



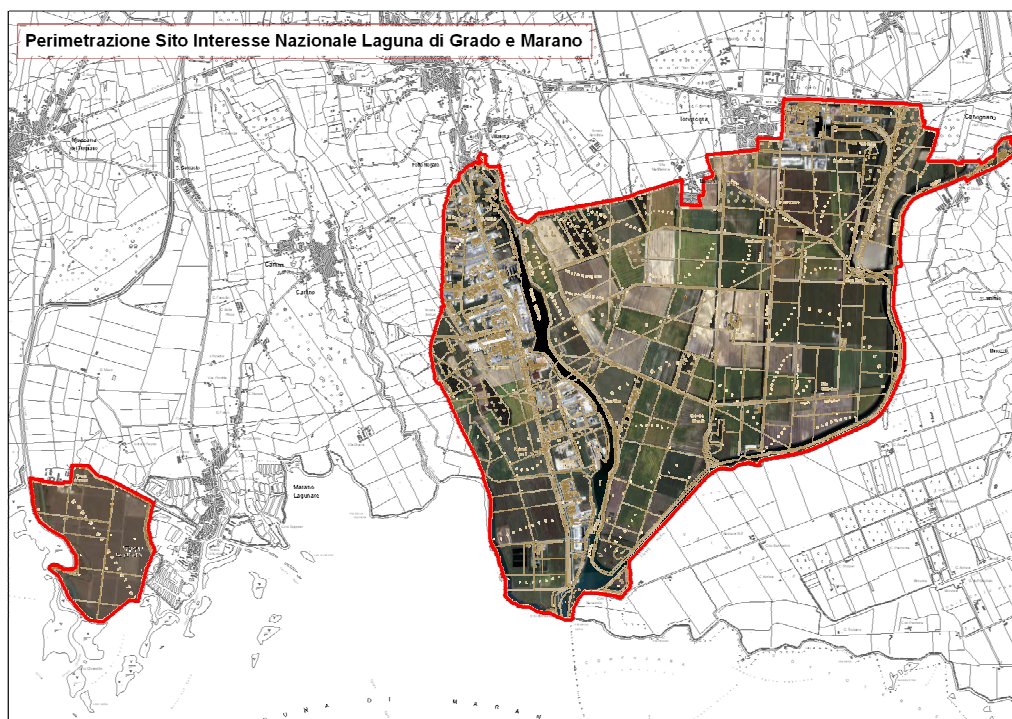
*Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente
del Friuli - Venezia Giulia*

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:
determinazione dei valori di fondo
di ferro e manganese
nelle acque sotterranee
- Relazione integrativa -**



Settembre 2008

Sommario

1. INTRODUZIONE	1
1.1 CAMPAGNE INTEGRATIVE 2008 E METODI ANALITICI	1
2. VALUTAZIONE DELL'INFLUENZA MARINA	3
2.1 DIAGRAMMA PIPER	3
2.2 GLI INDICATORI DI SALINITÀ	5
2.2.1 BORO	5
2.2.2 BROMO	6
2.2.3 SOLFATI	7
2.2.4 STRONZIO	7
2.3 COSTRUZIONE DELL'INDICE: MATRICE DI INDICATORI	8
3. ANALISI STATISTICA MULTIVARIATA TRA FERRO, MANGANESE ED INDICATORI	11
3.1 CONFRONTO TRA LE MAPPE TEMATICHE	11
3.2 CONFRONTO CON PH ED EH	12
3.3 CONFRONTO CON TOC, TDS E CLORURI	14
3.4 CONFRONTO INCROCIATO TRA FE, PH, CLORURI E SOLFATI	17
4. DETERMINAZIONE DEI VALORI DI FONDO	19
4.1 FATTORE SALINO: SCELTA DELL'INDICATORE CLORURI	19
4.2 ANALISI STATISTICA MATEMATICA ED INFERENZIALE	20
4.2.1 INTRODUZIONE	20
4.2.2 COMPATIBILITÀ DEI CAMPIONI DI DATI DELLE DUE FASI (2006/07 E 2008)	22
4.2.3 VALUTAZIONE PRELIMINARE DEI DATI, ELIMINAZIONE DEGLI OUTLIERS	23
4.2.4 ELABORAZIONE DEI DATI E RISULTATI	25
5. CONCLUSIONI	27
6. BIBLIOGRAFIA	29

1. Introduzione

1.1 Campagne integrative 2008 e metodi analitici

La presente relazione costituisce un'integrazione a quella presentata nel settembre 2007, relativa ai valori di fondo di ferro e manganese nelle acque sotterranee del Sito di Interesse Nazionale "Laguna di Grado e Marano" (Lutman e Pezzetta, 2007). In seguito alle evidenze emerse nel corso delle analisi pregresse, nel 2008 sono state effettuate 2 ulteriori campagne di monitoraggio su 48 piezometri, aggiungendo 18 piezometri ai 30 già monitorati in precedenza, al fine di rendere ancora più fitta la rete di monitoraggio.

I 48 piezometri sono distribuiti in tutto il territorio del SIN, pertanto, poiché i dati sono stati elaborati nel loro complesso, le conclusioni che ne derivano si applicano all'area perimetrata nella sua totalità (Figura 1). L'ampliamento del campