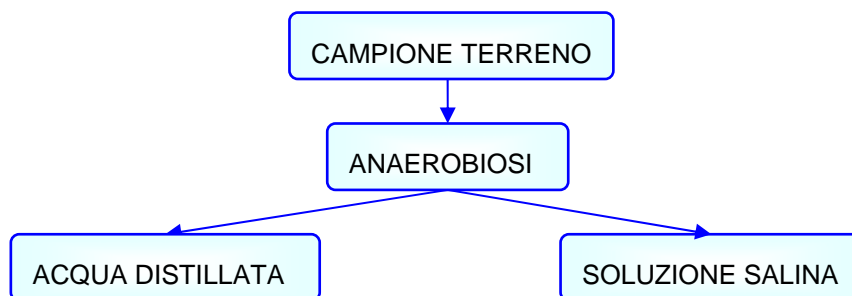
Concentrazione ottenuta		Soluzione preparata	
690	mg/L Mg <sup>2+</sup>	3,50	g MgCl <sub>2</sub>
79	mg/L K <sup>+</sup>	0,15	g KCl
4947	mg/L Na <sup>+</sup>	12,00	g NaCl
460	mg/L Ca <sup>2+</sup>	1,50	g CaCl <sub>2</sub>
10170	mg/L Cl <sup>-</sup>		
473	mg/L SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,70	g Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
23500	µS/cm Conducibilità el. 20 C		

parametri significativi nelle acque dei piezometri associabili ai terreni considerati (Tabella 5).

Vista la bassa salinità riscontrata nell'area prossima a T2 è stato scelto come riferimento il piezometro relativo al terreno T1 e la soluzione salina è stata preparata come da tabella.

Le falde analizzate si trovano a profondità variabili da qualche metro a 30 m, il contatto con l'aria risulta limitato e le acque analizzate si trovano in condizioni riducenti, pertanto la cessione si è svolta in condizioni anaerobiche.

Il test 1 è stato così effettuato:



I prelievi sono stati effettuati ogni 2-3 giorni prelevando aliquote di 5-10 mL, per un totale di 15 campioni nell'arco di un mese, per le 4 combinazioni terreno-soluzione. Il prelievo è stato effettuato dopo agitazione attendendo da 30 minuti ad un'ora ed il campione è stato filtrato con filtri 0,45 µm. Quindi il campione è stato acidificato con HNO<sub>3</sub> (100 µL di HNO<sub>3</sub> concentrato 1:1) e l'analisi dei metalli è avvenuta come da metodica riportata ai paragrafo 2.1.1 e 2.1.2.

L'anaerobiosi è stata garantita per il periodo di durata del test mantenendo il campione in matracci di vetro a cui è stato aggiunto dell'olio di paraffina per evitare il contatto con l'aria. Il campione è stato agitato, nelle giornate sopraelencate, una volta al giorno tramite agitatore magnetico per favorire gli scambi ionici solido liquido. Durante il prelievo è stata posta particolare attenzione nel mantenere il campione in condizioni anaerobiche.

### 2.3.2 Test di cessione 2

Il test di cessione è stato effettuato su tre campioni di terreno prelevati nella zona del sito inquinato della laguna di Grado e Marano. Un campione è stato scelto come riferimento e termine di confronto con il test precedente e trattasi di T1; in questo caso il terreno scelto appartiene alla carota del medesimo piezometro, ma la profondità non è 4,2-5,2 m, bensì 2,6-3,6 m. Pertanto per distinguerlo è stato denominato terreno A. Secondo e terzo campione, B e C, rappresentano profondità tra 7 e 4 m rispettivamente.

Le condizioni di svolgimento del test precedente sono state mantenute inalterate, pertanto il rapporto solido/liquido scelto è rimasto 1/20; in questo caso il test è stato svolto esclusivamente in condizioni anaerobiche ed ambiente salino, quindi sono stati prelevati 100 g di terreno, essiccato all'aria e setacciato a 2 mm, poi posti in contatto con 2 L di soluzione salina, preparata come al punto precedente.

Tabella 6 Tipizzazione delle acque piezometri scelti per il 2 test

Cimolai		Cranchi Nausika		Lotto 87	
750	mg/L Mg <sup>2+</sup>	900	mg/L Mg <sup>2+</sup>	175	mg/L Mg <sup>2+</sup>
50	mg/L K <sup>+</sup>	160	mg/L K <sup>+</sup>	11	mg/L K <sup>+</sup>
5000	mg/L Na <sup>+</sup>	7400	mg/L Na <sup>+</sup>	690	mg/L Na <sup>+</sup>
450	mg/L Ca <sup>2+</sup>	445	mg/L Ca <sup>2+</sup>	445	mg/L Ca <sup>2+</sup>
14000	mg/L Cl <sup>-</sup>	11100	mg/L Cl <sup>-</sup>	2300	mg/L Cl <sup>-</sup>
500	mg/L SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1700	mg/L SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	240	mg/L SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
23300	Conducibilità µS/cm	32600	Conducibilità µS/cm	6050	Conducibilità µS/cm
6.6	pH	6.5	pH	6.6	pH

I prelievi sono stati effettuati analogamente al test 1, mentre l'analisi del campione è stata effettuata tramite cromatografia liquida HPLC e la determinazione attraverso spettrofotometro, come da metodica riportata al paragrafo 2.1.3.

## 2.4 CAMPAGNE DI INDAGINE

Da maggio ad ottobre del 2006 sono state effettuate alcune campagne di monitoraggio per la zona di Torviscosa e San Giorgio di Nogaro, con un'estensione nel mese di giugno 2007 allo scopo di raccogliere dei dati che potessero essere:

- rappresentativi dell'intera area di studio,
- confrontabili tra loro perché raccolti in un intervallo di tempo ristretto, e quindi meno influenzati dalle variabili ambientali quali ad esempio la piovosità o la stagione.
- utilizzati per ricostruire un trend temporale della zona,
- che possano essere numericamente sufficienti per un'analisi statistica.

In totale sono stati campionati ed analizzati 171 campioni relativi a 36 piezometri al fine di individuare la variabilità intrinseca temporale e spaziale dei due parametri oggetto di studio.

### 2.4.1 Individuazione dei piezometri da monitorare

I piezometri monitorati sono stati scelti analizzando le stratigrafie disponibili al momento dell'inizio della campagna, tenendo conto:

- dei piezometri disponibili e della modalità di realizzazione degli stessi,
- della stratigrafia e profondità dei piezometri,
- delle eventuali difficoltà di prelievo per mancanza di acqua,
- della distribuzione su tutto il territorio,
- della possibilità di individuazione di transetti.

Dalle evidenze stratigrafiche, i cui schemi sono riportati al paragrafo 1.3, dalla profondità e dal posizionamento dei filtri è emerso che i piezometri monitorano tutti la stessa falda situata ad una profondità compresa tra 8 a 20-25 m circa di profondità, ad eccezione di due casi per la zona di Torviscosa e di un caso per San Giorgio di Nogaro.

### 2.4.2 Integrazione dei punti ed individuazione dei "bianchi"

Per quanto riguarda la zona di San Giorgio di Nogaro sono stati appositamente terebrati due piezometri **PZGP1 e PZGP2**, con profondità di 30 ed 8 metri rispettivamente, che costituiscono un "bianco" per quest'area. In sinistra Corno invece, sono stati individuati tre piezometri, **SP31, SP2 e PZM4** con profondità di 23, 22 e 20 m, che possono essere considerati, per posizione geografica ed idrogeologica, in condizioni di monte rispetto alla zona industriale di Torviscosa, anche se in realtà uno di questi (SP2) è interno allo stabilimento dell'azienda Caffaro. I risultati relativi a questi piezometri costituiscono un riferimento importante anche se non sono esterni alla perimetrazione del SIN e non sono collocati in un sito storicamente non contaminato (Figura 18).



## 3 RISULTATI

### 3.1 ASSENZA PIEZOMETRI ESTERNI AL SITO

Le linee guida sino ad ora redatte per la definizione dei valori di fondo (APAT, 2006, BERETTA ET AL., 2003) riguardano principalmente i terreni e prevedono che debba essere raccolto un numero statisticamente significativo di campioni, esternamente al sito in esame, che abbiano caratteristiche omogenee rispetto ai punti interni. Per le acque sotterranee questi principi sono di difficile applicazione. Infatti, analizzando i piezometri monitorati da ARPA in provincia di Udine, con profondità inferiore o uguale ai 30 m, solo 4 si collocano a monte del Sito di Interesse Nazionale entro un raggio di 10 km e risulta pertanto impossibile soddisfare le indicazioni delle linee guida per i valori di fondo. Pur con le riserve dovute alla distanza, alla carenza di informazioni tecniche dei piezometri e geologiche delle aree di studio e sull'incertezza legata all'individuazione della falda monitorata, in due punti, nei comuni di Bagnaria Arsa e Gonars, si riscontra la presenza di ferro e manganese ed in un caso il primo analita raggiunge concentrazioni ampiamente superiori al limite previsto dalla normativa (400 µg/L).

La falda monitorata in questa zona, infatti, si trova a profondità notevoli. I dati storici hanno permesso di evidenziare, entro un raggio di 5 km dal SIN, che anche oltre i 100 m di profondità la falda può presentare concentrazioni di ferro e manganese superiori ai limiti previsti dalla normativa vigente. Inoltre la variabilità temporale dei dati è significativa, pur trattandosi di una media annuale. I tre piezometri di cui si riportano le concentrazioni di ferro e manganese hanno profondità di 120 m, Aquileia e Marano Lagunare, e 90 m, Muzzana del Turgnano (Figura 19). A queste profondità si esclude un impatto antropico, mentre sembrano giocare un ruolo importante le condizioni riducenti e la presenza di sostanza organica nel terreno, documentate nella zona (MOSETTI F., 1983).

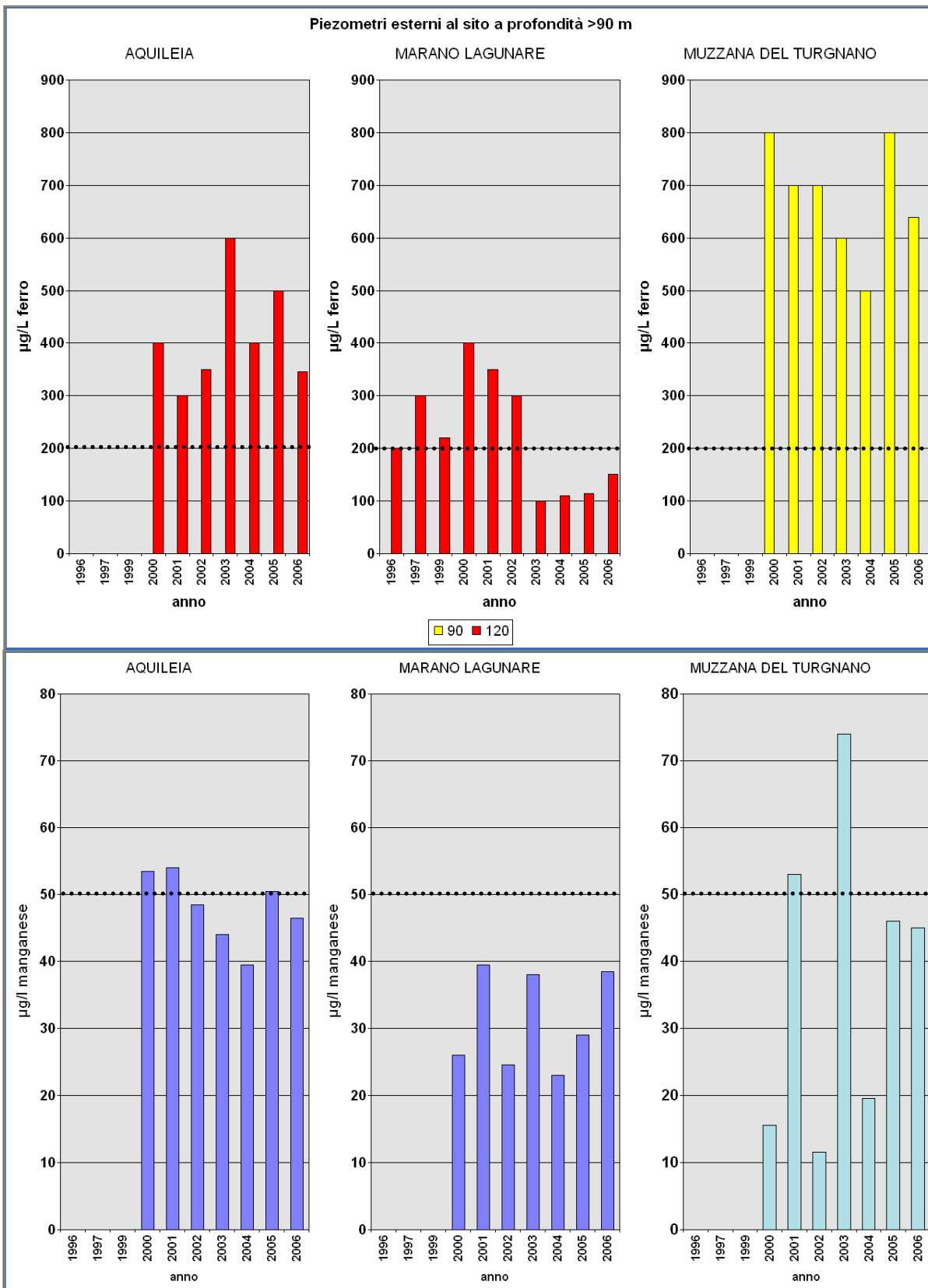


Figura 19 Piezometri esterni al sito con profondità superiori a 90 m.

## 3.2 SUOLI INTERNI ED ESTERNI AL SITO

### 3.2.1 Suoli superficiali

L'esposizione dei dati di concentrazione di ferro e manganese nei terreni necessita di una premessa. Per questi parametri nei suoli non vengono fissati dei valori soglia di contaminazione. Tali metalli vengono pertanto indagati solo a seguito di specifica richiesta. Nel corso delle caratterizzazioni sino ad ora condotte tali determinazioni sono state richieste soprattutto in relazione all'individuazione della presenza di materiali di origine antropica.

La presenza nella zona industriale dell'Aussa-Corno di riporti costituiti da scorie con elevati contenuti di ferro e manganese o di materiali da cava, nonché di depositi di ceneri di pirite o polveri di abbattimento fumi di acciaieria, fanno sì che i dati relativi a ferro e manganese raccolti durante le caratterizzazioni nella zona industriale non siano leggibili come valori caratteristici per i suoli dell'area. Di conseguenza, per valutarne la presenza nei suoli, si fa riferimento ai dati raccolti dalla determinazione dei metalli nei campioni di suolo agricolo prelevati intorno al SIN per la determinazione dei valori di fondo e scelti in base a caratteristiche di omogeneità con i terreni interni (Figura 21 e Figura 22). All'esterno come all'interno del sito si verifica una forte variabilità; ad aree con paragonabili concentrazioni di ferro coincidono concentrazioni molto diverse di manganese e viceversa. Calcolando il rapporto ferro/manganese (Figura 20) si sottolinea la forte eterogeneità, presente anche in punti posti a pochi metri di distanza tra loro. Non si evince pertanto una correlazione spaziale o statistica tra i due parametri; l'analisi di regressione non ha evidenziato relazioni lineari tra i due parametri.

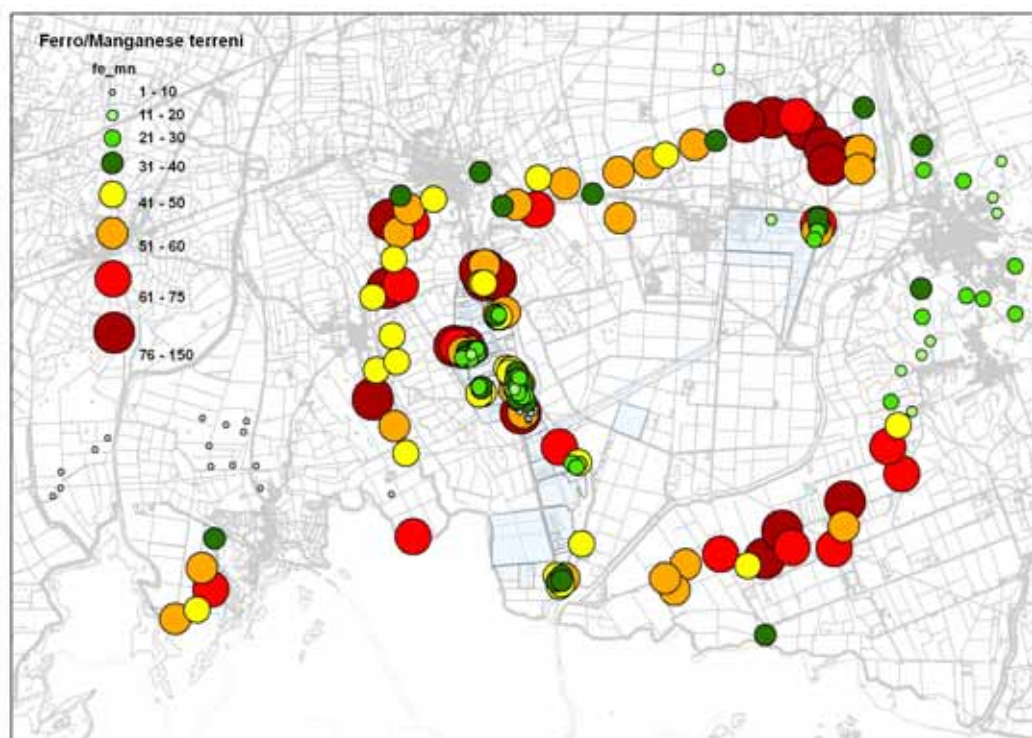


Figura 20 Rapporto ferro/manganese suoli agricoli esterni e suoli interni al SIN



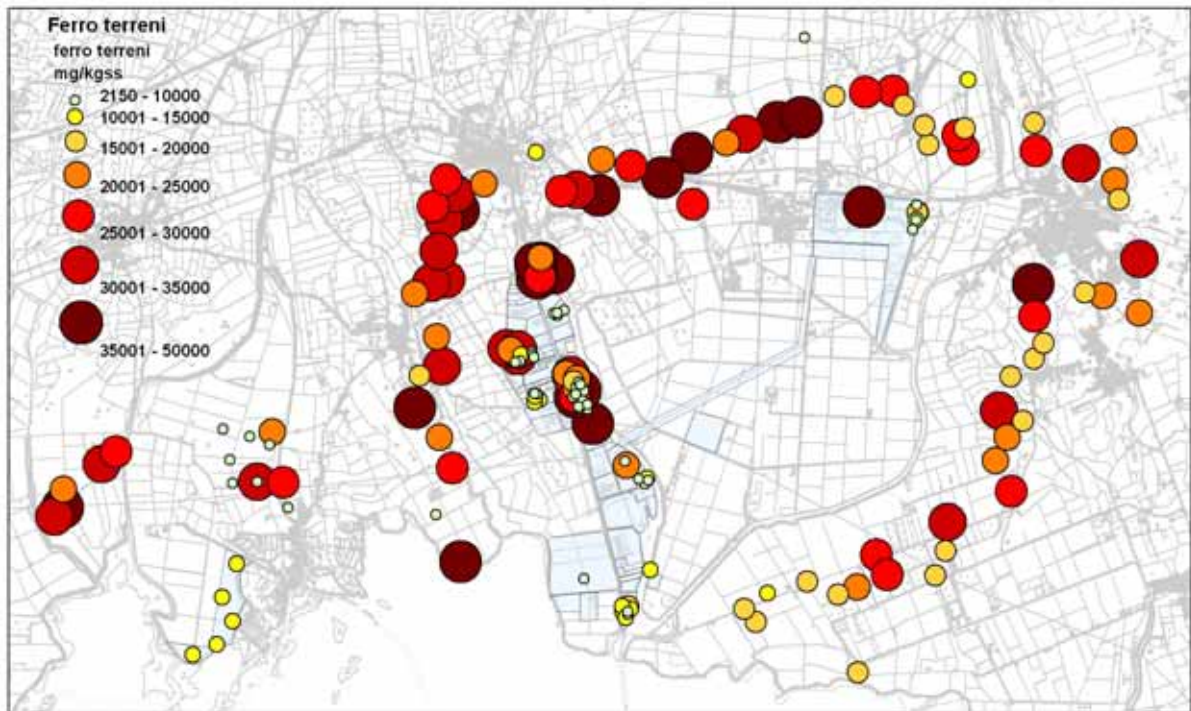


Figura 21 Ferro suoli agricoli esterni e suoli interni al SIN

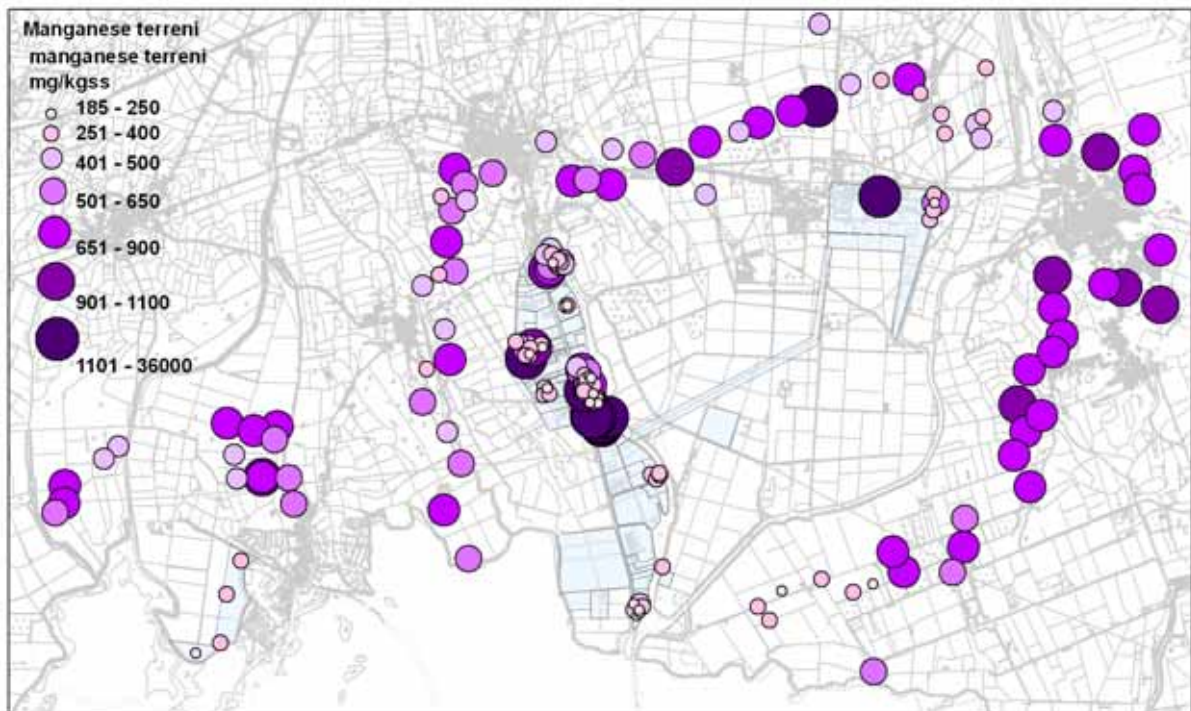
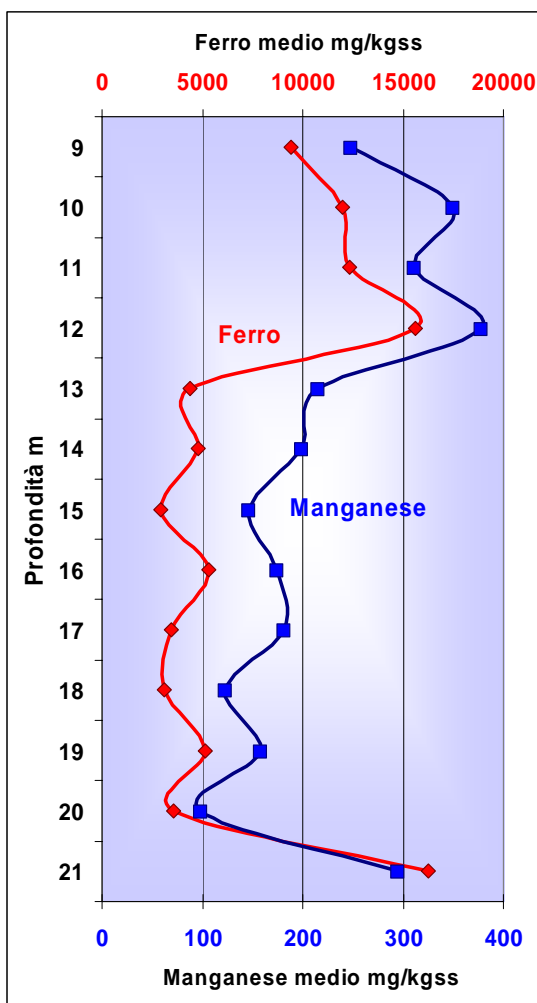


Figura 22 Manganese suoli agricoli esterni e suoli interni al SIN

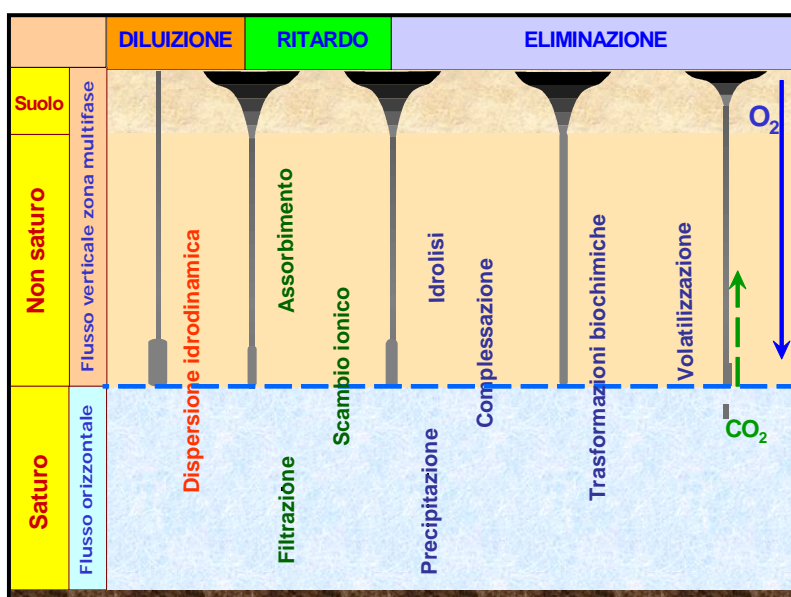
### 3.2.2 Suoli profondi



L'acqua sotterranea interagisce con il terreno e tra le due matrici avvengono scambi legati ai fenomeni di diluizione, ritardo ed eliminazione (Figura 24). La falda oggetto di studio si trova a profondità comprese tra 8 e 20 m circa, pertanto è stato analizzato il contenuto di ferro e manganese nei terreni a queste profondità. Per ottenere un numero minimo di campioni è stato necessario riferirsi ai dati dei laboratori privati raccolti nel corso della caratterizzazione del sito. Tali dati sono riferibili a pochi punti all'interno del sito, non distribuiti in maniera uniforme ed inoltre sono determinati da laboratori diversi, taluni ancora in corso di validazione. Seppur con le limitazioni sopra riportate queste analisi ci dimostrano che le concentrazioni raggiunte sono notevoli per entrambi i metalli e sono elevate anche a profondità superiori a 20 m (Figura 23).

Figura 23 Ferro e manganese nei terreni in profondità

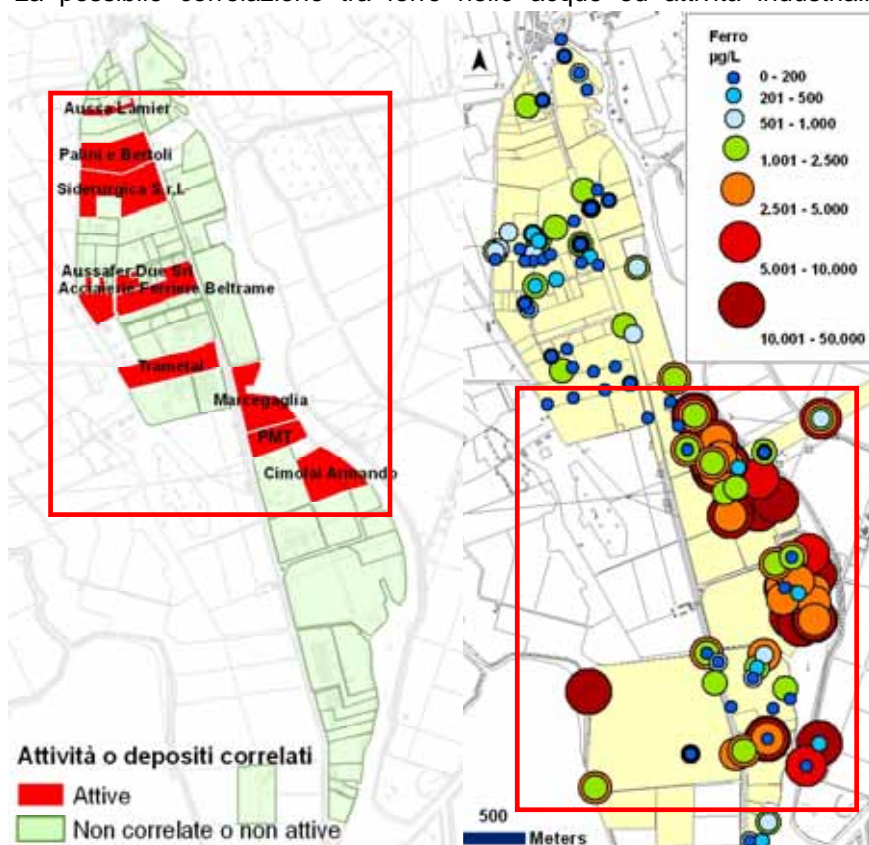
Figura 24 Fenomeni di scambio tra la matrice suolo e la matrice acqua.



### 3.3 NON CORRELAZIONE CON ATTIVITÀ PREGRESSE

Le attività produttive in essere o pregresse che possono essere considerate potenziali sorgenti di contaminazione per i metalli oggetto di studio sono distribuite in più punti del territorio di San Giorgio di Nogaro ed a Torviscosa nell'area Caffaro, mentre nella rimanente parte del Sito non si individuano particolari criticità. Nell'area industriale di San Giorgio di Nogaro si conta il maggior numero di realtà attive che possono avere un impatto sulle concentrazioni di ferro e manganese e queste sono concentrate nella parte centro settentrionale della zona industriale.

La possibile correlazione tra ferro nelle acque ed attività industriali svolte viene smentita dalle



contenute concentrazioni di questo elemento rilevate nella zona nord del sito stesso (Figura 25). Si rilevano, infatti, contenute concentrazioni di ferro in corrispondenza di potenziali sorgenti (zona nord di San Giorgio di Nogaro o Area Caffaro) e rilevanti concentrazioni di ferro in zone non interessate da attività industriale (Marano Lagunare e Zona Sud-Ovest di San Giorgio di Nogaro, nonché la zona agricola di Torviscosa).

Figura 25 Non correlazione con attività correlate

Per il sito Ex Montecatini, posto a nord di San Giorgio di Nogaro, in cui sono presenti depositi sul e nel suolo di ceneri di pirite, non si rileva una correlazione con i valori delle acque sotterranee. I dati raccolti per gli analoghi depositi presenti in Caffaro, considerata la maggiore complessità dell'area e la presenza di una contaminazione ben più articolata, non permettono tale approfondimento.

Nel caso di Ex Montecatini sono presenti ceneri di pirite nei suoli in un'area abbastanza estesa con spessori anche di 1 m e che raggiungono profondità di circa 1,5 m dal p.c.. A fronte delle notevoli concentrazioni di ferro presenti nelle ceneri, che mediamente si aggirano sui 38000 mg/Kg ss con massimi di 90000 mg/kg ss, non si verifica alcun innalzamento specifico di ferro nella falda più superficiale ed in quella più profonda. I valori sono infatti inferiori a quelli determinati a monte del sito o

registrati in piezometri vicini non interessati da presenza di ceneri di pirite. Per quanto concerne il manganese, nelle ceneri le concentrazioni riscontrate sono piuttosto modeste aggirandosi mediamente su 200 mg/kgss con un massimo di 500 mg/kgss, mentre le concentrazioni riscontrate nella falda più superficiale sono in taluni casi considerevoli. Le concentrazioni rilevate sono comunque confrontabili con quelle registrate in altri punti del sito non interessati da presenza di ceneri di pirite (Figura 26).

Ceneri di pirite Ex Montecatini					
Parametro		Media	Mediana	Minimo	Massimo
Ferro	mg/kg ss	38000	34000	11000	94000
Manganese	mg/kg ss	230	220	30	500

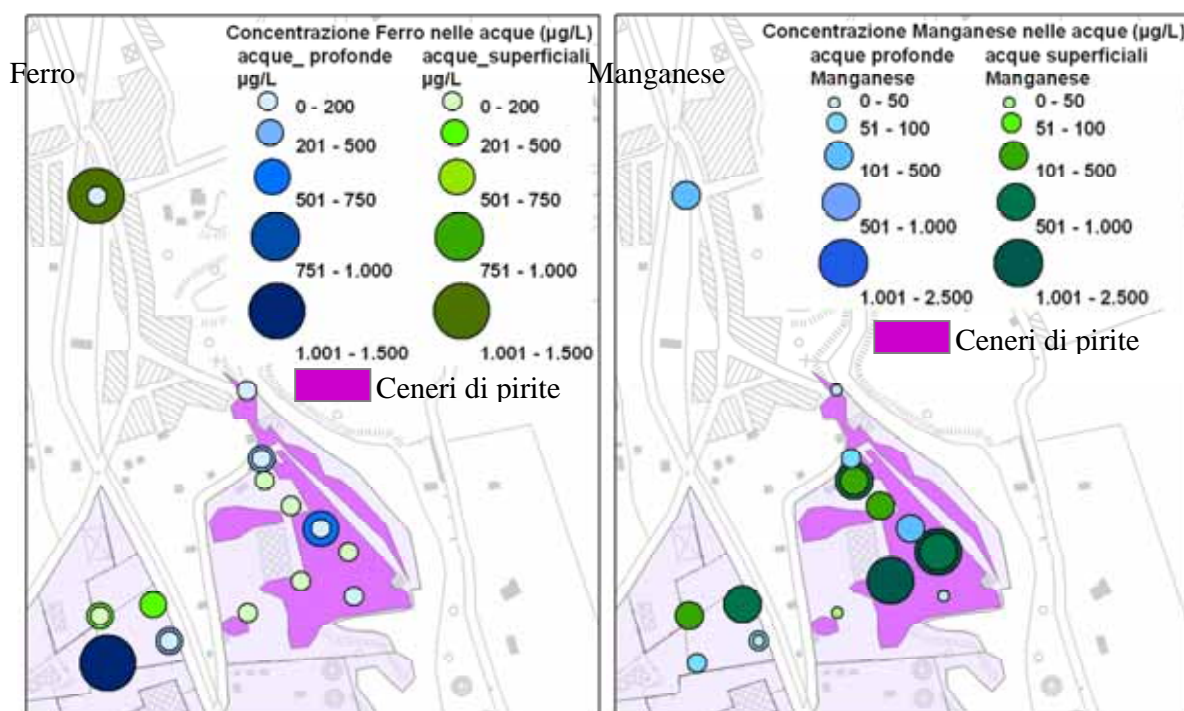


Figura 26 Fe e Mn nella falda superficiale e profonda in suoli con presenza di ceneri di pirite

### 3.3.1 Caratterizzazione delle acque del fiume Corno

Sono stati effettuati tre prelievi delle acque del fiume Corno in tre diversi punti a distanze progressivamente ridotte dalla foce al fine di determinare un eventuale contributo dello stesso nell'apporto di metalli. Dalle analisi non risulta la presenza di ferro o manganese se non in tracce, mentre come atteso la salinità aumenta in direzione foce del fiume.

L'aumento dei parametri monitorati è rilevante già nel punto centrale (ad oltre 3 km dalla foce) a conferma che l'influenza della laguna è rilevante anche a distanze notevoli dalla foce del fiume.

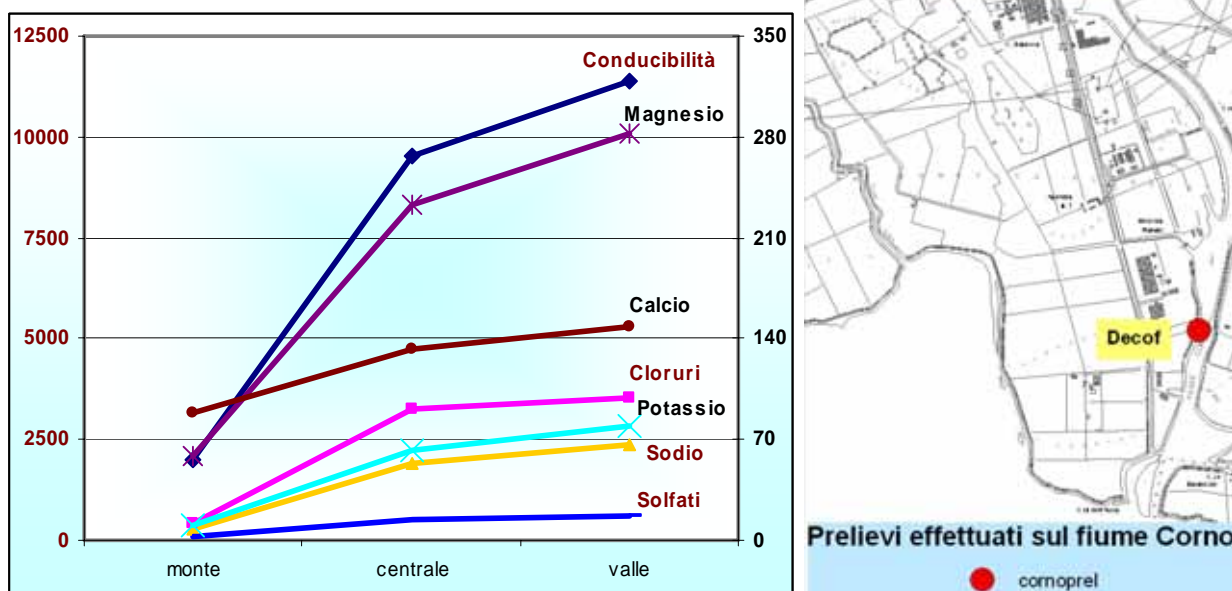


Figura 27 Punti di prelievo e grafico tipizzazione acque del fiume Corno

### 3.4 RISULTATI CAMPAGNE MONITORAGGIO

#### 3.4.1 Torviscosa e San Giorgio di Nogaro

Tra maggio 2006 e giugno 2007 sono state effettuate 6 campagne di monitoraggio a Torviscosa e 5 a San Giorgio di Nogaro. I piezometri interessati sono stati 36 per un totale di 171 campioni. Per ognuno di questi sono stati analizzati almeno una trentina di parametri, per un totale di oltre 5000.

Tabella 7 Parametri monitorati

Parametri				
Tipizzazione	Metalli		Metalli in sospensione	Alifatici clorurati
Temperatura acqua	Alluminio	Nichel	Alluminio	Clorometano
Conducibilità elett. a 20°C	Antimonio	Piombo	Antimonio	Triclorometano
pH	Argento	Rame	Arsenico	Cloruro di vinile
Cloruri	Arsenico	Selenio	Cobalto	1,2-Dicloroetano
Nitrati	Berillio	Manganese	Cromo totale	1,1-Dicloroetilene
Nitriti	Cadmio	Tallio	Ferro	1,2-Dicloropropano
Solfati	Cobalto	Vanadio	Nichel	1,1,2-Tricloroetano
Sodio	Cromo	Zinco	Piombo	Tricloroetilene
Potassio	Ferro	Boro	Rame	1,2,3-Tricloropropano
Magnesio	Mercurio		Manganese	1,1,2,2-Tetracloroetano
Calcio			Zinco	Tetracloroetilene
Ammoniaca				Esaclorobutadiene
Potenziale redox				organoalogenati
Ossigeno Disc (mg/L e sat %)				
COD e TOC				
<b>Totali:</b>	<b>17</b>	<b>19</b>	<b>11</b>	<b>13</b>
Legenda		analizzati su meno del 50% dei campioni		
		analizzati su circa il 60% dei campioni		
		analizzati su 100% dei campioni		

La percentuale di campioni che supera il limite previsto dalla normativa in vigore è elevata per entrambi gli elementi in studio e si aggira intorno al **65-70%**, riguardando circa 2/3 dei campioni analizzati. I risultati raccolti durante la campagne di monitoraggio dedicate hanno una distribuzione statistica che poco si discosta da quella ottenuta elaborando tutti i dati di caratterizzazione disponibili; questo significa che possono essere considerati rappresentativi del sistema in oggetto, come sarà confermato in seguito.

Tabella 8 Confronto campagne dedicate e campioni caratterizzazione

Distribuzione statistica	Campagne dedicate 2006-07		Campioni caratterizzazione 2005-07	
	Fe	Mn	Fe	Mn
totale campioni	171	171	448	448
media	1988	109	3183	228
50 percentile (mediana)	887	63	725	88
25 percentile	137	42	75	46
75 percentile	2564	153	3075	251
Superamenti %	68%	64%	66%	71%

In Tabella 9 si elencano i piezometri oggetto delle campagne dedicate all'individuazione dei valori di fondo.

Torviscosa			San Giorgio D.N.		
COD	Nome	m	COD	Nome	m
1	CS2	22	1	PZGP1	24
2	SP31	23	2	PZGP2	8
3	PZM4	20	3	PVPZ7A	15
4	PE7	20	4	PVPZ8A	15
5	PE2	18	5	Pom PZ1	25
6	PZM1	20	6	Pom PZ4	20
7	PZE3	20	7	Pom PZ6	20
8	PZE8	20	8	Dia PZ4	15
9	PZE12	21	9	Dia PZ6	15
10	PZE16	22	10	PM PZ1D	21
11	PZE18	21	11	Mar PZ1	15
12	PE7P	30	12	Mar PZ4	12
13	PE2P	30	13	Mar PZ6	12
			14	LPZ2	12
			15	CrCN PZ1A	18
			16	CrCN PZ6A	18
			17	CrNk PZ2	19
			18	Fea P01	16
			19	Bud 2	14
			20	Bud 3	14
			21	Fea P29	13
			22	Fea P40	11

Per Torviscosa i piezometri CS2, SP31 e PZM4 sono stati monitorati dalla seconda campagna e costituiranno un riferimento (monte) in quanto collocati a nord. PE2P e PE7P, profondi 30 m, monitorano una falda diversa, in pressione, le cui caratteristiche chimiche e chimico fisiche sono diverse rispetto alle acque agli altri piezometri.

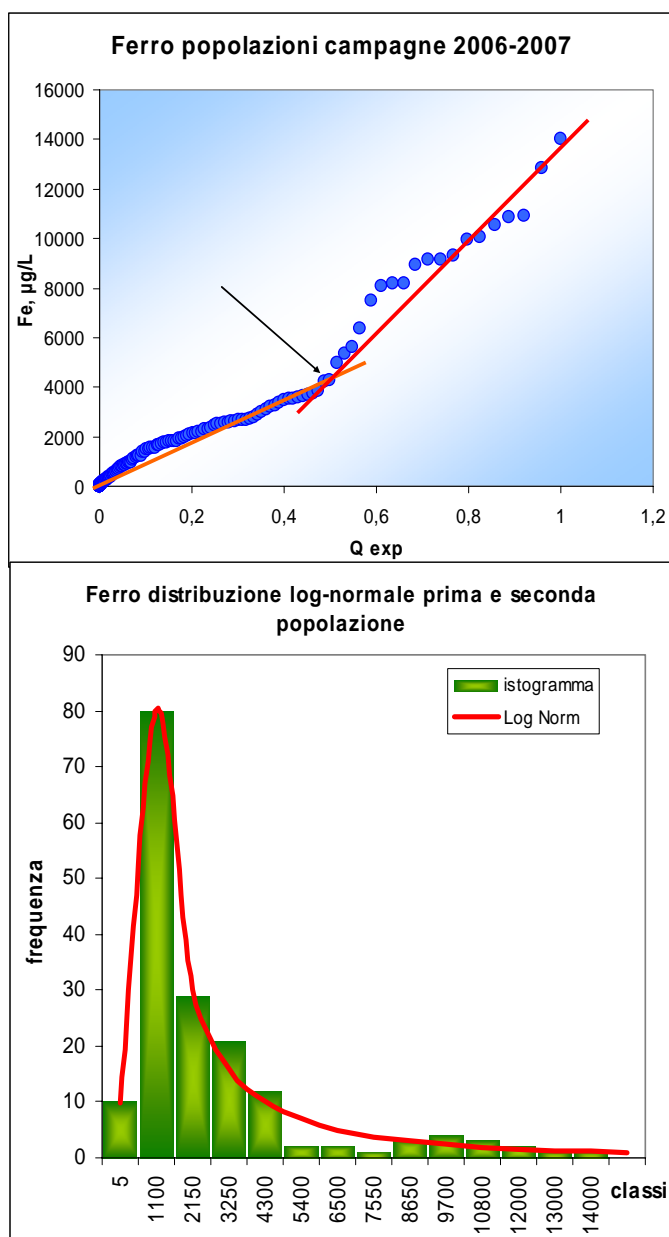
Per San Giorgio di Nogaro i dati relativi ai piezometri Fea P29, PM PZ1D, CrCN Pz1A, CrCN Pz6A e PZ40 non sono sempre disponibili. I piezometri PZGP1 e PZGP2 a monte del sito sono stati monitorati in occasione dell'ultime due campagne in quanto la loro realizzazione è terminata in quel periodo. Il primo monitora la falda da 20 a 24 m circa di profondità, il secondo la falda più superficiale tra i 6 e gli 8 m di profondità.

Tabella 9 Piezometri di San Giorgio di Nogaro e Torviscosa

### 3.4.2 Distribuzione statistica dei risultati

#### 3.4.2.1 Ferro

A livello generale si sottolineano due aspetti: la forte variabilità temporale e spaziale dei dati e la percentuale elevata di campioni, come già riportato, che superano il limite previsto dalla normativa. Nello specifico per Torviscosa tutti i piezometri superano i 200 µg/L di ferro ad eccezione di quelli che monitorano la falda più profonda, PE2P e PE7P, e di PE7 e PZM1; anche per San Giorgio di Nogaro le concentrazioni sono molto elevate se si eccettuano due piezometri: PVPZ7A ed il piezometro di monte PZGP1.



Al fine di verificare la presenza di outliers è stata effettuata un'analisi statistica dei dati; la valutazione della carta di probabilità (concentrazione contro quantile sperimentale) ha permesso di studiare il set di dati e verificare la presenza di una o più popolazioni distinte. Nel caso del ferro si distinguono due popolazioni (Figura 28 in alto). La prima, che riguarda concentrazioni fino a circa 5 mg/L, comprende la maggior parte dei dati e si può considerare caratteristica del sistema, mentre la seconda popolazione è costituita da pochi dati distanti tra loro. La diversa pendenza che caratterizza la seconda popolazione è relazionata al fatto che per questi campioni entrano in gioco ulteriori fattori di influenza oltre a quelli che caratterizzano la popolazione principale, rendendo più complesso questo sistema in termini di variabili descrittive.

I piezometri appartenenti alla seconda popolazione sono il piezometro PE16 a Torviscosa ed a San Giorgio di Nogaro Bud 2, L87 PZ2 e CrNk PZ2 ed Mar PZ4.

Figura 28 Carta della probabilità e distribuzione - ferro



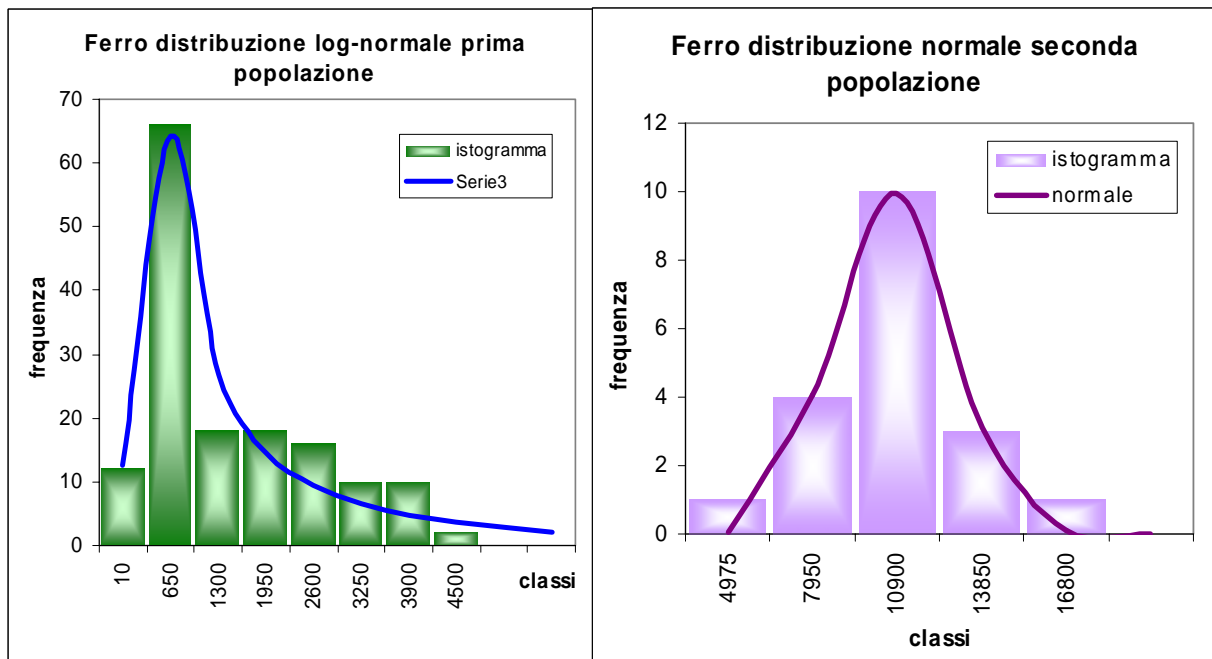


Figura 29 Distribuzione ferro popolazioni 1 e 2

La valutazione della distribuzione statistica dei dati ha dimostrato un profilo log-normale (Figura 28 in basso). Nel grafico sono stati considerati tutti i dati e risulta evidente la seconda popolazione in coda all'istogramma. Quest'ultima può essere rappresentata da una distribuzione normale (Figura 29), mentre i dati della prima popolazione mantengono una distribuzione log-normale, pur presentando un andamento anomalo, con un picco di frequenza molto elevato, che potrebbe essere interpretato come un'interferenza dovuta alla variabilità temporale dei dati.

### 3.4.2.2 Manganese

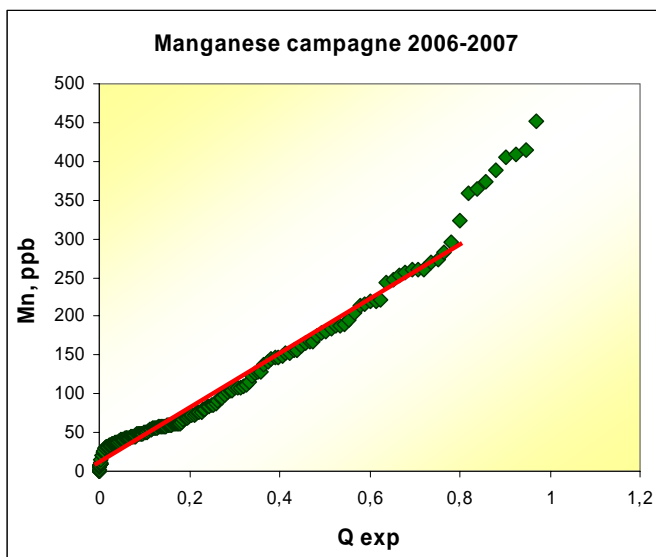


Figura 30 Carta della probabilità - manganese

A Torviscosa i piezometri PE2, PE2P e PZM1 non superano mai il limite legislativo, mentre per il PE8 ciò accade soltanto in giugno. Gran parte dei valori registrati sono risultati inferiori al bianco esclusi PE3, PE18 e PE7 e sono piezometri diversi da quelli che registravano i massimi di ferro. Nella zona di S. Giorgio di Nogaro un unico piezometro non supera mai i 50 µg/L. L'analisi statistica dei risultati ottenuti per il manganese non sembra evidenziare l'esistenza di due popolazioni distinte e tutti i dati ad eccezione dei valori estremi possono essere considerati un'unica popolazione, la quale assume una distribuzione log-normale.

Si può riscontrare una certa somiglianza dei valori estremi con la seconda popolazione individuata per il ferro, ma, in questo caso, si tratta di pochi dati con un intervallo di variazione ridotto (0,3 e 0,5 mg/L). Per questo non viene considerata una seconda popolazione quanto una serie di outliers; questi punti non mostrano una distribuzione normale come per il ferro.

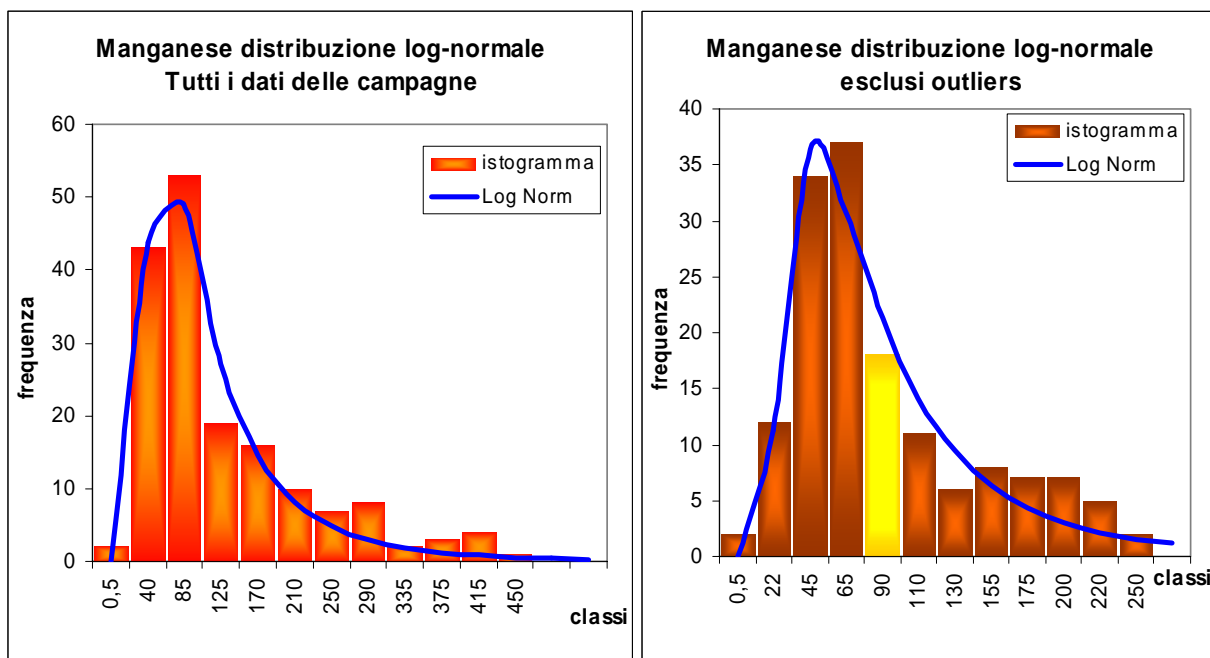


Figura 31 Distribuzione Manganese

Esiste una parziale corrispondenza tra i piezometri che raggiungono concentrazioni elevate per entrambi gli elementi in studio; si distinguono i piezometri Fea P29 e PZGP1, che raggiungono concentrazioni elevate di manganese e non di ferro. Per evidenziare queste corrispondenze è stato utilizzato il software ArcGis e si riporta un confronto tra la distribuzione spaziale della seconda popolazione del ferro e gli outliers di manganese (Figura 32).

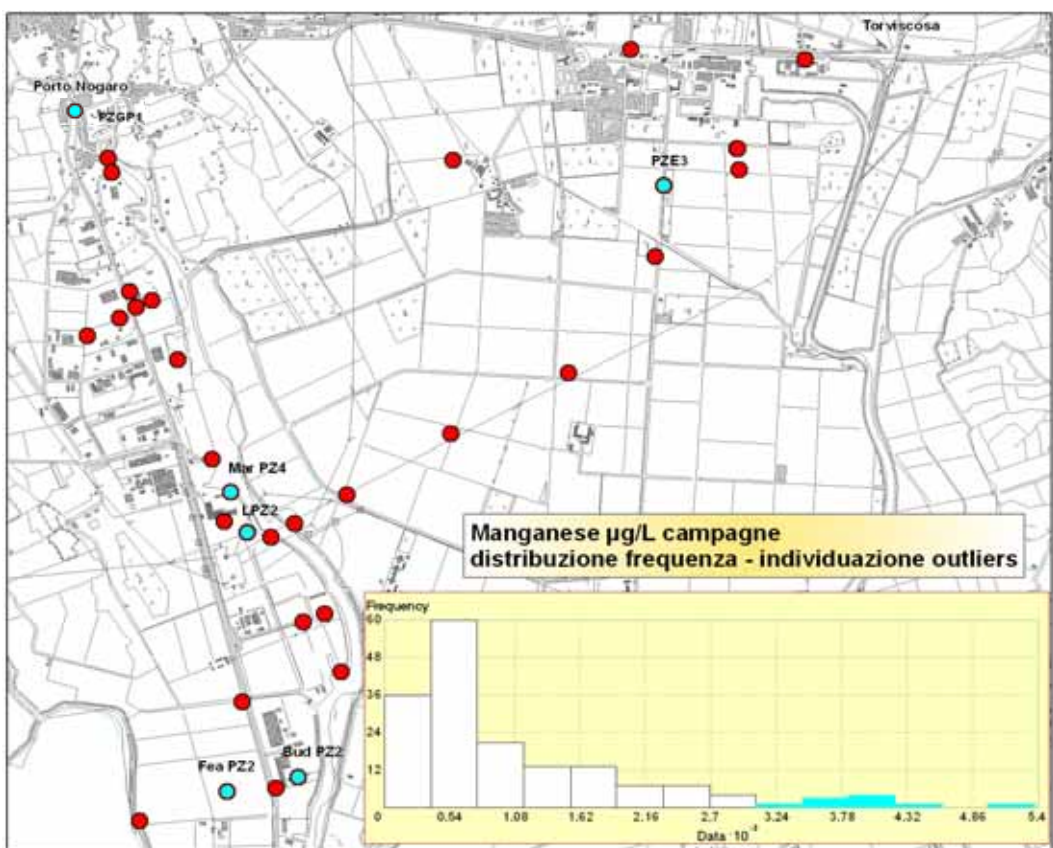
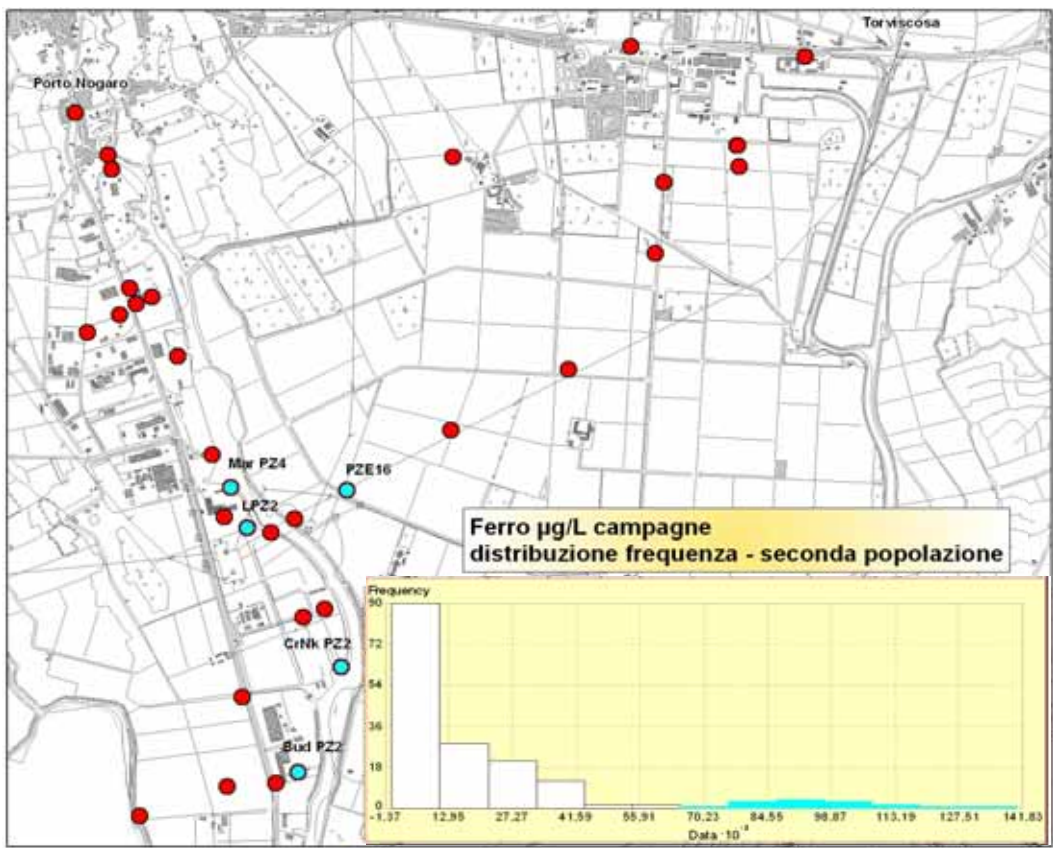


Figura 32 Confronto tra 2<sup>a</sup> popolazione Fe e outliers Mn

### 3.4.3 Distribuzione temporale dei risultati

Per le finalità del presente studio appare significativo il contemporaneo aumento delle concentrazioni di ferro nella zona di Torviscosa e di San Giorgio di Nogaro. Tale aumento si verifica a partire dai mesi di luglio/agosto (nei grafici denominato agosto) ed interessa anche i piezometri di monte. Si passa da una media di circa 1400 µg/L a circa 3200 µg/L di ferro a San Giorgio di Nogaro e da 200 µg/L a 1200 µg/L a Torviscosa. La diffusione e la contemporaneità dell'aumento nei due siti porta ad escludere un'influenza di tipo antropico, in quanto si dovrebbero ipotizzare due sorgenti distinte che agissero in sincronia.

Si nota inoltre dal complesso dei dati raccolti che le concentrazioni medie e massime sono a San Giorgio di Nogaro circa tre volte quelle di Torviscosa.

La variabilità del manganese nelle diverse campagne è ridotta rispetto al ferro. I valori raggiunti sono infatti modesti (max 537 µg/L) in relazione all'ampio intervallo che riguarda il ferro (max 14040 µg/L). Per il manganese inoltre si può osservare una sostanziale costanza dei valori nel tempo; inoltre i valori medi sono comparabili tra i due siti, circa 130 µg/L a San Giorgio e 80-100 µg/L a Torviscosa e lo stesso si verifica per i massimi, contrariamente a quanto avviene per il ferro.

Di seguito si riportano i grafici riassuntivi per i dati raccolti; le scale sono diverse per i siti di Torviscosa e San Giorgio D.N. a dimostrazione delle differenze che si verificano nelle concentrazioni di ferro, mentre sono le stesse per il manganese. Inoltre è stata scelta una gradazione di colori per evidenziare quali siano i piezometri che raggiungono i valori più elevati. Per la localizzazione dei piezometri si fa riferimento alla Figura 18 a pag 28.

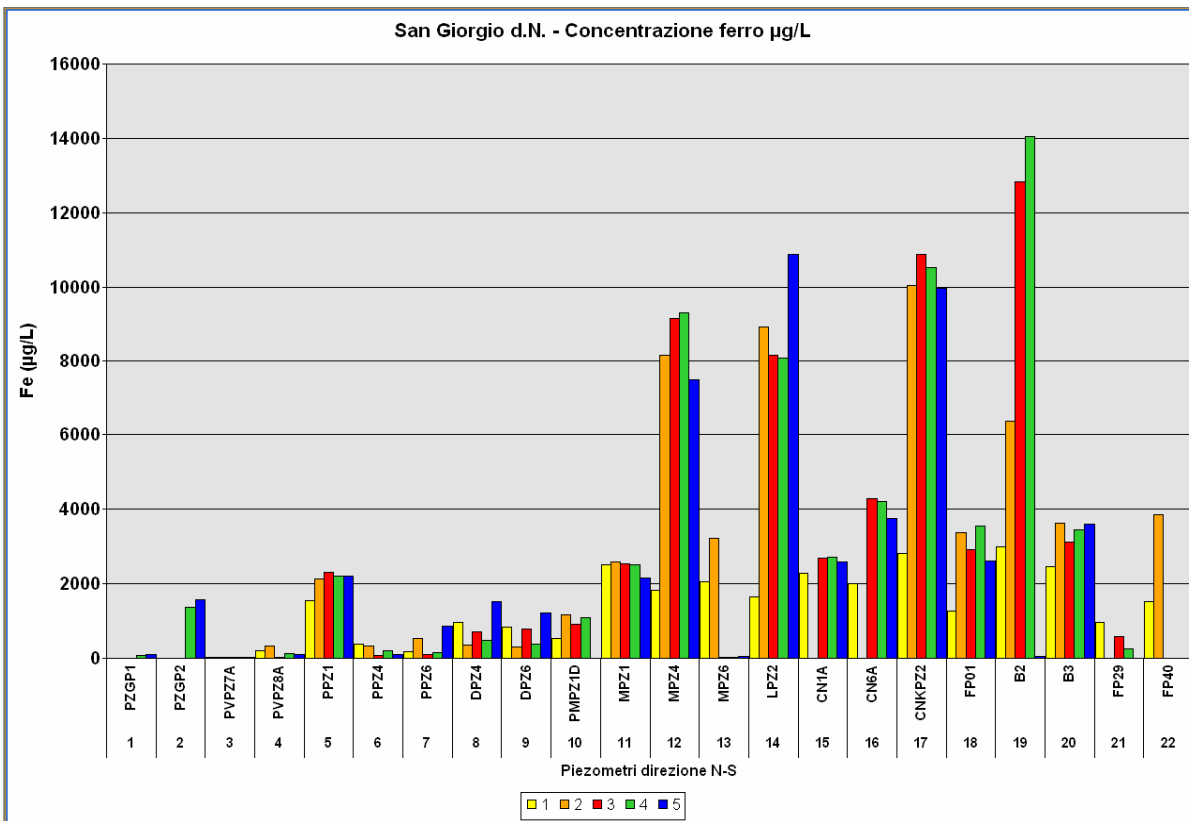


Figura 33 San Giorgio di Nogaro – Ferro confronto fra piezometri

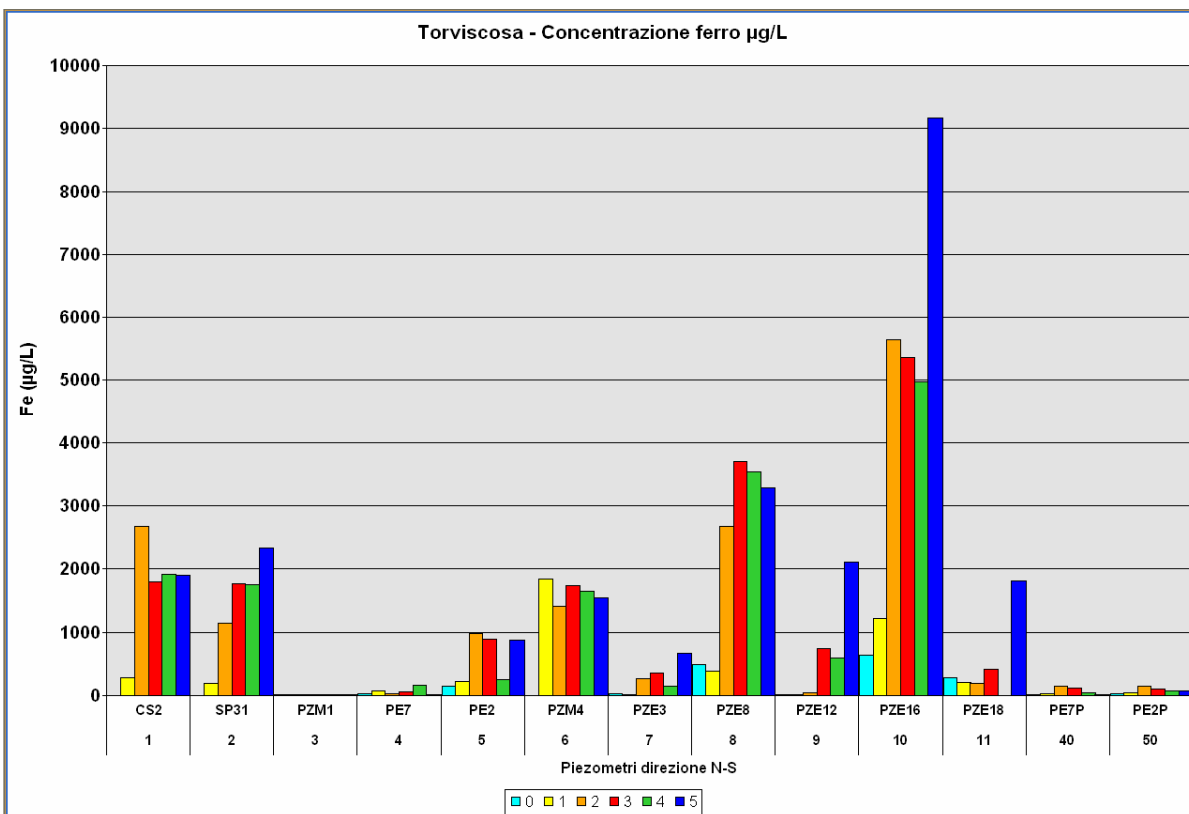


Figura 34 Torviscosa – Ferro confronto fra piezometri

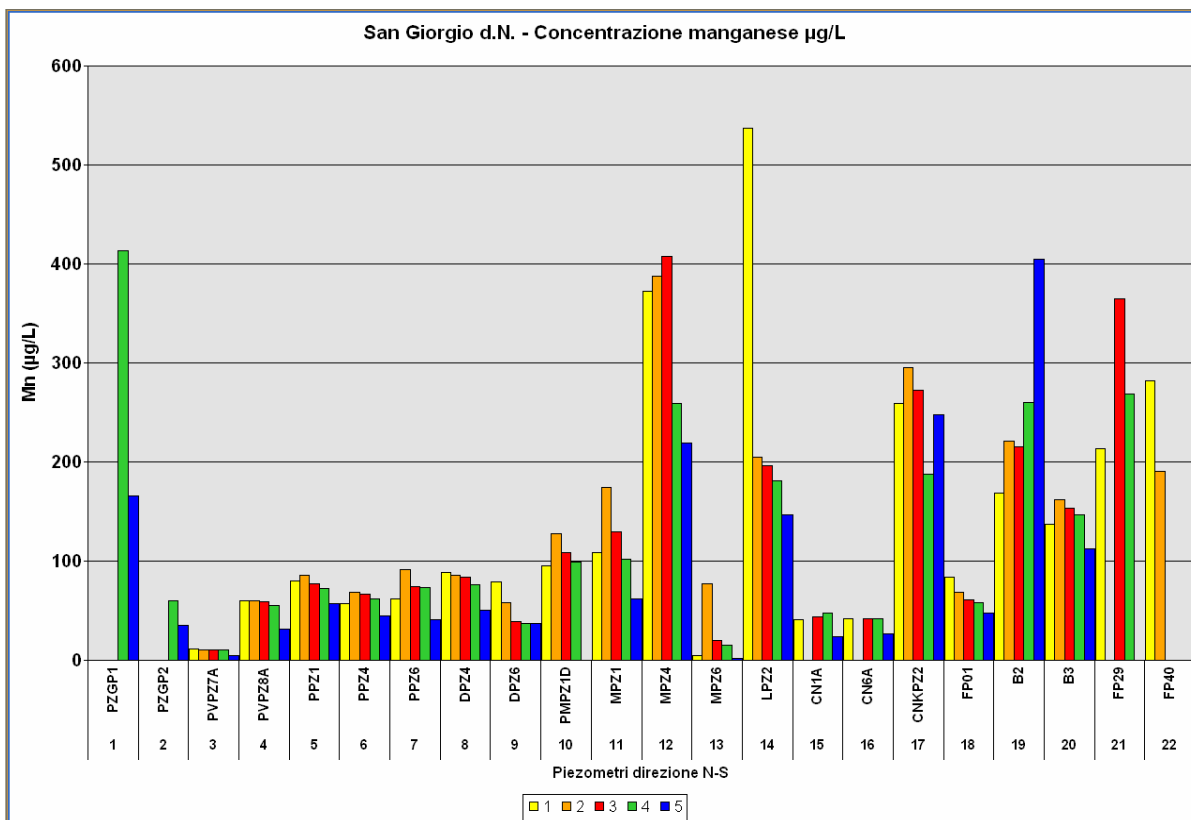


Figura 35 San Giorgio di Nogaro – Manganese confronto fra piezometri

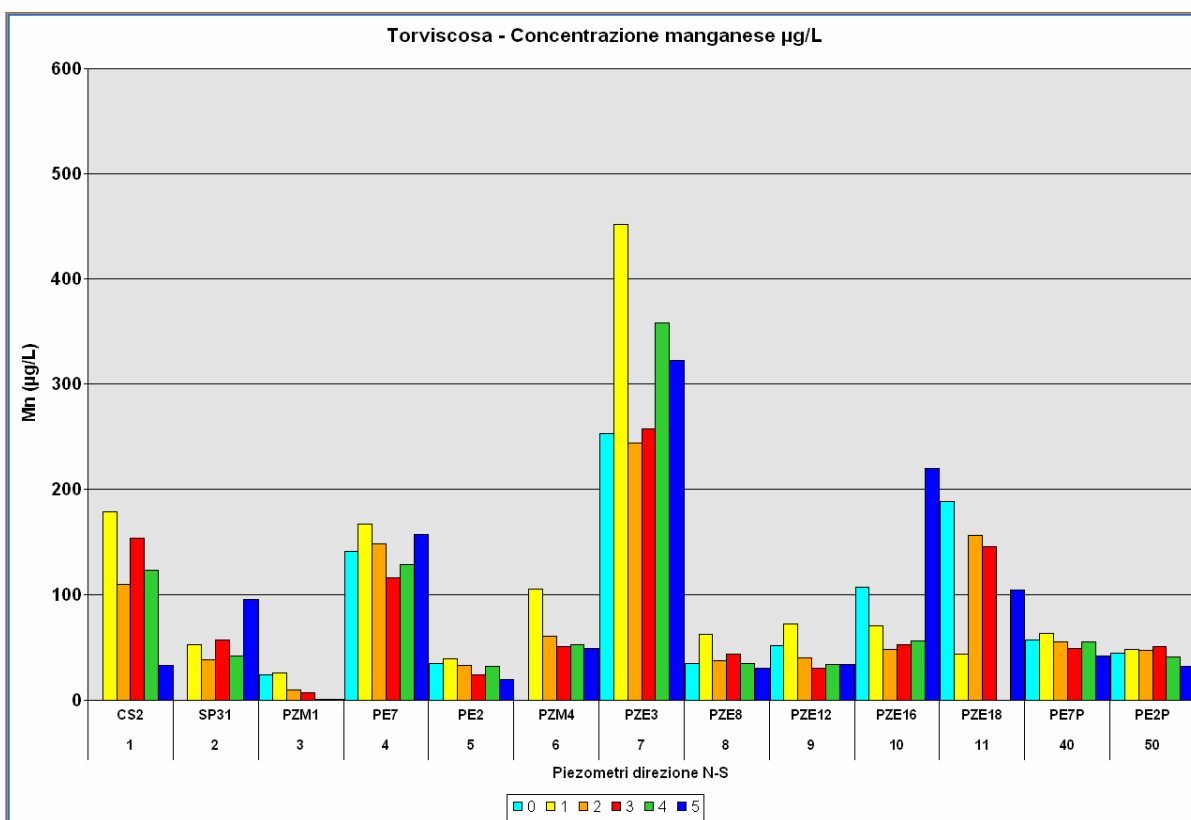


Figura 36 Torviscosa – Manganese confronto fra piezometri

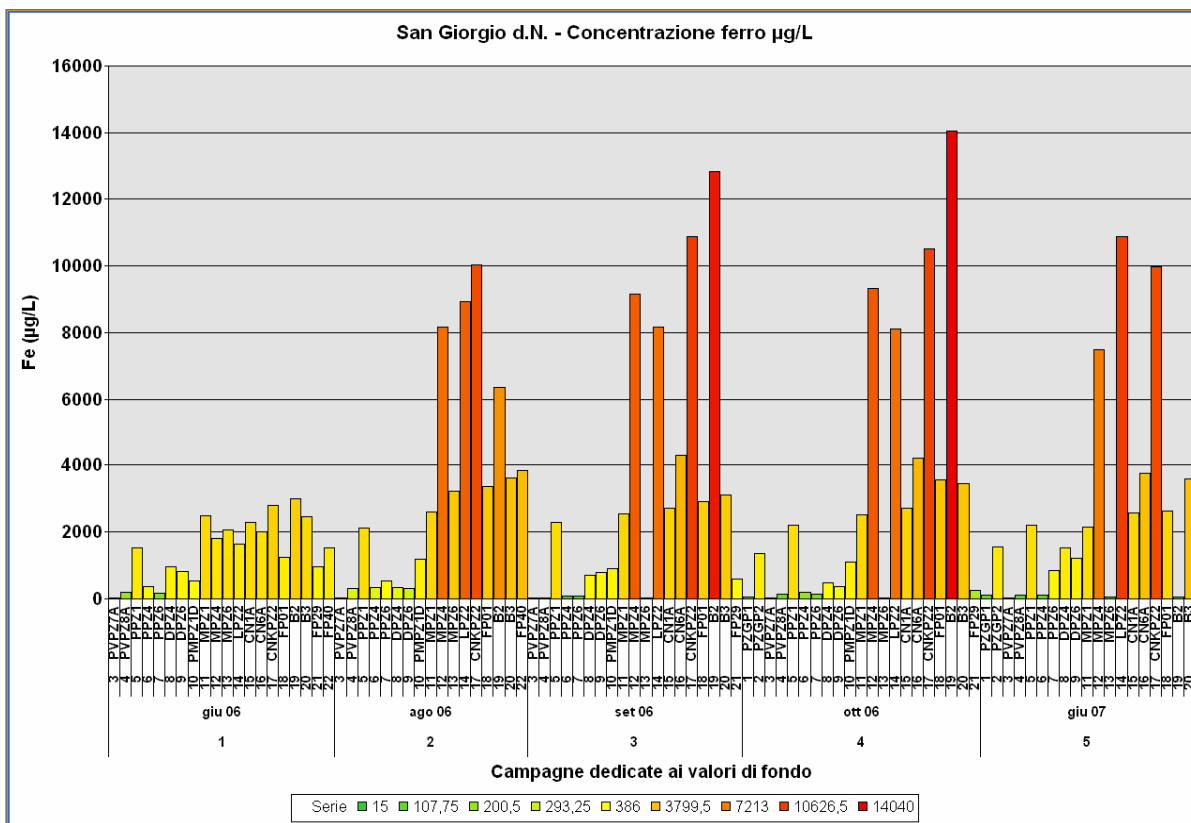


Figura 37 San Giorgio di Nogaro – Ferro confronto fra campagne

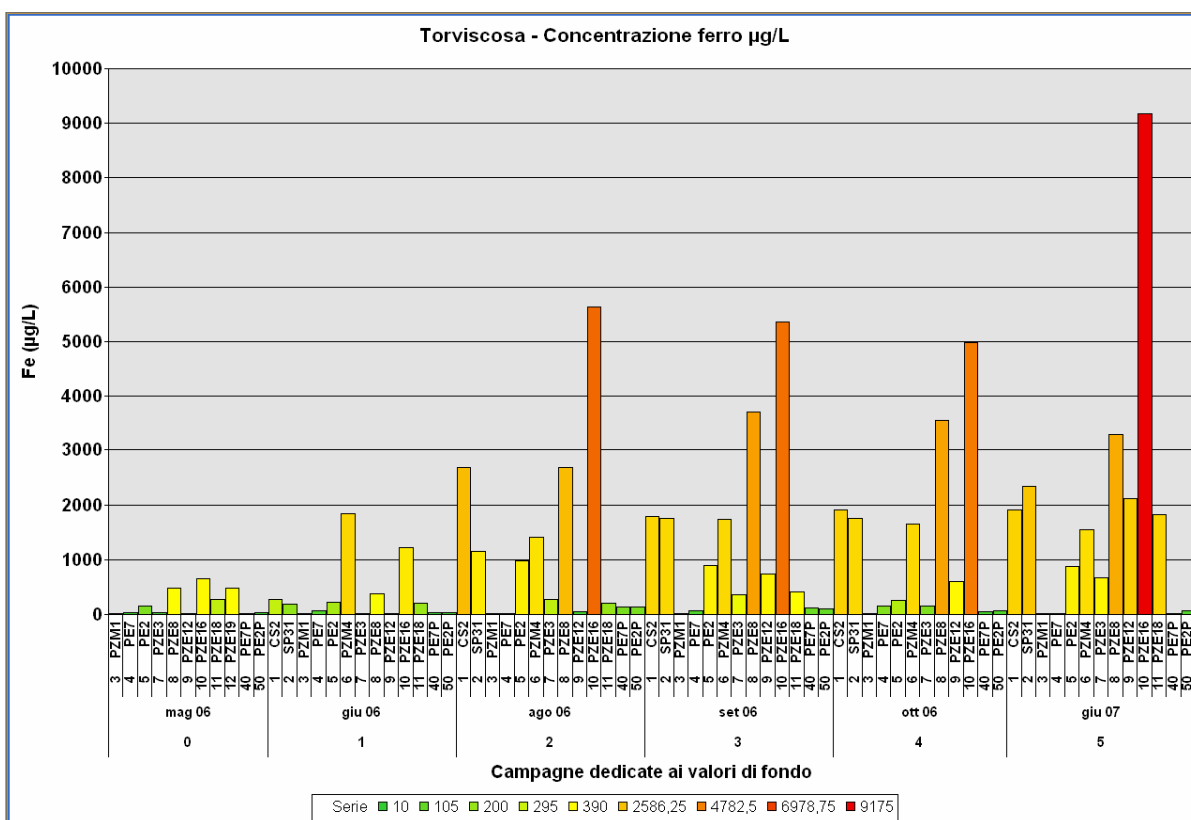


Figura 38 Torviscosa – Ferro confronto fra campagne

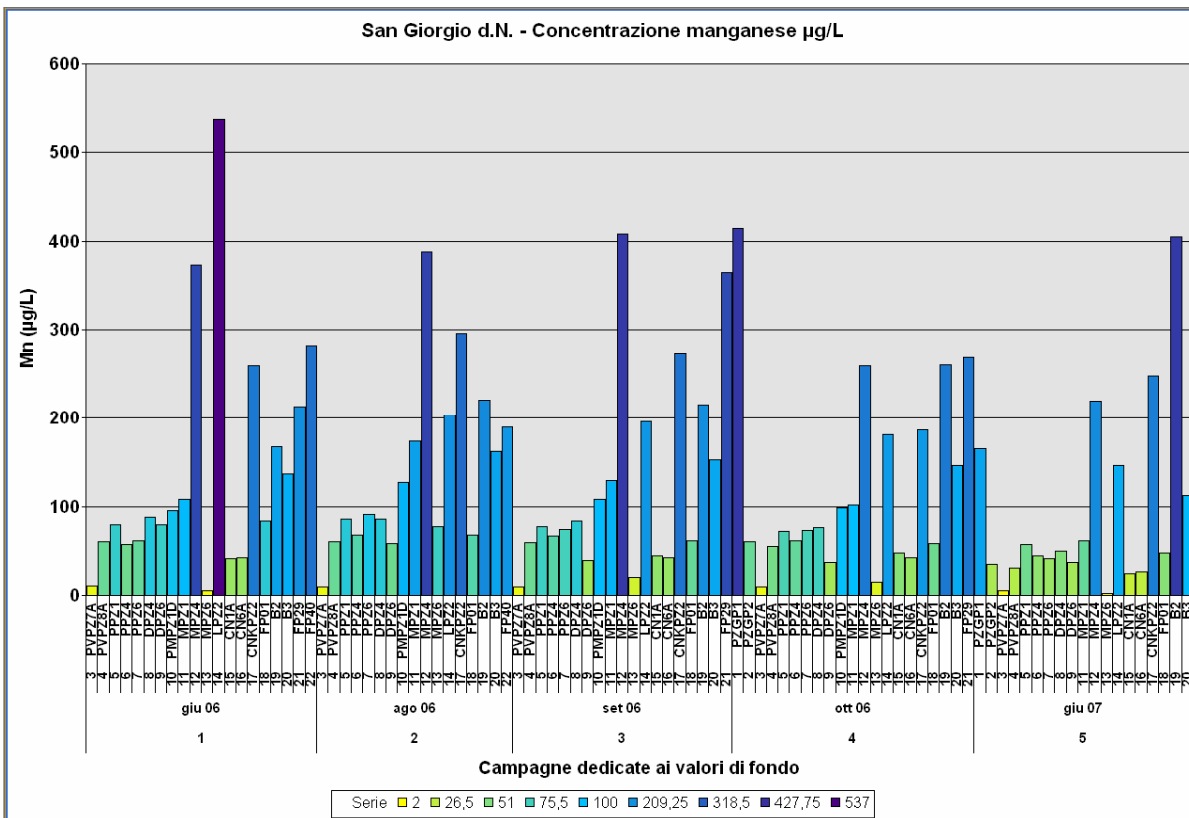


Figura 39 San Giorgio di Nogaro – Manganese confronto fra campagne

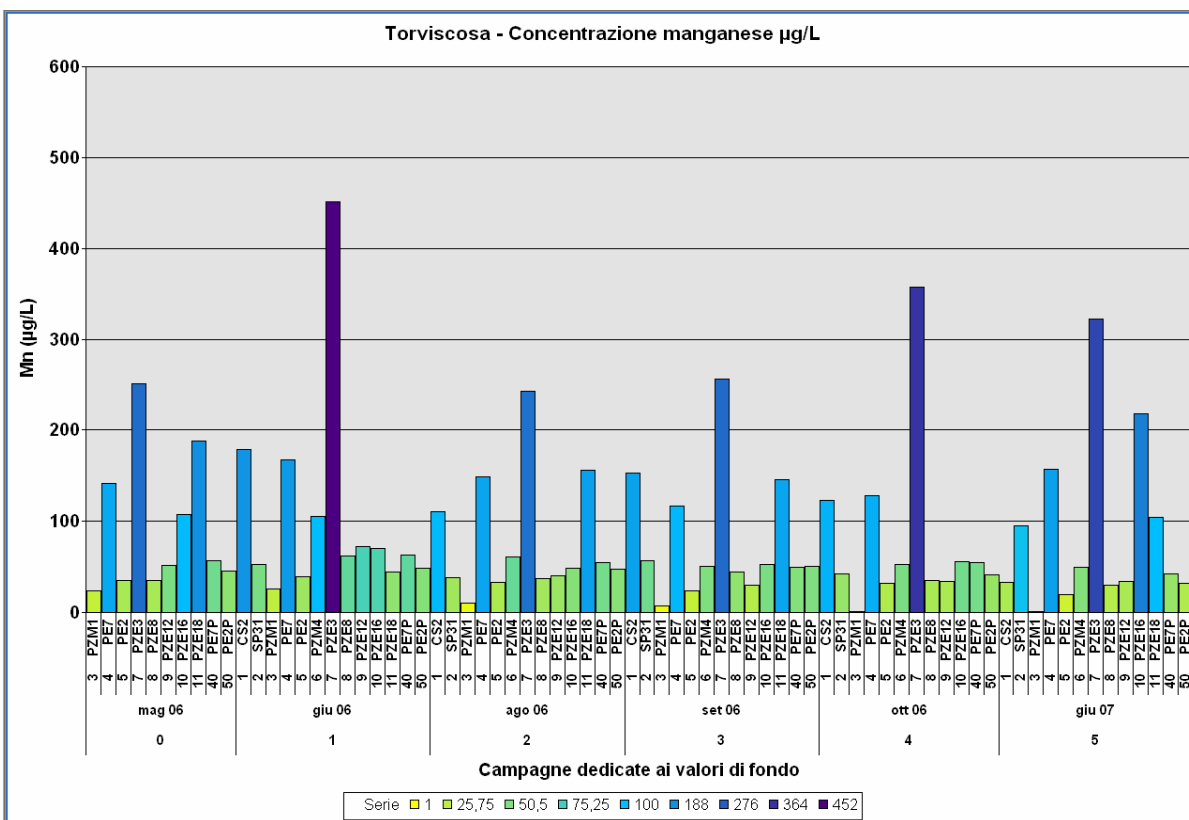


Figura 40 Torviscosa – Manganese confronto fra campagne



### 3.4.3.1 Solidi sospesi

Studi scientifici hanno dimostrato che la mobilità e la solubilizzazione di molti elementi chimici, compresi ferro e manganese, dipendono dal pH, dal potenziale redox e dalla natura e tipologia di interazione tra acqua e suolo. In laboratorio la lisciviazione dei metalli mostra un maggiore rilascio di manganese e ferro dal terreno alle acque se effettuata sotto agitazione, in condizioni di turbolenza (BOTES P.J., 2003).

Durante le campagne si è riscontrato che in diversi casi l'acqua prelevata risultava torbida e pertanto è stato valutato anche il contenuto di solidi sospesi in buona parte dei campioni raccolti e su tali campioni sono stati determinati i metalli (vedi par 2.1.4). I risultati ottenuti dimostrano come la frazione fine sia legata alla presenza di ferro nella stessa, infatti all'aumentare dei solidi sospesi aumenta, con una certa linearità, il ferro contenuto negli stessi ( $\text{Fe } \mu\text{g/L nei ss} = 240 \cdot \text{ss} - 1600$ ;  $R^2 = 0,62$ ). Inoltre confrontando il ferro contenuto nei solidi sospesi con il ferro presente in soluzione si può riscontrare una relazione di proporzionalità. Normalizzando entrambi i dati attraverso una trasformazione logaritmica si individua, nei due siti di San Giorgio di Nogaro e Torviscosa, una relazione lineare molto simile. Questo dimostra che esiste una correlazione tra il ferro rilevato nelle acque dei piezometri ed il contenuto di ferro nei solidi sospesi e, di conseguenza, con i solidi sospesi stessi.

Quindi la frazione fine presente in sospensione influenza il contenuto di ferro nelle acque.

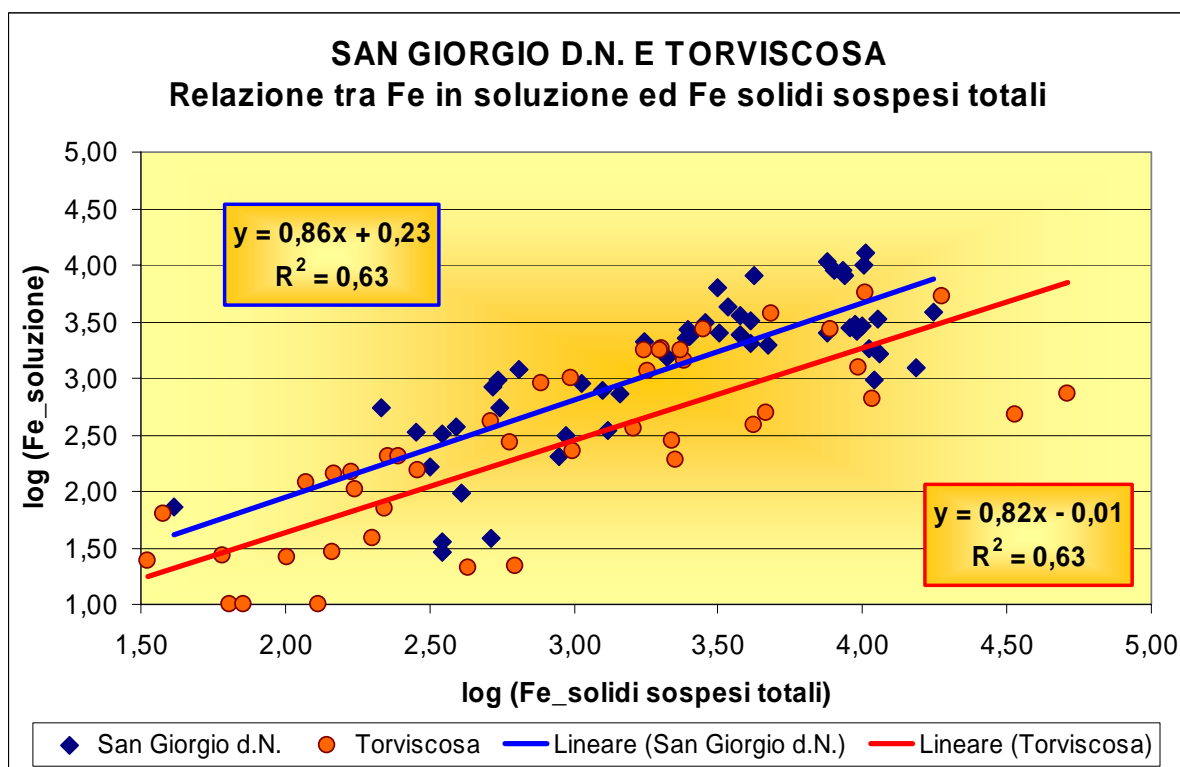


Figura 41 Ferro in soluzione e nei solidi sospesi totali

Il manganese, oltre ad avere un intervallo di concentrazioni decisamente ristretto rispetto al ferro, risente maggiormente della tipologia di contatto tra acqua e suolo e quindi delle condizioni di prelievo (BOTES P.J., 2003). E' probabile che questi fattori non permettano di trovare correlazioni dirette con questo elemento. In ogni caso, per la determinazione corretta di ferro e manganese, alla base di qualsiasi raccolta dati dovrebbero essere garantite le migliori e più costanti condizioni all'atto del prelievo a partire dalla realizzazione dei piezometri fino alle metodiche di spurgo e raccolta del campione, evitando il più possibile difficoltà di ricarica e torbidità che influenzino o alterino i risultati finali. Tali condizioni, nel sito in esame, risultano spesso difficili da ottenere a causa delle particolari caratteristiche dei suoli e della falda.

### 3.5 EFFETTI DELLA SALINITÀ

Negli ambienti lagunari, di transizione tra la terraferma ed il mare, l'acqua sotterranea ha un ruolo primario nel trasporto dei soluti creando un gradiente di salinità dall'entroterra al mare. Nelle zone di interscambio tra le acque sotterranee e le acque salmastre il trasporto dei soluti è governato dagli equilibri di densità e dalla forza tidale di alta e bassa marea (SHARON et al., 2006). La Figura 42 mostra come in tre piezometri della baia di Waquoit (Massachusetts) le concentrazioni di ferro e manganese crescano con l'aumentare della salinità (BONE et al., 2006, TESTA et al., 2002).

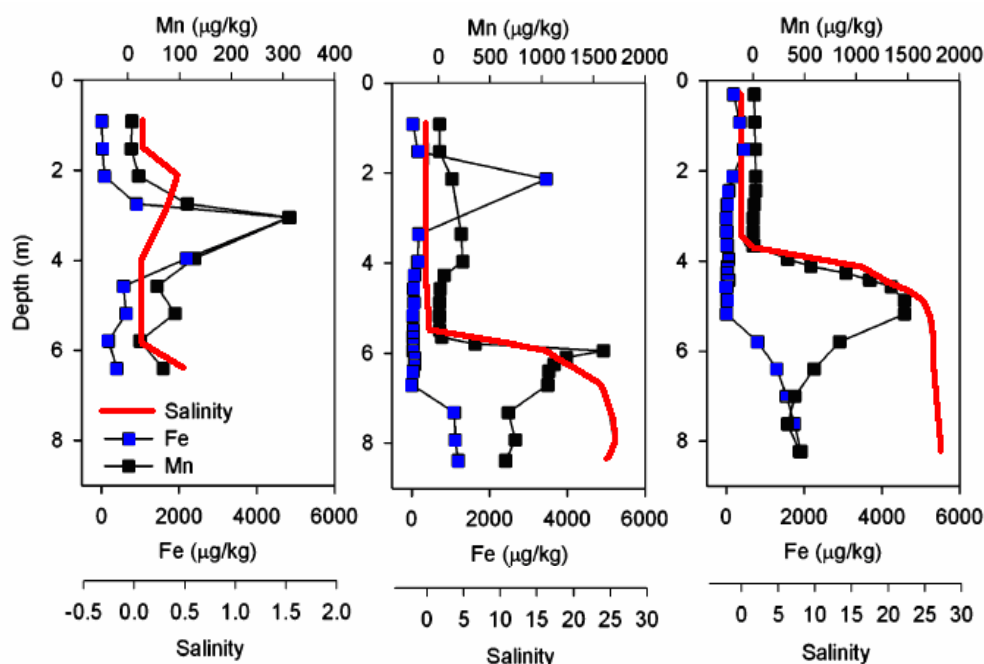


Figura 42 Fe , Mn e salinità - da Bone et al., 2006

Per valutare gli effetti della salinità nel rilascio dei metalli in studio dai terreni alle acque sono stati effettuati alcuni test di cessione.

### 3.5.1 Test di cessione 1

I test di cessione hanno avuto come obiettivo lo studio del rilascio dei metalli dal terreno alle acque e mirano a riprodurre un sistema reale semplificandolo mantenendo costanti alcune variabili al fine di

	Terreno 1	Terreno 2	T1/T2
Orizzonte	Limo argilloso con torba	Limo argilloso debolmente sabbioso con torba	
Profondità	UM 4,2-5,2 m	4,0-5,0 m	
Al	mg/kg ss 24000		-
Sb	mg/kg ss <0,5	<0,1	-
As	mg/kg ss 7,4	8,6	0,9
Be	mg/kg ss 0,8	0,2	3,4
Cd	mg/kg ss <0,5	<0,1	-
Co	mg/kg ss 9,2	6,9	1,3
Cr tot	mg/kg ss 47	16	3,0
CrIV	mg/kg ss <0,5	<0,5	-
Fe	mg/kg ss 22000	11000	2,0
Mn	mg/kg ss 275	300	0,9
Hg	mg/kg ss <0,5	<0,1	-
Ni	mg/kg ss 50	30	1,7
Pb	mg/kg ss 40	2	20,0
Cu	mg/kg ss 44	11	3,8
Se	mg/kg ss <0,5	<0,1	-
Tl	mg/kg ss <0,5	<0,5	-
V	mg/kg ss 40	15	2,6
Zn	mg/kg ss 100	25	4,1
Sost Orga	% su ss 32	18	1,8

poterne studiare altre. Riprodurre un sistema reale in laboratorio è sempre difficile, perché i sistemi naturali sono complessi e piccole variazioni possono innescare reazioni a catena all'interno del sistema. Di conseguenza le oscillazioni che si evidenziano nelle concentrazioni di ferro e manganese possono essere legate alle condizioni di laboratorio.

Il primo test di cessione è stato effettuato su 2 campioni di terreno scelti in base alle elevate concentrazioni di Fe e Mn nel suolo ed alle concentrazioni rispettivamente elevate e ridotte nelle acque. In Tabella 10 si riportano le caratteristiche chimiche dei due terreni T1 e T2 che sono messe a confronto nell'ultima colonna.

Tabella 10 Caratteristiche dei terreni del test di cessione 1

Il test ha riproposto da un lato le condizioni in ambiente salino, dall'altro le condizioni in ambiente privo di sali. Per la descrizione della metodica si rimanda al paragrafo 2.3.1.

L'influenza della salinità nella cessione dei metalli oggetto di studio è stata determinante, poiché il rilascio dei metalli analizzati in ambiente salino è stato più elevato rispetto allo stesso terreno in acqua distillata (Tabella 11). Fa eccezione il ferro per T2, le cui media e mediana sono superiori in acqua distillata, ma bisogna tener conto, in questo caso, che i valori riscontrati sono bassi e con una forte variabilità.

Il test ha confermato che le concentrazioni di ferro e manganese rilevate nelle acque sono superiori nel caso del T1 ed inferiori nel caso di T2, come riscontrato nelle analisi delle acque sotterranee relative ai piezometri corrispondenti ai terreni utilizzati nel test (Figura 43). Il rilascio dipende quindi anche dal tipo di terreno e dalle sue caratteristiche chimico-fisiche.

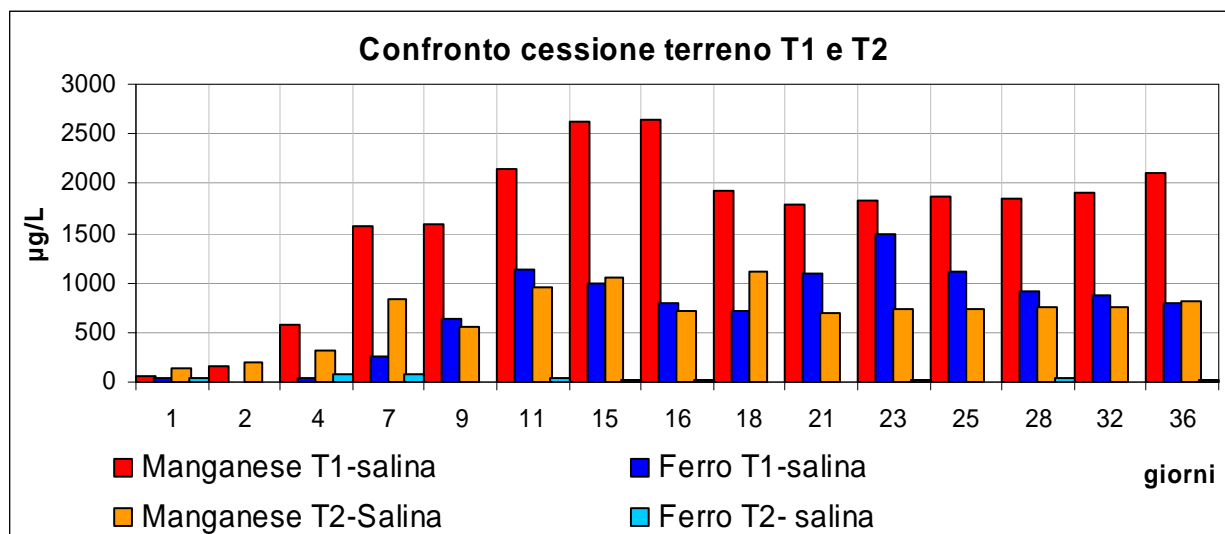


Figura 43 Confronto tra le cessioni dei 2 terreni

Tabella 11 Risultati delle cessioni di alcuni metalli analizzati durante la cessione 1

Metalli µg/L	min	max	media	mediana	terreno	soluzione
Manganese	<1	440	203	264	T1	acqua distillata
	50	2640	1639	1840		soluzione salina
	<1	76	21	19	T2	acqua distillata
	130	1121	690	739		soluzione salina
Ferro	10	101	51	56	T1	acqua distillata
	5	1489	692	803		soluzione salina
	<10	60	33	34	T2	acqua distillata
	<10	81	24	13		soluzione salina
Nichel	<1	<1	<1	<1	T1	acqua distillata
	6	21	13	13		soluzione salina
	<1	<1	<1	<1	T2	acqua distillata
	5	13	8	8		soluzione salina
Arsenico	<1	6	3	3	T1	acqua distillata
	2	13	6	4		soluzione salina
	<1	<1	<1	<1	T2	acqua distillata
	<1	<1	<1	<1		soluzione salina
Zinco	<1	12	2	1	T1	acqua distillata
	19	41	28	28		soluzione salina
	<1	16	4	1	T2	acqua distillata
	12	38	20	17		soluzione salina

### 3.5.1.1 Manganese

Le concentrazioni di manganese in soluzione salina hanno evidenziato concentrazioni significativamente maggiori nel terreno T1 rispetto a T2. Nel primo caso, dopo una crescita iniziale che raggiunge un massimo di 2640 µg/L nel giorno 16, dal 18esimo giorno i valori tendono a stabilizzarsi intorno ad un valore di circa **1900 µg/L**, variando tra un minimo di 1790 µg/L ed un massimo di 2100

µg/L. Nel secondo caso il valore massimo è stato determinato nel giorno 18, similmente al terreno T1, ma con un valore di 1121 µg/L a seguito del quale la media dei valori si assesta intorno a **750 µg/L**. Pertanto, pur con un simile valore di manganese nel terreno, il rapporto delle concentrazioni raggiunte nelle acque in condizioni di equilibrio risulta:

$$MANGANESE = \frac{T1}{T2} = \frac{1891 \mu\text{g} / \text{L}}{749 \mu\text{g} / \text{L}} = 2,5 .$$

La cessione in soluzione non salina non permette di delineare un chiaro andamento nei valori in quanto le concentrazioni raggiunte sono piuttosto modeste.

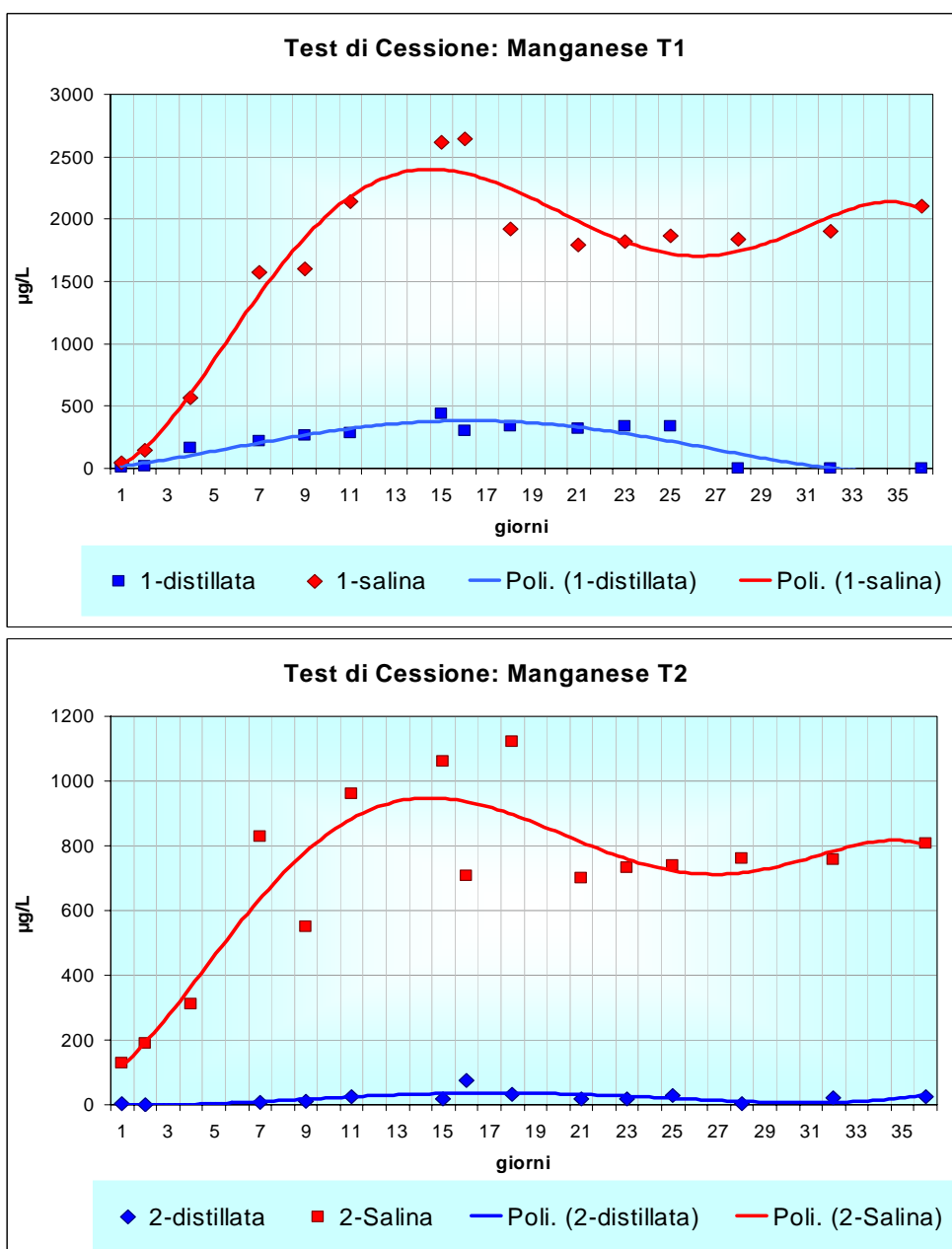


Figura 44 Manganese test cessione 1

### 3.5.1.2 Ferro

Nonostante la variabilità delle concentrazioni del ferro nella cessione in soluzione salina del terreno T1, si è potuta riscontrare una crescita iniziale pressoché esponenziale delle concentrazioni, che si è conclusa il giorno 11 del test. Successivamente e fino al 23 giorno le concentrazioni si sono portate intorno ad un valore di circa 900 µg/L in leggero decremento, per stabilizzarsi sugli **800 µg/L**. Nel caso del terreno T2 il valore massimo si raggiunge il settimo giorno in soluzione salina (81 µg/L) e la concentrazione all'equilibrio è di circa 25 µg/L, pertanto poco significativa. Il confronto tra le cessioni dei due terreni in soluzione salina è visibile in Figura 45. Quindi, a fronte di un rapporto 2 a 1 nel terreno, valutando nelle acque i valori raggiunti alle rispettive condizioni di equilibrio, si ottiene:

$$FERRO = \frac{T1}{T2} = \frac{800 \mu g / L}{25 \mu g / L} = 32.$$

In acqua distillata non è possibile evidenziare un andamento per i valori di ferro in quanto, come per il manganese, le concentrazioni raggiunte sono molto modeste e le variabilità elevate. Per questo motivo non si riportano i risultati relativi alla cessione in soluzione non salina.

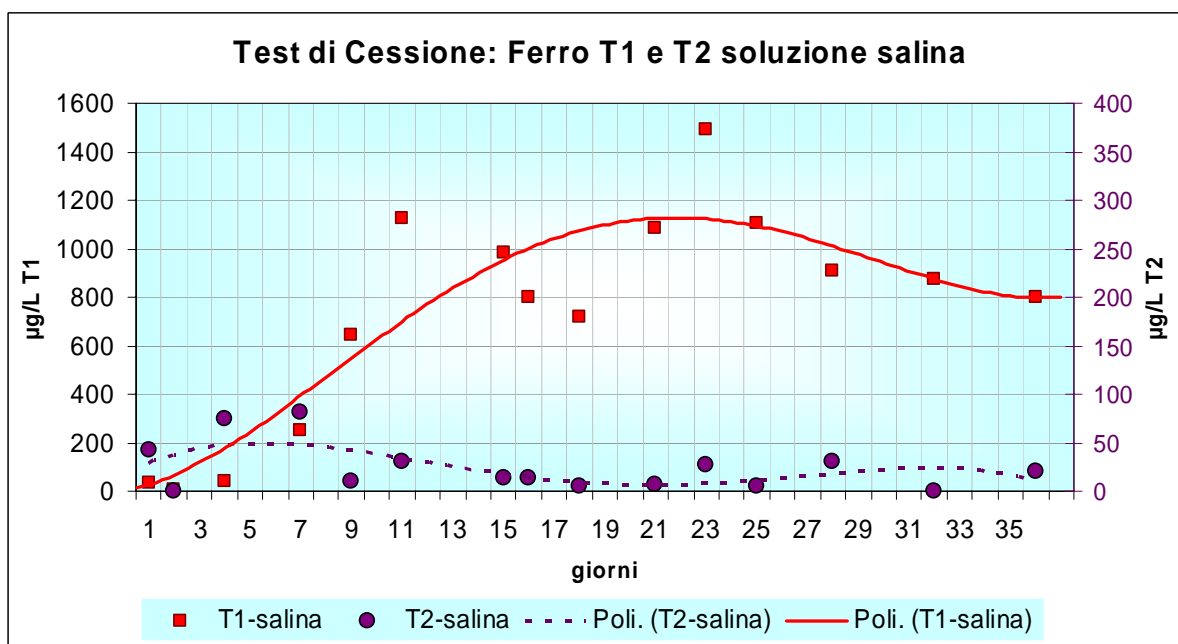
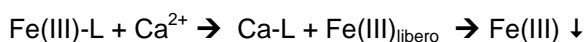


Figura 45 Ferro test cessione 1

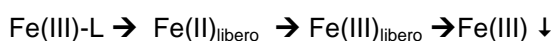
## 3.6 EFFETTI DEL POTENZIALE REDOX E DELLA CONCENTRAZIONE DEGLI IONI H<sup>+</sup> (pH)

La mineralogia di ferro e manganese è complessa; questi elementi sono presenti in natura sotto diversi stati di ossidazione da cui derivano più forme di ossidi ed idrossidi. L'incremento delle loro concentrazioni nelle acque, spesso diffuso in ampie zone, è legato a particolari condizioni di pH,

potenziale redox, presenza di solfuri, sostanza organica o particolari microrganismi (SALLANKO et al., 2004, BAUMANN et al., 2006). Altri fattori che contribuiscono sono: la concentrazione dei metalli in competizione con ferro e manganese, la presenza di ioni in grado di formare complessi inorganici o chelati organici e le interazioni batteriche (CANTORE et al., 1968, BOTES P.J., 2003). Il ferro si presenta in 4 stati di ossidazione: II, III, IV, VI. I primi due, ione ferroso e ferrico sono i più abbondanti (DITORO et al., 1998). Cloruro e solfato di ferro sono solubili in acqua mentre carbonati ossidi e solfuri hanno solubilità limitata. Studi scientifici dimostrano che, in ambienti lagunari e costieri, dove sono elevati il valore di pH e le concentrazioni dei cationi, avviene la dissociazione del ferro(III) e la sua conseguente precipitazione secondo la reazione:



dove Fe(III)-L e Ca-L rappresentano le forme complessate dal legante L, che può essere costituito da acidi fulvici, umici o altro. Pertanto alte concentrazioni di cationi favoriscono la solubilizzazione dei complessi organici del ferro attraverso le reazioni di scambio cationico. In aggiunta si possono verificare anche dei meccanismi biologici di riduzione a livello di membrana e fotochimici, che portano al passaggio da ferro(III) a ferro(II) liberando lo stesso dal legante (KENSHI K., 1999):



L'ambiente anossico può favorire il passaggio di ferro e manganese dal suolo all'acquifero. Diversi studi dimostrano che la riduzione del manganese precede quella del ferro in quanto le concentrazioni di manganese sono massime in intervalli di potenziale redox compresi tra 150 e 0 mV circa, mentre a potenziali negativi viene reso maggiormente disponibile il ferro. In queste condizioni, O<sub>2</sub> ed NO<sub>3</sub> sono già stati consumati ed i batteri utilizzano Mn<sup>4+</sup> come accettore di elettroni per la denitrificazione (THAYALAKUMARAN et al., 2004).

Il manganese è un elemento essenziale di molti minerali e si trova sotto forma di composti carbonatici o silicatici e come ossido. Avendo dimensioni simili a calcio e magnesio può facilmente sostituirsi a questi elementi ed essere inglobato nelle strutture minerali. Il manganese è presente in natura in 5 stati di ossidazione: II, III, IV, VI, VII dei quali II e IV sono quelli predominanti, il primo è solubile in acqua a differenza del secondo che precipita sotto forma di ossidi ed idrossidi. La trasformazione spontanea del manganese dall'uno all'altro stato di ossidazione è governata dal pH e dal potenziale redox (BOTES P.J., 2003, DITORO et al., 1998).

Nella Figura 46 si osservano i diagrammi di stato di ferro e manganese che distinguono le forme solubili da quelle insolubili in funzione del pH e del potenziale redox. Si può notare che la finestra di pH e redox del ferro solubile è più restrittiva rispetto a quella del manganese. Se si aggiunge la variabile salinità, la solubilizzazione si complica ulteriormente (Figura 47).

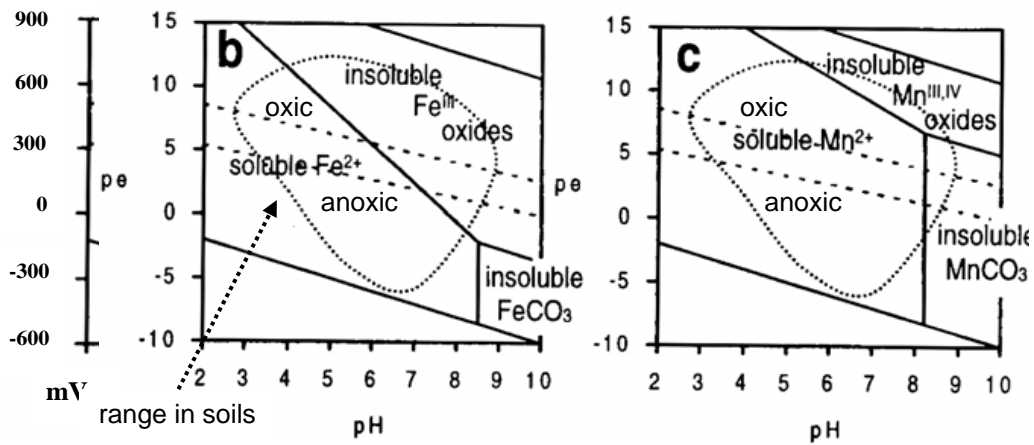


Figura 46 Diagrammi di stato Fe e Mn - da Johansson J., 2005

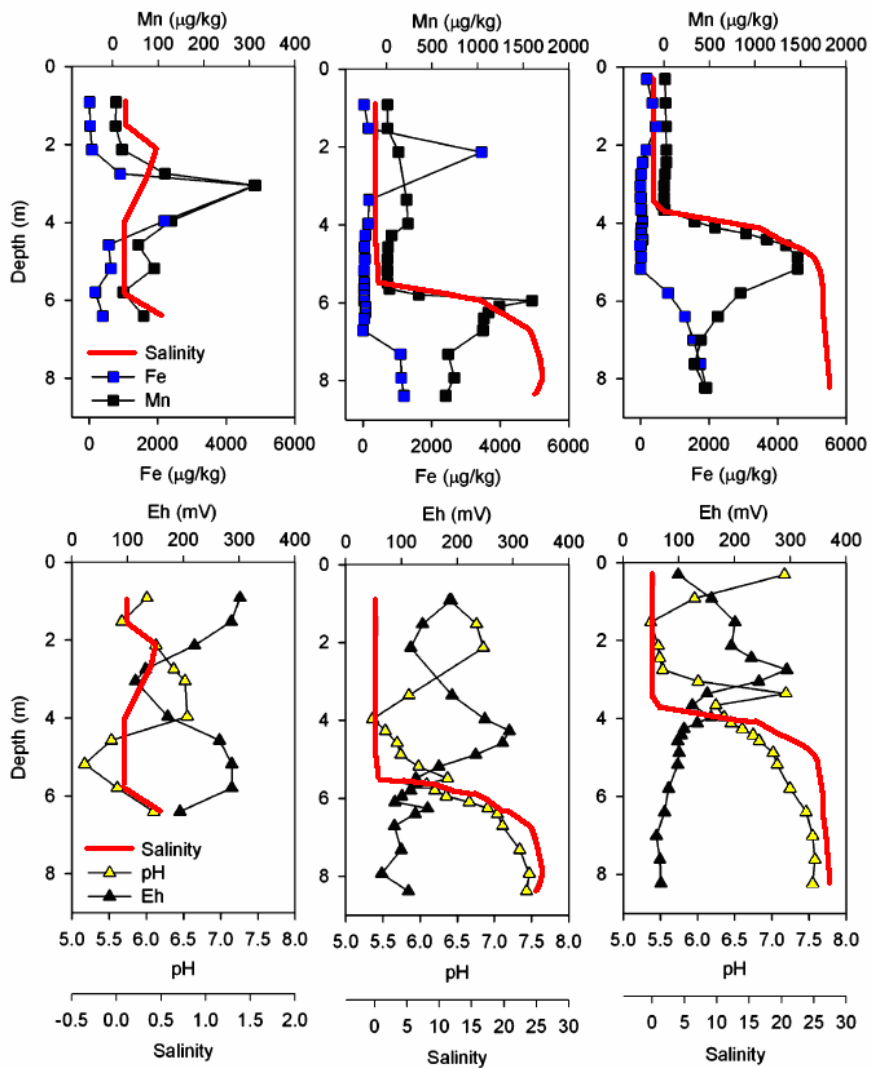
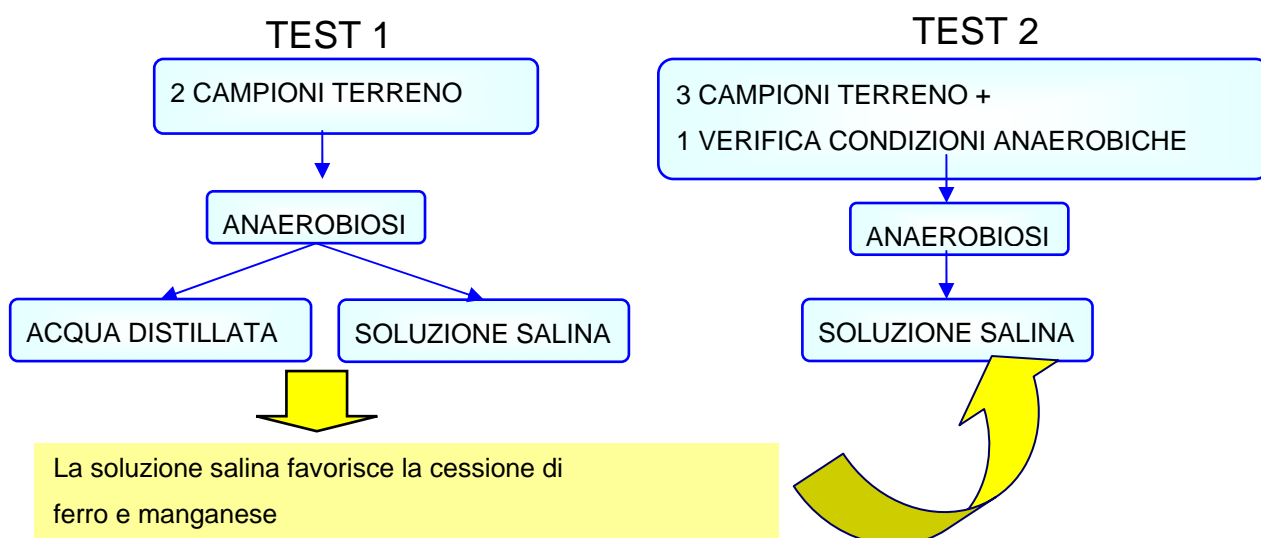


Figura 47 Potenziale redox e pH vs salinit  - da Bone et al., 2006



### 3.6.1 Test di cessione 2

I risultati del primo test di cessione hanno permesso di stabilire che la soluzione salina favorisce la mobilizzazione dei metalli oggetto di studio, come riportato a livello bibliografico, pertanto il secondo test si è svolto esclusivamente in soluzione salina. In questa seconda fase sono state introdotte le variabili potenziale redox ed pH, al fine di individuare come queste potevano influenzare il sistema. Inoltre l'obiettivo di questo test di cessione è stato distinguere le forme di ferro ossidato o ridotto e determinarne le dinamiche in funzione dello stato ossido-riduttivo del sistema.



I terreni sono stati scelti in funzione del loro contenuto di ferro e manganese nelle acque. Per confronto è stato scelto un campione di terreno il più possibile simile al T1, ottenuto dallo stesso sondaggio ed orizzonte del precedente, per il quale peraltro è stata indicata la presenza di torba. Il controllo ha permesso di verificare la riproducibilità tra il primo ed il secondo test. Per escludere interferenze dovute alle modalità di prelievo delle aliquote, inoltre, è stato analizzato un secondo campione sempre dello stesso terreno T1, mantenuto in condizioni di anossia per 15 gg. Le analisi comparate hanno permesso di escludere alterazioni del potenziale redox dovute alle modalità di prelievo.

Sono stati scelti, inoltre, altri due terreni che, alle profondità esaminate, sono classificati come argillosi. Per semplicità i terreni saranno denominati A, B e C, ed A coincide col terreno T1 del precedente test.

Su questi terreni è stata valutata anche la sostanza organica, espressa come percentuale su sostanza secca, in quanto è noto che i metalli formano, con leganti organici a basso peso molecolare, complessi solubili. Questi complessi si mantengono in soluzione e risultano sottratti ai meccanismi di adsorbimento e precipitazione nel terreno (ALLOWAY B.J., 1990). Il fenomeno di adsorbimento è particolarmente importante in presenza di argille. I colloidi argillosi portano alla superficie cariche

negative che attraggono i cationi. Questi vengono adsorbiti elettrostaticamente in funzione delle dimensioni dello ione idratato: quanto è minore il raggio idratato tanto è più mobile lo ione e favorito l'adsorbimento (BAUMANN et al., 2006). Gli ioni adsorbiti possono essere scambiati in funzione della capacità di scambio cationico (CSC) dovuta alla densità di cariche negative presenti alla superficie dell'argilla. Condizione necessaria per la sostituzione del catione è che il quello sostituito abbia valenza maggiore. Lo scambio è influenzato dal pH in quanto, se lo ione sostituisce un H<sup>+</sup>, questo viene liberato in soluzione ed il pH in acqua diminuisce. Se le cariche sono già saturate da ioni, l'interazione tra pH e concentrazione in soluzione è più complessa (BOTES P.J., 2003; ALLOWAY B.J., 1990). La capacità di scambio cationico dipende pertanto dal pH, dalla presenza e tipologia di sostanza organica, dalla presenza di ossidi di ferro, manganese ed alluminio.

Tabella 12 Caratteristiche dei terreni del test di cessione 2

Parametro		A	B	C	A:B:C
Descrizione orizzonte		Limo ed argilla torbosi	Argilla consolidata	Argilla	Rapporti
Al	mg/kg ss	817	8163	1620	1 : 10 : 2
Cd	mg/kg ss	0,1	0,2	0,1	1 : 2 : 1
Cr tot	mg/kg ss	1,7	11,2	3,3	1 : 6 : 2
Fe	mg/kg ss	20000	41000	23000	1 : 2 : 1
Mn	mg/kg ss	250	670	400	1 : 2.7 : 1.6
Ni	mg/kg ss	1,5	8,2	2,9	1 : 5.5 : 2
Pb	mg/kg ss	0,7	2,2	2,7	1 : 3 : 4
Cu	mg/kg ss	0,5	3,5	3,5	1 : 7 : 7
Zn	mg/kg ss	2,0	10,6	5,1	1 : 5 : 2.5
Sost Org	% su ss	32	15	14	1 : 0.5 : 0.5

La Tabella 12 riporta le concentrazioni di alcuni metalli nei diversi terreni sottoposti a cessione. Nell'ultima colonna si sottolineano le differenze di concentrazione presenti tra i tre terreni A, B e C espresse come rapporto in relazione al terreno A.

In Figura 48 si riportano con una linea tratteggiata i valori di pH (in verde ✕), potenziale redox (in viola +), mentre con una linea continua sono rappresentati il ferro (in rosso ▲) ed il manganese (in blu ◆).

Risulta chiaramente che, il terreno C ha avuto una cessione di ferro e manganese minore rispetto agli altri terreni, a fronte di un pH più elevato e di un potenziale redox superiore. In prima analisi si deduce che questi parametri sono fondamentali per la cessione. Il pH ed il potenziale redox di questo terreno ricadono infatti nella zona degli ossidi insolubili di ferro e manganese (Figura 46 a pag. 55).

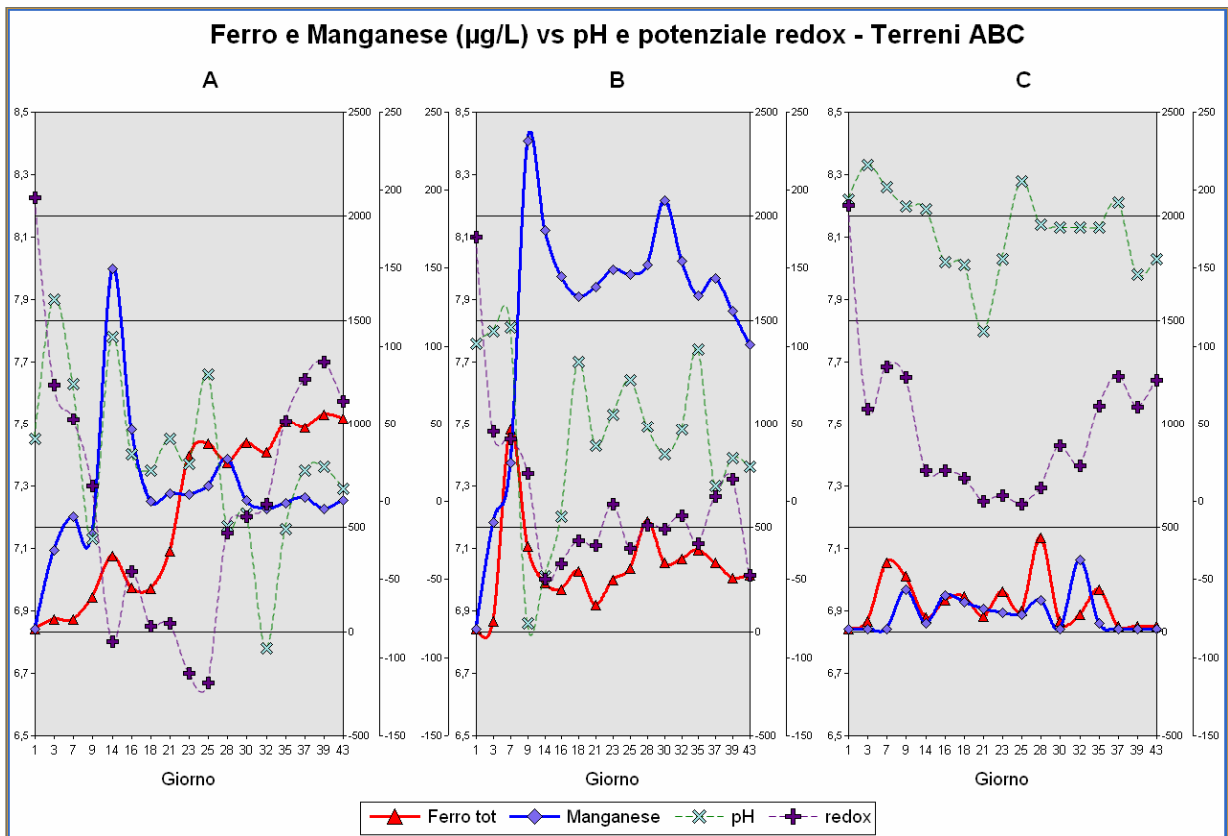


Figura 48 Ferro e manganese cessione 2

### 3.6.2 Manganese: cessione in soluzione salina

I risultati del test (Figura 48 e Figura 49) hanno evidenziato dei comportamenti molto diversi da parte dei tre terreni scelti ed hanno permesso di stabilire che:

- C ha rilasciato concentrazioni di manganese poco significative (max 345 µg/L),
- A dopo un picco massimo iniziale di 1750 µg/L si è stabilizzato sui 600 µg/L,
- B ha raggiunto i valori massimi registrati in assoluto durante il test (2360 µg/L) e si è quindi stabilizzato intorno 1700 µg/L
- A e B, analogamente, registrano i massimi assoluti durante i primi giorni del test.

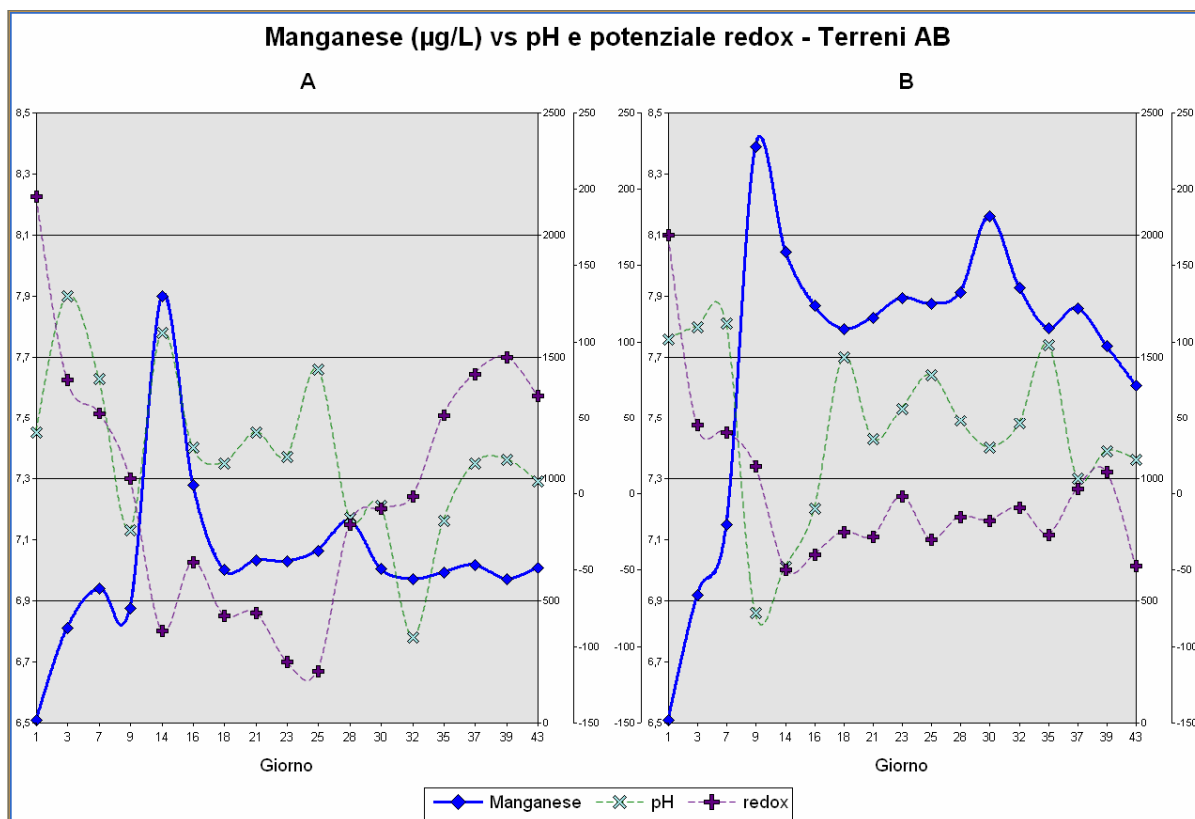


Figura 49 Manganese cessione 2

### 3.6.3 Ferro: cessione in soluzione salina

Analogamente a quanto avvenuto per il manganese, C non ha rilasciato concentrazioni di ferro significative, pertanto in Figura 50 si ripropongono i risultati dei soli terreni A e B.

Per entrambi si riscontra una iniziale presenza di ferro (III) che intorno al ventesimo giorno di cessione comincia a scendere a favore dell'aumento della concentrazione di ferro (II), che, al termine, sostituisce quasi completamente il ferro (III).

Nel terreno A il ferro totale ha raggiunto dei valori più o meno costanti intorno a 800 µg/L a partire dal giorno 20, confermando il dato ottenuto nella prima cessione (Figura 45 pag. 53). Nel secondo caso, pur avendo riscontrato nel terreno B valori di ferro due volte superiori ad A, le concentrazioni nelle soluzioni di cessione sono più basse.

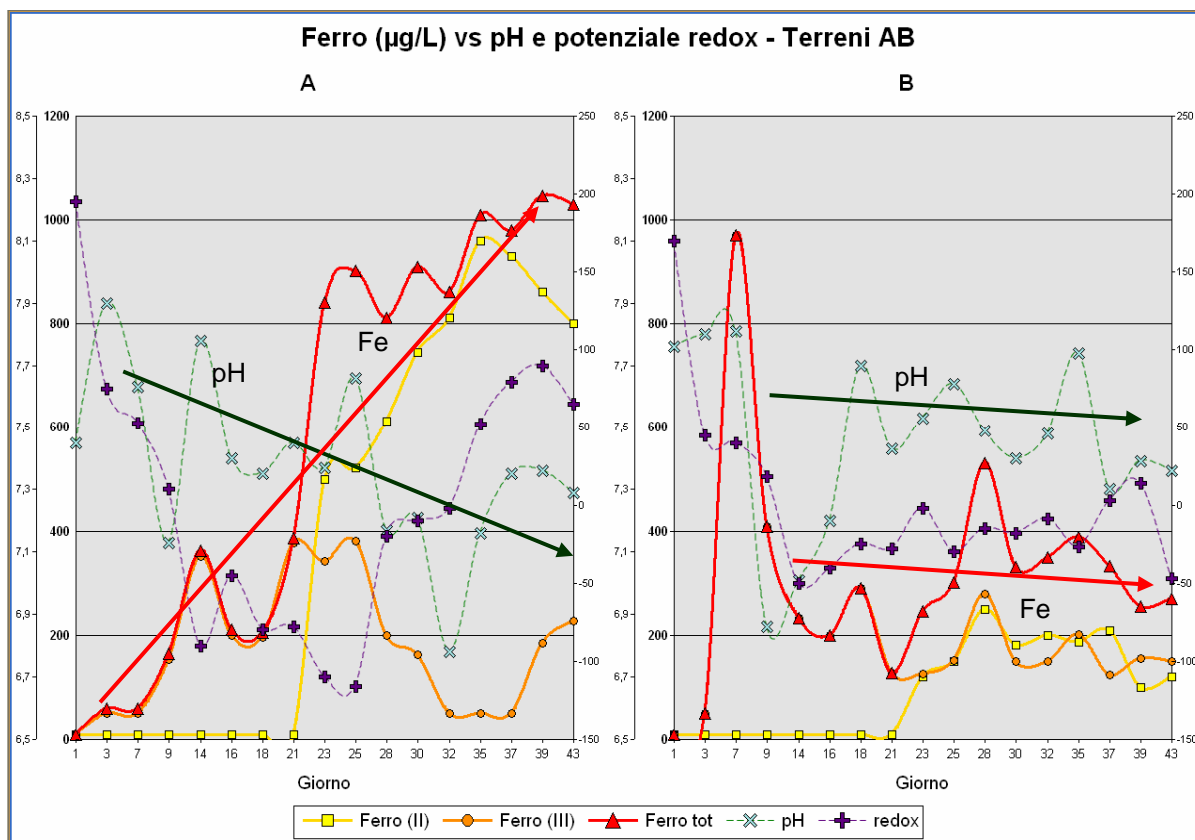


Figura 50 Ferro cessione 2

In Figura 50, oltre ai valori di pH (in verde ✕), potenziale redox (in viola +), sono indicati con una linea continua: il ferro totale (in rosso ▲) il ferro (III) (in arancione ●) ed il ferro (II) (in giallo ■).

Nel terreno A, caratterizzato dal un più basso contenuto di ferro rispetto al terreno B, il pH non ha mai raggiunto un equilibrio, tendendo a diminuire nel tempo fino a valori inferiori a 7. In queste condizioni la solubilizzazione del ferro II è favorita anche a potenziali positivi; infatti la cessione di questo terreno è stata la più elevata. Nel terreno B, il pH si stabilizza verso il 18esimo giorno intorno ad un valore di 7.5, mentre il potenziale è circa 0 mV. Probabilmente sono altre le reazioni favorite come il passaggio da  $Mn^{4+}$  a  $Mn^{2+}$  e da  $NO_3^-$  a  $N_2$  o a  $NO_2^-$  (Figura 51).

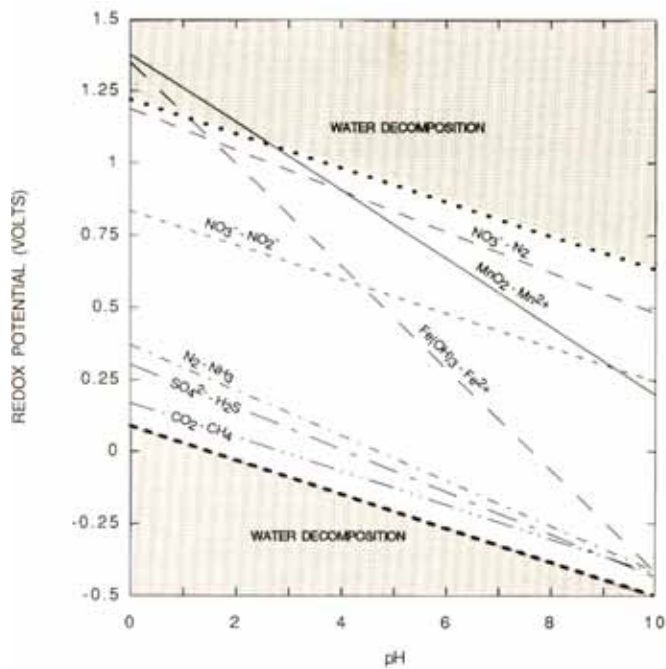


Figura 51 Diagramma di stato in presenza dei più importanti elementi nelle acque (da Johansson J., 2005)

In conclusione si è osservato che la cessione di manganese, in condizioni di pH e redox favorevoli, sembra seguire la concentrazione rilevata nel terreno, mentre per il ferro questo non accade, pertanto sono determinanti le condizioni chimico-fisiche della cessione.

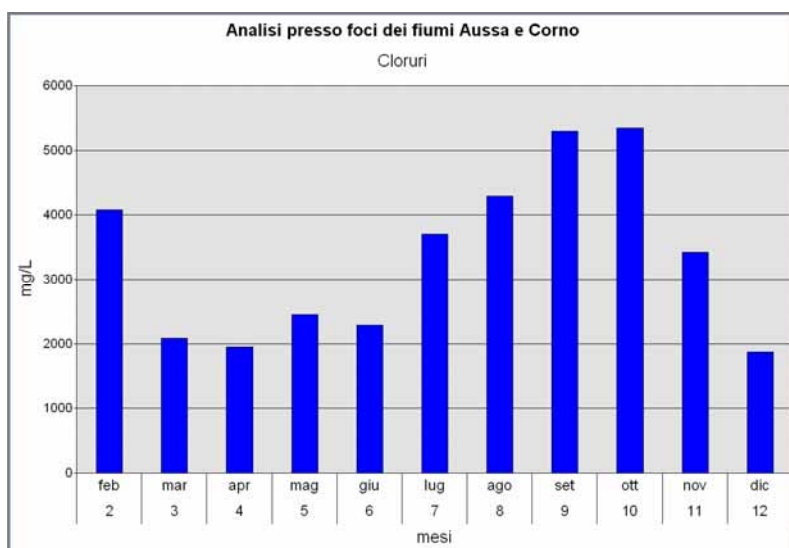
In sintesi i risultati del 2° test di cessione sono:

<p>Fe nei terreni</p> <p>A = 6700 mg/Kgss</p> <p>B = 45000 mg/Kgss</p> <p>C = 12500 mg/Kgss</p>		<p>Fe<sub>(eq)</sub> nei test di cessione</p> <p>A = 800 µg/L</p> <p>B = 300 µg/L</p> <p>C &lt; 200 µg/L</p>
<p>Mn nei terreni</p> <p>A = 235 mg/Kgss</p> <p>B = 670 mg/Kgss</p> <p>C = 400 mg/Kgss</p>		<p>Mn<sub>(eq)</sub> nei test di cessione</p> <p>A = 600 µg/L</p> <p>B = 1700 µg/L</p> <p>C &lt; 200 µg/L</p>

### 3.7 EFFETTO LAGUNA

I test di cessione sono stati utili per confermare come variazioni di salinità, pH e potenziale redox condizionano il rilascio di ferro e manganese dal terreno alle acque.

Figura 52 Aumento cloruri alle foci dei fiumi Aussa - Corno (2006)



Durante le campagne dedicate alla valutazione dei valori di fondo si sono verificati aumenti contemporanei delle concentrazioni di ferro a San Giorgio di Nogaro ed a Torviscosa (Figura 37 e Figura 38) coincidenti con un aumento dei cloruri alle foci dei fiumi Aussa e Corno (Figura 52).

Pertanto si è voluto approfondire il meccanismo d'azione dei cloruri nei confronti della cessione di ferro dal terreno alle acque con un confronto oltre che temporale, anche spaziale.

Dai prelievi effettuati in numerosi piezometri nel corso delle analisi di validazione nel periodo da gennaio 2005 a giugno 2007 si evince una corrispondenza tra le concentrazioni di ferro e cloruri nella acque della falda oggetto di studio (Figura 53).

Valutando l'andamento delle concentrazioni medie di cloruri nei transetti A, B, C ed E (cfr. Figura 7 pag. 10) si conferma che il contenuto degli stessi aumenta con la vicinanza al fiume o alla laguna. Fa eccezione il transetto B, collocato a nord, che non sembra influenzato dalla vicinanza del fiume. A questa altezza infatti i risultati raccolti per la caratterizzazione delle acque del fiume Corno non evidenziavano particolari innalzamenti di anioni e cationi (paragrafo 3.3.1).

Nel determinare le elevate concentrazioni di cloruri nelle acque dei piezometri, oltre alla distanza dal fiume stesso e dalla laguna si ritiene giochino un ruolo di rilievo le discontinuità naturali ed antropiche quali la conformazione del fiume, gli interventi di costruzione ed arginamento che si sono succeduti nel tempo e gli apporti di materiali.

TIHANSKY A.B. (2005) stabilisce che fino a 20 mg/L di cloruri, e conducibilità elettrica intorno ai 500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , un'acqua può essere considerata dolce, mentre viene definita di origine marina se ha più di 19000 mg/L di cloruri, con conducibilità elettrica superiore a 50000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; nei casi intermedi si parla di acque di transizione.

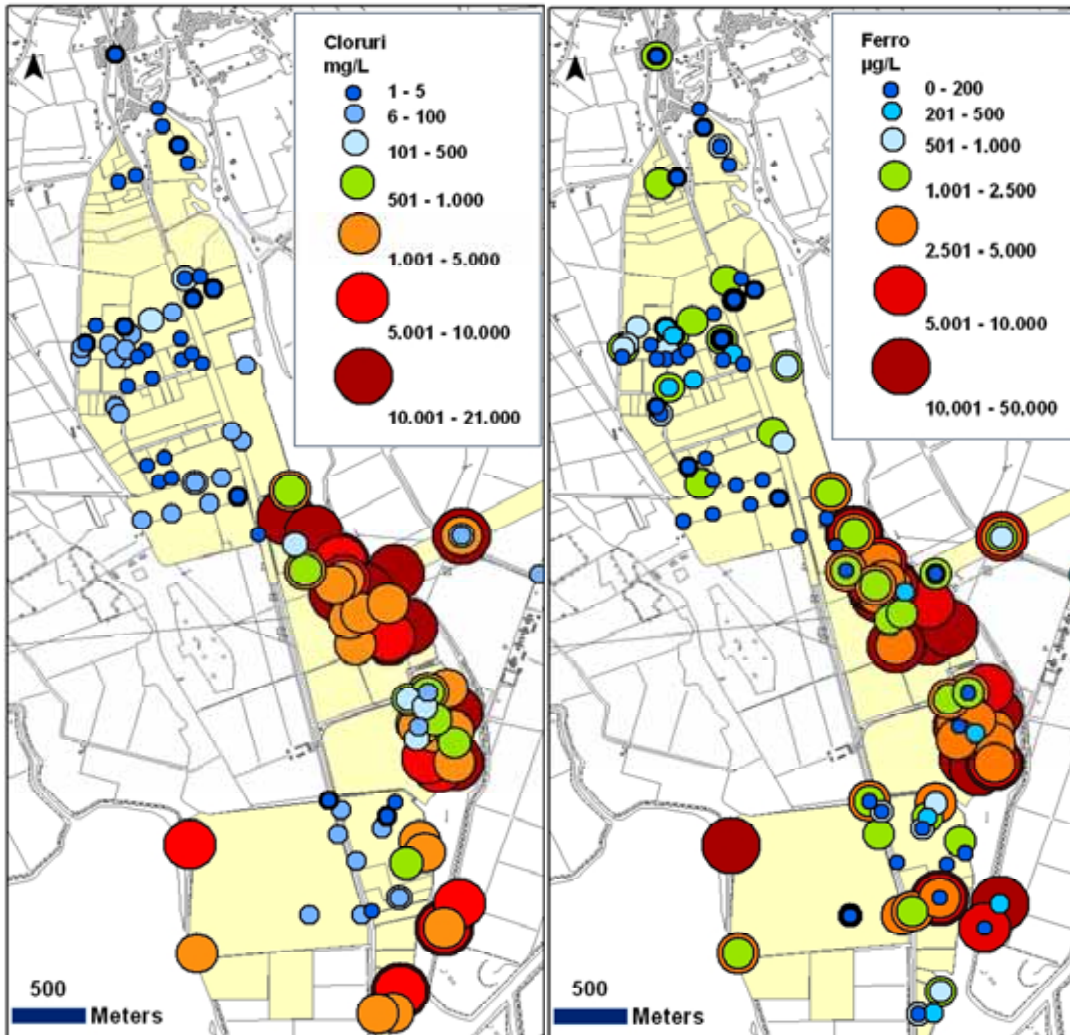
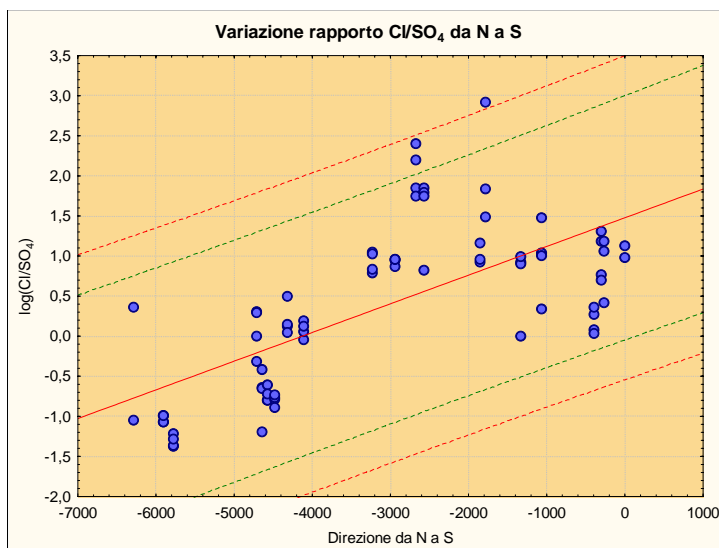


Figura 53 Ferro e cloruri dall'elaborazione di tutti i dati 2005-2007



I dati raccolti, elaborati tramite analisi statistica multivariata, hanno mostrato una forte correlazione tra cloruri e solfati. Le concentrazioni di questi due parametri sono ampiamente in linea con quelle determinate in più punti di monitoraggio delle acque della laguna che dai dati storici (1996-1997) mostrano valori medi intorno a 12000 mg/L per i cloruri, con punte che superano i 19000 mg/L, e di 2250 mg/L per i solfati con valori massimi di 3700 mg/L.

Figura 54 Rapporto Cl/SO<sub>4</sub>



Dalla letteratura si evince che il rapporto tra cloruri e solfati è un indicatore importante del rimescolamento che si verifica tra le acque sotterranee e saline (WHITTEMORE D.O., 2004, TIHANSKY A.B, 2005). Ricorrendo ad una trasformazione logaritmica si è stabilita una relazione con la distribuzione spaziale dei piezometri di San Giorgio di Nogaro. Il risultato ha confermato che il rapporto cloruri/solfati aumenta da Nord a Sud avvicinandosi alla laguna, compatibilmente con un apporto diretto della stessa (Figura 54). Il rapporto cloruri/solfati sembra essere determinante nel raggiungimento di alte concentrazioni di ferro e manganese nelle acque sotterranee. Le indagini effettuate da ARPA sui corpi idrici sotterranei della provincia di Udine indicano che, nelle acque dolci, il rapporto cloruri/solfati è inferiore o uguale a 1 ed il contenuto di cloruri inferiore a 20 mg/L (cfr. Tihansky A.B , 2005). Si è stabilito quindi che le acque relative alle campagne di indagine dedicate all'individuazione dei valori di fondo per le quali sperimentalmente il valore  $Cl/SO_4$  è  $\leq 1$  possono essere classificate come dolci e pertanto sono poco sottoposte all'influenza dell'acqua salmastra. Dalla Tabella 13 si possono ricavare due informazioni importanti. La prima è relativa alla rappresentatività delle campagne dedicate rispetto all'intero set di dati, la seconda riguarda il significativo aumento nei valori di ferro e manganese che si riscontra a seconda che il rapporto cloruri/solfati sia inferiore o superiore a 1.

Tabella 13 Influenza del rapporto  $Cl/SO_4$  su ferro e manganese

Ferro				
	Campagne dedicate ai valori di fondo		Campagne caratterizzazione	
percentile	$Cl/SO_4 \leq 1$	$Cl/SO_4 > 1$	$Cl/SO_4 \leq 1$	$Cl/SO_4 > 1$
25% (1°quartile)	39	550	20	380
50% (mediana)	150	2080	140	1830
75% (3°quartile)	638	3538	530	4205
Manganese				
	Campagne dedicate ai valori di fondo		Campagne caratterizzazione	
percentile	$Cl/SO_4 \leq 1$	$Cl/SO_4 > 1$	$Cl/SO_4 \leq 1$	$Cl/SO_4 > 1$
25% (1°quartile)	38	44	37	60
50% (mediana)	55	100	57	115
75% (3°quartile)	75	175	102	250

I grafici Box Plot (Figura 55) visualizzano graficamente questo concetto. La differenza, pur significativa, è più evidente nel caso del ferro rispetto al manganese.

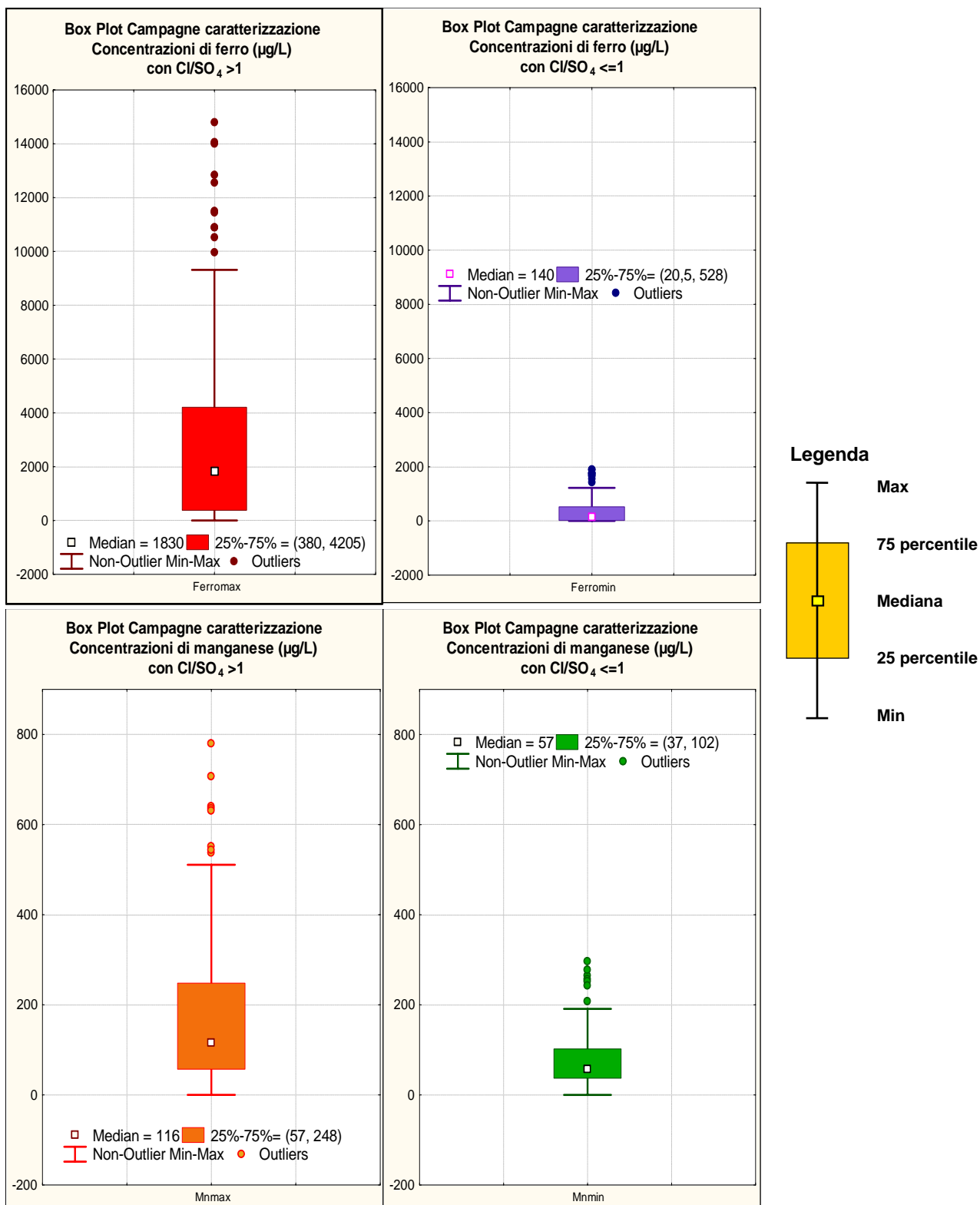
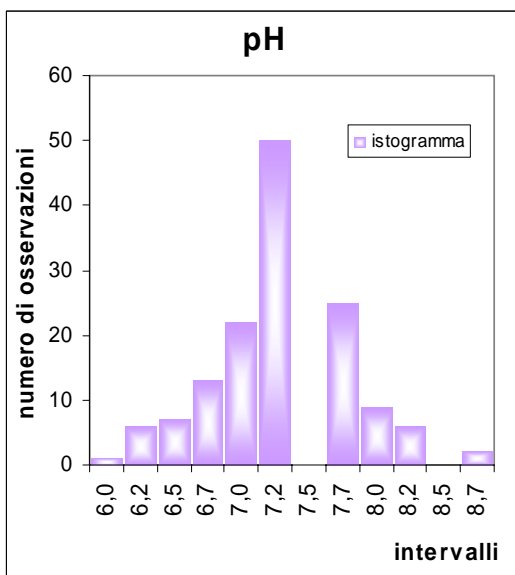


Figura 55 Box Plot  $\text{Cl}/\text{SO}_4$

L'effetto laguna (salinità), come evidenziato, condiziona il rilascio del ferro e del manganese nelle acque ed i test di cessione, insieme ai dati di letteratura, mostrano che la solubilizzazione dei due elementi è pH, redox e salino dipendente.



Quasi tutte le acque monitorate nel corso delle campagne dedicate alla determinazione dei valori di fondo hanno un pH intorno a 7,2-7,5 (Figura 56). Analizzando dettagliatamente le medie di pH per i singoli piezometri si nota che quelli evidenziati in azzurro (medie massime di pH) coincidono con i piezometri collocati a nord o con quelli della falda più profonda, mentre quelli visibili in giallo (medie minime di pH), situati in prossimità della laguna o dei fiumi, sono stati ripetutamente segnalati per la presenza particolarmente elevata di ferro e, in parte, di manganese

Figura 56 Istogramma del pH

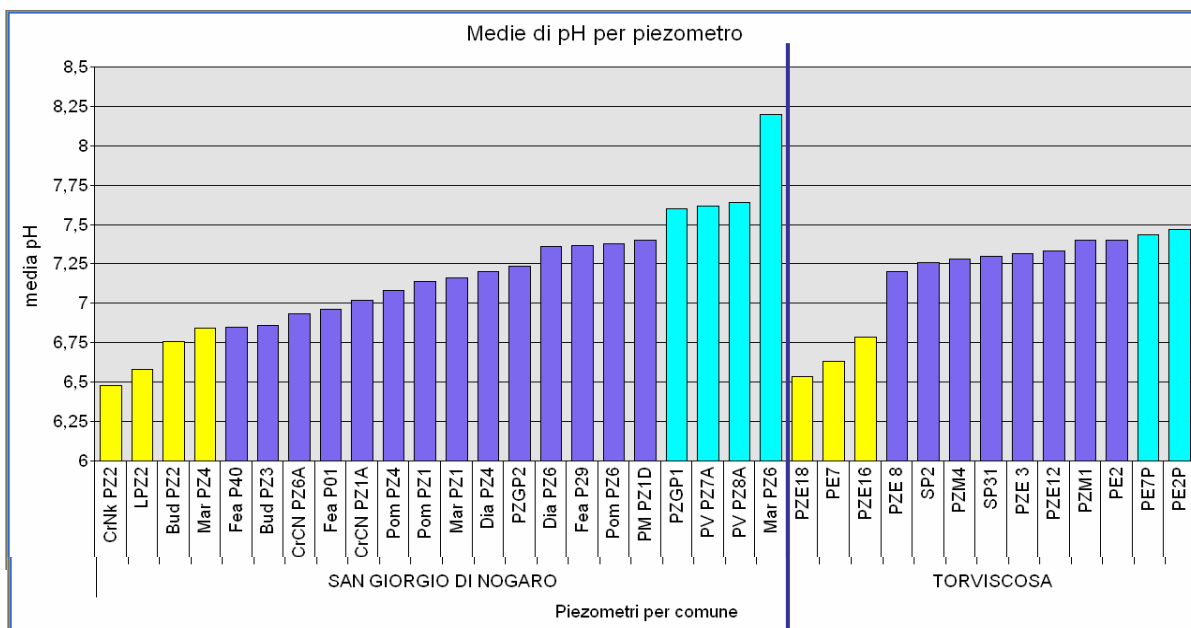


Figura 57 Dettaglio pH

L'attenzione è stata focalizzata sui due fattori pH e salinità cercando di spiegare graficamente l'andamento del ferro associato a queste due variabili. Il grafico in sintesi indica che a pH bassi e salinità elevate è maggiore la probabilità che il ferro venga solubilizzato (Figura 58). L'andamento è confermato anche inserendo nella funzione i dati relativi a tutti i piezometri, inerenti alla falda in studio, analizzati nel SIN durante le fasi di validazione dei piani di caratterizzazione (Figura 59).



Per Torviscosa, invece, l'ubicazione dei piezometri rende difficile la comprensione dell'influenza salina sulle acque di falda. Le campagne di monitoraggio hanno evidenziato, in quest'area, condizioni anossiche nelle acque, spesso associate alla presenza di solfuri. Queste caratteristiche, unite alle elevate concentrazioni di ferro e manganese, favoriscono la solubilizzazione e la mobilità dell'ammoniaca (KROEGER et al., 2006). L'ammoniaca, importante prodotto della riduzione microbica del nitrato, può scambiarsi con altri cationi presenti nella fase solida e in concomitanza con la presenza di ossidi di ferro, nelle acque di falda avviene la riduzione dello stesso, con conseguente aumento della concentrazione di ferro disciolto (Cozzarelli I.M., 2001). Questa condizione è stata verificata riscontrando una correlazione tra il ferro e lo ione ammonio nell'area di Torviscosa.

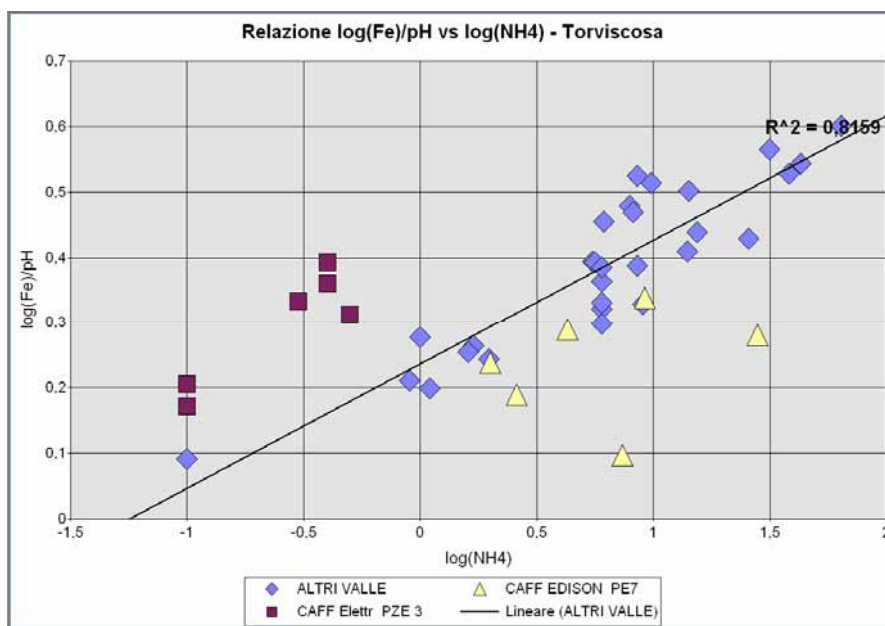


Figura 60 Relazione ferro e ammoniaca

Infatti, se si tralasciano i 3 piezometri collocati a monte, le cui concentrazioni di Fe, più stabili, non sono influenzate dalla presenza di  $\text{NH}_4^+$ , si può individuare una relazione lineare tra il ferro, normalizzato in base al pH, e la presenza di ammoniaca. Restano esclusi dalla linearità i piezometri PZE3 e PE7, che saranno discussi in seguito.

Si è fin qui discusso, relativamente a quello che è stato denominato effetto laguna, sul parametro ferro. L'elaborazione di analoghe correlazioni per il manganese risulta difficoltoso sia per l'intervallo molto ristretto di concentrazioni di manganese rispetto al ferro, che per il maggior peso, per questo metallo di alcune variabili non considerate nelle relazioni sopra esposte quali, ad esempio, le singole condizioni di campionamento e prelievo.

Le campagne di monitoraggio hanno comunque permesso di valutare per ogni singolo piezometro l'andamento temporale del manganese rispetto a vari analiti. L'analita che ha mostrato una maggiore correlazione con il manganese è stato il boro. Il boro assieme ai cloruri è uno degli elementi chimici che possiede maggiore mobilità. Alcuni composti del boro in funzione del pH possono favorire la solubilizzazione o, al contrario, la precipitazione del manganese come ossido. I dati sperimentali delle campagne mostrano valori elevati di manganese in corrispondenza di pH bassi e concentrazioni elevate di boro. I dati elaborati per valori di manganese superiori a 50 µg/L e per piezometri che

evidenziavano molteplici superamenti (Figura 35 e Figura 36, pag. 45) indicano un aumento del manganese al crescere delle concentrazioni di boro, che verosimilmente proviene dalle acque salmastre (IZBICKI et al., 2003). Studi scientifici dimostrano che elevate concentrazioni di Fe ed in particolare di Mn in zone salmastre sono spesso correlati alla presenza di boro. Questo elemento raggiunge concentrazioni significative in zone ad elevata salinità (BGS, 2001, JOHNSTON R.K., 1998).

### 3.8 APPROFONDIMENTI: SOSTANZA ORGANICA

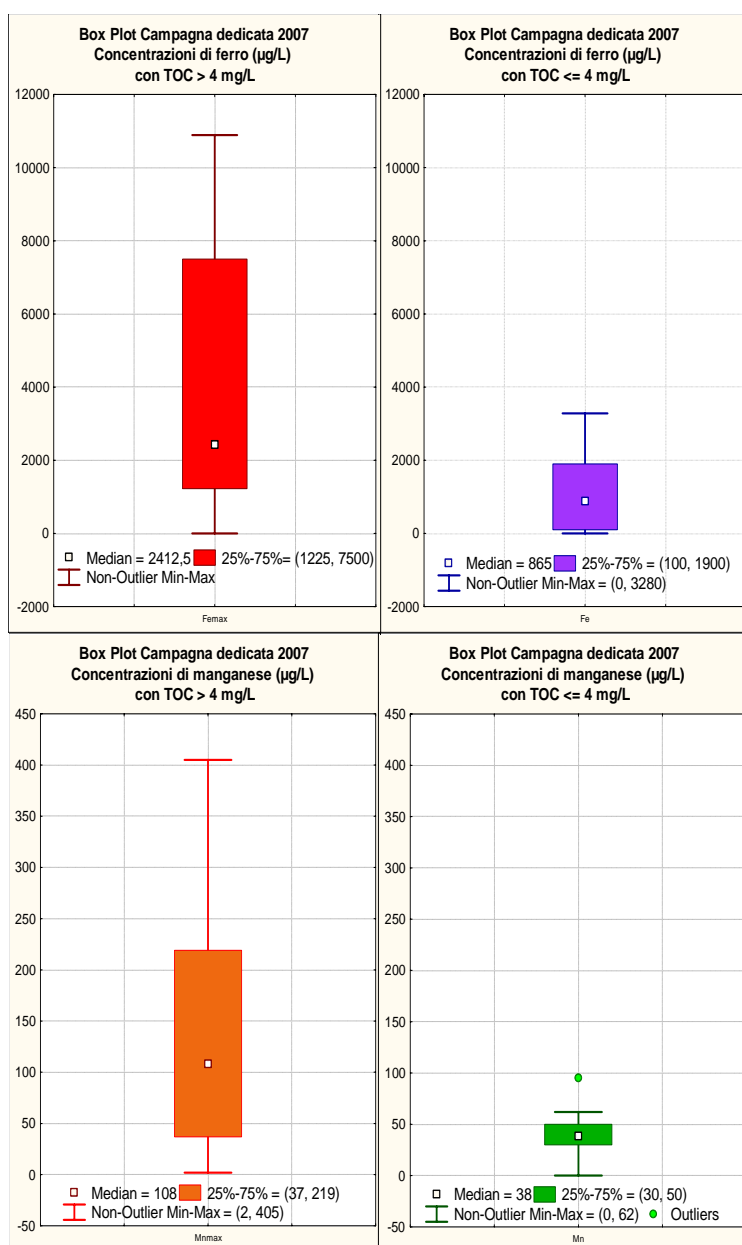
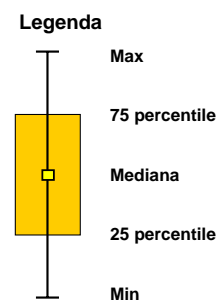


Figura 61 Box Plot TOC

Dopo una prima discussione dei risultati è emersa l'importanza della valutazione della sostanza organica in relazione alla presenza di ferro e manganese nelle acque. Pertanto nel corso della campagna di giugno 2007 è stato determinato anche il parametro TOC (carbonio organico totale).

Analogamente all'elaborazione effettuata per il rapporto Cl/SO<sub>4</sub> è stata valutata l'influenza del TOC sul rilascio dei due metalli in oggetto, scegliendo come livello discriminante un TOC di 4 mg/L. I campioni con elevato contenuto di carbonio organico hanno concentrazioni di ferro e manganese maggiori (Figura 61) e confermano un effetto positivo operato dalla sostanza organica sulla cessione (cfr. SALLANKO et al., 2004, BAUMANN et al. 2006, ALLOWAY B.J., 1990 pag. 57-58).



### 3.9 OUTLIERS

Nel corso della stesura dello studio, durante l'analisi della distribuzione statistica di Fe e Mn e l'individuazione delle relazioni che intercorrono tra questi elementi e gli altri fattori, sono stati evidenziati degli outliers e sono stati distinti i casi attribuibili ad una popolazione diversa dal set principale dei dati.

Limitatamente ai campioni raccolti durante la campagne dedicate alla definizione dei valori di fondo, durante l'elaborazione della funzione che lega ferro, pH e salinità, sono stati esclusi i piezometri Mar PZ6, CrCNPZ1A e Bud PZ2.

Il primo caso, Mar PZ1, riguarda un piezometro le cui acque, piuttosto torbide, si presentano con caratteristiche peculiari, infatti il pH è quello massimo registrato (Figura 57), il carico organico è consistente e, soprattutto, presenta un rapporto Cl/SO<sub>4</sub> pari a 100, e ciò indica come la relazione individuata sia lineare in corrispondenza di valori non estremi di questo rapporto. Il piezometro CrCNPZ1A conferma questa ipotesi.

Il piezometro Bud PZ2, inserito nello studio insieme all'adiacente Bud PZ3, presenta, anche rispetto a quest'ultimo, diverse anomalie, che le indagini di caratterizzazione svolte sull'area permettono ora di imputare all'influenza di una discarica, il cui peso, all'avvio del presente studio, era stato sottovalutato. Questo piezometro è l'unico che viene segnalato per pH bassi e TOC elevati, concentrazioni elevate e molto variabili di ferro e manganese, e, nonostante non raggiunga concentrazioni in assoluto elevate di cloruri questi sono da 10 a 100 volte superiori a quelli dell'adiacente piezometro Bud PZ3. Andamento simile, ma ancora più marcato si riscontra anche per i solfati.

Nella zona di Torviscosa, durante lo studio della relazione ferro e ammoniaca e l'individuazione degli outliers per il manganese, sono stati esclusi i piezometri PZ7 e PZE3, in quanto situati in una zona la cui falda risente dell'accertata contaminazione proveniente dall'area Caffaro.

## 4 CONCLUSIONI

Le concentrazioni di ferro e manganese nelle acque, frequentemente e diffusamente superiori ai limiti, si sono dimostrate indipendenti dalla concentrazione riscontrata nei terreni.

I valori di ferro e manganese nella falda sono strettamente correlati ai parametri pH e redox, che a loro volta sono influenzati dall'ingressione delle acque della laguna (relazione Fe/pH vs Cl/SO<sub>4</sub>). Le caratteristiche intrinseche chimiche e chimico-fisiche della falda vengono profondamente alterate dalle acque lagunari che modificano la capacità di scambio cationico, di adsorbimento, l'apporto di nutrienti, il carico organico e quello microbiologico, ed innescano reazioni di ossido riduzione che favoriscono la solubilizzazione dei metalli in studio. Le concentrazioni di Fe e Mn nella falda sono influenzate pertanto anche dalle condizioni puntuali e temporali presenti all'atto del prelievo.

Il tentativo di correlare la situazione nel suo complesso e le evidenze per ciascun singolo sito alle attività produttive pregresse o attuali svolte all'interno della zona industriale o immediatamente a monte, con alcune singole eccezioni ben individuate che richiederanno approfondimenti, non ha dato esito.

Quanto sopra esposto, relativamente alla provenienza del ferro e manganese presenti nelle falde più superficiali all'interno del Sito di Interesse Nazionale di Grado e Marano e alla non ascrivibilità nel loro complesso a contaminazioni di carattere antropico, porta a concludere che tale presenza sia da considerare di origine naturale.

L'intervallo di valori riscontrato, anche se di entità diversa per i due metalli considerati, risulta particolare: in generale ciascun sito non appare caratterizzato da livelli di concentrazione costanti, poiché queste si modificano da un monitoraggio all'altro, influenzate dalle condizioni puntuali, ma anche dagli andamenti stagionali. Di conseguenza, alla luce delle dinamiche evidenziate da questo studio, riconosciuta l'origine naturale di ferro e manganese nelle acque di falda, non risulta individuabile una concentrazione che possa essere utilizzata come discriminante rispetto all'opportunità o necessità di intervento di bonifica della falda.

Appare inoltre problematico intervenire sull'effetto naturale delle barriere geochimiche ("iron curtain"), che più autori ritengono contrastino l'eutrofizzazione della laguna, in quanto, gli ossidi di ferro presenti nei sedimenti delle aree costiere, contribuiscono a limitare l'apporto di varie specie chimiche, compresi alcuni nutrienti, che sono trasportate dalle acque sotterranee verso la laguna (TESTA et al., 2002, CHARETTE et al., 2002, SPITERI et al., 2005).

A tale proposito, si ricorda che la Laguna di Grado e Marano è dichiarata area sensibile rispetto ai nutrienti in base alla Direttiva 2000/60/CE, in quanto appartenente al SIC. L'appartenenza all'area sensibile, con richieste di specifiche misure di prevenzione dall'inquinamento e di risanamento, viene puntualizzata anche dall'art. 91 del D.Lgs. 152/06.



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 sui livelli di Ferro e Manganese nelle acque sotterranee e sulla loro variabilità, 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. Se dall'analisi dei dati risultasse chiara una contaminazione della falda dovuta alla presenza antropica, saranno da attivare le misure di intervento più idonee. Qualora, invece, gli esiti dei monitoraggi per il ferro e manganese, ma anche per i parametri che di seguito si individuano, permettessero di inserire il sito all'interno del quadro delineato dal presente studio, non si ritengono opportuni interventi sulle acque sotterranee che, oltre a non essere risolutivi, andrebbero a modificare gli attuali equilibri.

In conclusione, sulla base della storia pregressa di ciascun sito o area, oltre ai parametri tratti dalla Tabella 2 dell'allegato 5 alla parte IV del Decreto Lgs. 152/06, comprendenti ferro e manganese, andranno determinati anche quelli indicati nella sottostante Tabella 14. Un monitoraggio così condotto fornirà, oltre ai valori di ferro e manganese, anche un insieme di elementi che permetteranno di valutare il quadro generale. L'elaborazione dei dati analitici così ottenuti, confrontata con le evidenze emerse da questo studio, stabilirà, caso per caso, se le concentrazioni dei metalli in oggetto siano da considerare come una presenza naturale o come derivanti da una contaminazione di origine antropica, che, tuttavia, si ritiene possibile solo per alcune situazioni particolari.

*Tabella 14 Integrazione parametri da monitorare*

Parametri		
Torbidità	COD (in alternativa al TOC)	Sodio
Temperatura acqua	Cloruri	Potassio
Conducibilità elett. a 20°C	Solfati	Magnesio
pH	Solfuri	Calcio
Potenziale redox	Nitrati	Boro
Ossigeno Disciolto (mg/L)	Nitriti	Ferro
Ossigeno Disciolto (sat %)	Bicarbonati	Manganese
TOC (possibilmente)	Ammoniaca	Arsenico

Dott.ssa Anna Lutman

Dott.ssa Elena Pezzetta

Il Responsabile del Servizio Tematico Analitico  
(dr. Ettore Salvagni)

## BIBLIOGRAFIA

AAVV, *Relazione idrogeologica Caffaro S.r.l.*, Studio Geotecnico Italiano SGI, 2004 pag. **8-9, 58, 70-71**

ALLOWAY B.J. *Heavy metals in soils*, Blackie Academic & Professional, 1990 London pag. **12-25**

APAT, *Criteri per l'applicazione dell'analisi assoluta di rischio di siti contaminati*, APAT (RM), 2005 pag. **86-88**

AGENZIA PER LA PROTEZIONE DELL'AMBIENTE E PER I SERVIZI TECNICI - ISTITUTO SUPERIORE DI SANITÀ, *Protocollo Operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti d'interesse nazionale*, 2006

APPLIN K.R., ZHAO N., *The kinetics of Fe(II) oxidation and well screen encrustation*, 1989 *Ground Water* Vol 7 N.2 pag **171-172**

BAUMANN T., FRUHSTORFER P., KLEIN T., NIESSNER R., *Colloid and heavy metal transport at landfill sites in direct contact with groundwater*, 2006, Elsevier pag **2776-2777**

BERETTA G.P., BUONUOMO M., PELLEGRINI R., *Linee guida per la determinazione dei valori del fondo naturale nell'ambito della bonifica dei siti contaminati*, 2003 Università degli Studi di Milano - Dipartimento di Scienze della Terra 'A. Desio' Provincia di Milano pag **13**

BGS BRITISH GEOLOGICAL SURVEY, *Groundwater quality: Bangladesh*, 2001 NERC pag **2-4**

BONE S.E., GONNEAA M.E., CHARETTE M.A. *Geochemical Cycling of Arsenic in a Coastal Aquifer*, 2006, *Environ. Sci. Technol.*, 40, pag **3276**

BOTES PAUL JOHANNES, *Investigation of mobility of trace elements in river sediments using ICP-OES*, 2003 University of Pretoria etd pag **49, 68-69, 72**

CANTOR S.M., CIAPETTA F.G., FISHER, W.V., HAENISCH E.L., HART E.J., KIRSCHNER S., LUNDBERG J.L., MOSHER H.S., SMISSMAN E.E., *Trace inorganics in water*, 1968 American Chemical Society pag **338, 342**

*CENTRO DI RICERCA E SERVIZI HYDROTECH S.R.L.*, Piano di Investigazione Iniziale dell'area di proprietà della ditta Pometon S.p.A., 2005 Area Science Park TS pag **27-29**

*CHAPELLE F.H., LOVLEY D.R.*, Competitive exclusion of sul fate reduction by Fe(III)-reducing bacteria: a mechanism for producing discrete zones of high-iron ground water, 1992 Ground Water Vol30 N.1 pag **34**

Cozzarelli I.M., Impact of Organic Contaminants on the Evolution of Aquifer Geochemistry, 2001, U.S. Geological Survey pag. **1**

*CUCCHI F., BRAMBATI A.*, La carta della vulnerabilità intrinseca dalle delle falde contenute nelle aree di pianura della provincia di Udine – Relazione tecnica Generale Dipartimento di Scienze Geologiche, Ambientali e Marine – Università degli Studi di Trieste, 2003 pag **17-18**

*DITORO D., LOWE S., FITZPATRICK J, ISLEIB R.*, Sediment Flux Model for Manganese and Iron, 1998 Water Quality Research Program - US Army Corps of Engineers pag **3-8**

*FRAGASSO M., PASCETTI D., SIGNOR G., VICEDOMINI M.*, Piano della caratterizzazione ai sensi della L.R. 24/05/04 N. 15 art.6, Raccolta e Sistematizzazione dei dati esistenti, Consorzio per lo sviluppo industriale dall'Aussa Corno, marzo 2006 pag **3 V5**

*HAGEMAN P.L.*, U.S. Geological Survey Field Leach Test for Assessing Water Reactivity and Leaching Potential of Mine Wastes, Soils, and Other Geologic and Environmental Materials, 2007 Geological Survey, Reston, Virginia, pag **2**

*IZBICKI J. A., BORCHERS J.W., LEIGHTON D.A., KULONGOSKI J., FIELDS L., GALLOWAY D.L., MICHEL R.L.*, *Hydrogeology and Geochemistry of Aquifers Underlying the San Lorenzo and San Leandro Areas of the East Bay Plain, Alameda County, California*, 2003, Water-Resources Investigations Report 02-4259 pag. **37**

*JOHANSSON J.*, Manganese solubility due to compaction in soils under corn and soybean, 2005 Lantbruksuniversitet Sveriges pag **4, 6-7**

*JOHNSTON R.K.*, The Interaction between Groundwater and Seawater and The Influence of Seawater on the Partitioning of Contaminants in Groundwater and Soils, 1998, Marine Environmental Support Office - East DetachmentSpace and Naval Warfare Systems Center pag. **13**

*KENSHI K.*, Biogeochemistry of iron in seawater, 2004 Hokkaido University pag **96-99**

*MOSETTI F.*, *Sintesi sull'Idrologia del Friuli - Venezia Giulia*, 1983 Quaderno n° 6 Laboratorio di idrobiologia Ente Tutela Pesca del Friuli - Venezia Giulia, pag **226-229**

*NESPOLI M.*, Relazione Idrogeologica ed analisi dello stato qualitativo delle acque sotterranee. Centrale termoelettrica di Torviscosa (UD), 2004, Edison S.p.A. (MI), Engineering Geology, pag **9-10, 15, 20-32, 42-43**

*PIANI R., COVELLI S., BIESTER H.*, Mercury contamination in Marano Lagoon (Northern Adriatic sea, Italy): Source identification by analyses of Hg phases, 2005 Editorial handling by W.B. Lyons pag. **1547**

*STEFANINI E CUCCHI*, Gli acquiferi del sottosuolo della provincia di Udine, 1977

*ROBERTO SCAZZOLA*, Determinazione del livello di fondo di metalli pesanti nei suoli dell'entroterra veneziano - Addendum, 2002 ARPAV Provinciale di Venezia, Centro Agroambientale ARPAV di Castelfranco Veneto, Settore Politiche Ambientali della Provincia di Venezia e Settore Sicurezza del Territorio del Comune di Venezia pag. **2**

*SCIANNA J.*, Salt-affected soils: their causes, measure and classification, 2002 Materials Plant Program HortNote No.5 Montana pag **2**

*SPITERI C., REGNIER P., SLOMP C.P., CHARETTE M.A.*, pH-Dependent iron oxide precipitation in a subterranean estuary, 2005 Elsevier pag **401-403**

*TERRANDO A., BALSOTTI R., MARCHISIO E.*, Le risorse idriche sotterranee - Rapporto sullo Stato dell'Ambiente, 2006 cap. 15.4 pag **219**

*TESTA J.M., CHARETTE M.A., SHOLKOVITZ E.R., ALLEN M.C., RAGO A., HERBOLD C.W.*, Dissolved Iron Cycling in the Subterranean Estuary of a Coastal Bay: Waquoit Bay, Massachusetts, 2002, Estuarine & Freshwater Biogeochemistry pag **255-257**

*THAYALAKUMARAN T., CHARLESWORTH P., BRISTOW K.*, Assessment of the geochemical environment in the lower Burdekin aquifer: Implications for the removal of nitrate through denitrification, 2004 CSIRO Land and Water Technical Report No. 32/04, Davies Laboratory, Townsville, QLD 4814, Australia pag **14-16, 23, 29**

THOMAS N.E., KAN K.T., BRAY D.I., MACQUARRIE K.T.B., Temporal changes in manganese concentrations in water from the Fredericton acquifer New Brunswick, 1994 Ground Water Vol 32 N.4 pag **655-656**

TIHANSKY A.B., Effects of Aquifer Heterogeneity on Ground-Water Flow and Chloride concentrations in the Upper Floridan Aquifer near and within an Active Pumping Well Field, West-Central Florida, 2005 U.S. Department of the Interior U.S. Geological Survey pag. **6, 52**

WEBER L., VOLKER C., OSCHLIES A., BURCHARD H., Iron profiles and speciation of the upper water column at the Bermuda Atlantic time-series Study site: a model based sensitivity study, 2007 Biogeosciences Discussions pag **865**

OUDDANE B., SKIKER M., FISCHER J.C., WARTEL M., Distribution of iron and manganese in the Seine river estuary: approach with experimental laboratory mixing, 1999 Universit  des Sciences et Technologies de Lille, Laboratoire de Chimie Analytique et Marine, France.

#### SITI INTERNET

[http://www.image.unipd.it/cossu/VALUTAZIONE%20DI%20IMPATTO%20AMBIENTALE/Via%202005/Notes/13\\_Modelli%20di%20Trasporto.pdf](http://www.image.unipd.it/cossu/VALUTAZIONE%20DI%20IMPATTO%20AMBIENTALE/Via%202005/Notes/13_Modelli%20di%20Trasporto.pdf)

<http://Plant-Materials.nrcs.usda.gov>

<http://www.bassafriulana.org/cultura/storia-bassa/storiab-11.htm>

[http://www.apat.gov.it/site/it-IT/Temi/Acqua/Direttiva\\_quadro\\_sulle\\_acque\\_2000-60-CE/](http://www.apat.gov.it/site/it-IT/Temi/Acqua/Direttiva_quadro_sulle_acque_2000-60-CE/)

[http://www.arpat.toscana.it/acqua/ac\\_po\\_parametri.html](http://www.arpat.toscana.it/acqua/ac_po_parametri.html)

[http://www.arpa.piemonte.it/upload/dl/Rapporto\\_Stato\\_Ambiente/Rapporto\\_Stato\\_Ambiente\\_2006/cap\\_15\\_acqua-seconda.pdf](http://www.arpa.piemonte.it/upload/dl/Rapporto_Stato_Ambiente/Rapporto_Stato_Ambiente_2006/cap_15_acqua-seconda.pdf)

[jscianna@mt.usda.gov](mailto:jscianna@mt.usda.gov)

<http://www.osmer.fvg.it/>

## Indice delle figure

Figura 1 Area del SIN .....	2
Figura 2 Indicazioni di sintesi sulle concentrazioni di Fe e Mn in Europa.....	4
Figura 3 Confini SIN.....	4
Figura 4 Attività o depositi con potenziali impatti storici e/o attuali sulla presenza di Fe e Mn .....	6
Figura 5 Carta geolitologica modificata da carta regionale.....	8
Figura 6: Sezione stratigrafica (DIC OGS, 2002) e schema esemplificativo dell'acquifero .....	9
Figura 7 Sezioni stratigrafiche .....	10
Figura 8 Schema sintetico sezione A .....	11
Figura 9 Schema sintetico sezioni B e C.....	12
Figura 10 Schema sintetico sezione D .....	13
Figura 11 Schema sintetico sezione E.....	14
Figura 12 Direzione della falda.....	17
Figura 13 Direzione della falda settore Nord .....	18
Figura 14 Direzione della falda settore Sud .....	19
Figura 15: Idrovore principali .....	20
Figura 16 Sovrapposizione tra stato attuale (in bianco) e storico (Carta Von Zach, 1800-1805) .....	21
Figura 17: Piovosità registrata dal 2004 al 2006 .....	22
Figura 18 Punti di prelievo.....	28
Figura 19 Piezometri esterni al sito con profondità superiori a 90 m. ....	30
Figura 20 Rapporto ferro/manganese suoli agricoli esterni e suoli interni al SIN .....	32
Figura 21 Ferro suoli agricoli esterni e suoli interni al SIN .....	32
Figura 22 Manganese suoli agricoli esterni e suoli interni al SIN .....	32
Figura 23 Ferro e manganese nei terreni in profondità.....	33
Figura 24 Fenomeni di scambio tra la matrice suolo e la matrice acqua .....	33
Figura 25 Non correlazione con attività correlate .....	34
Figura 26 Fe e Mn nella falda superficiale e profonda in suoli con presenza di ceneri di pirite.....	35
Figura 27 Punti di prelievo e grafico tipizzazione acque del fiume Corno.....	36
Figura 28 Carta della probabilità e distribuzione - ferro .....	39
Figura 29 Distribuzione ferro popolazioni 1 e 2.....	40
Figura 30 Carta della probabilità - manganese .....	40
Figura 31 Distribuzione Manganese.....	41
Figura 32 Confronto tra 2a popolazione Fe e outliers Mn.....	42
Figura 33 San Giorgio di Nogaro – Ferro confronto fra piezometri.....	44
Figura 34 Torviscosa – Ferro confronto fra piezometri.....	44
Figura 35 San Giorgio di Nogaro – Manganese confronto fra piezometri .....	45
Figura 36 Torviscosa – Manganese confronto fra piezometri .....	45
Figura 37 San Giorgio di Nogaro – Ferro confronto fra campagne.....	46
Figura 38 Torviscosa – Ferro confronto fra campagne .....	46
Figura 39 San Giorgio di Nogaro – Manganese confronto fra campagne .....	47
Figura 40 Torviscosa – Manganese confronto fra campagne .....	47
Figura 41 Ferro in soluzione e nei solidi sospesi totali .....	48
Figura 42 Fe , Mn e salinità - da Bone et al., 2006.....	49
Figura 43 Confronto tra le cessioni dei 2 terreni .....	51
Figura 44 Manganese test cessione 1 .....	52
Figura 45 Ferro test cessione 1.....	53
Figura 46 Diagrammi di stato Fe e Mn - da Johansson J., 2005.....	55
Figura 47 Potenziale redox e pH vs salinità - da Bone et al., 2006 .....	55
Figura 48 Ferro e manganese cessione 2.....	58
Figura 49 Manganese cessione 2.....	59
Figura 50 Ferro cessione 2 .....	60
Figura 51 Diagramma di stato in presenza dei più importanti elementi nelle acque (da Johansson J., 2005) .....	61
Figura 52 Aumento cloruri alle foci dei fiumi Aussa - Corno (2006) .....	62
Figura 53 Ferro e cloruri dall'elaborazione di tutti i dati 2005-2007 .....	63
Figura 54 Rapporto Cl/SO4 .....	63
Figura 55 Box Plot Cl/SO4 .....	65
Figura 56 Istogramma del pH .....	66
Figura 57 Dettaglio pH .....	66
Figura 58 Relazione ferro con pH e salinità campagne fondo.....	67

Figura 59 Relazione ferro con pH e salinità – campagne fondo e caratterizzazione .....	67
Figura 60 Relazione ferro e ammoniaca.....	68
Figura 61 Box Plot TOC .....	69

## Indice delle tabelle

Tabella 1 Aziende attive con potenziali impatti .....	6
Tabella 2 Schema generale acquiferi bassa pianura friulana .....	16
Tabella 3 Specifiche relative alle idrovore principali del SIN.....	21
Tabella 4 Metodiche analitiche .....	24
Tabella 5 Tipizzazione acque piezometri scelti per il test 1 e caratteristiche soluzione salina.....	26
Tabella 6 Tipizzazione delle acque piezometri scelti per il 2 test .....	27
Tabella 7 Parametri monitorati.....	38
Tabella 8 Confronto campagne dedicate e campioni caratterizzazione .....	38
Tabella 9 Piezometri Torviscosa e San Giorgio di Nogaro .....	39
Tabella 10 Caratteristiche dei terreni del test di cessione 1 .....	51
Tabella 11 Risultati delle cessioni di alcuni metalli analizzati durante la cessione 1 .....	52
Tabella 12 Caratteristiche dei terreni del test di cessione 2.....	58
Tabella 13 Influenza del rapporto Cl/SO4 su ferro e manganese .....	65
Tabella 14 Integrazione parametri da monitorare.....	73

## Ringraziamenti

Si ringraziano sentitamente:

- il Dipartimento Provinciale di Pordenone che ha effettuato le analisi del TOC.
- il personale del Servizio Tematico Analitico di Udine che ha effettuato le analisi chimiche.
- il Servizio Territoriale senza il quale non sarebbe stato possibile effettuare i prelievi delle campagne di monitoraggio.
- il Consorzio per lo Sviluppo Industriale dell'Aussa-Corno
- tutte le ditte che hanno permesso l'accesso ai loro stabilimenti e che hanno fornito il supporto tecnico nel corso delle campagne.
- l'Autorità di Bacino che ha fornito la carta austriaca di Von Zach.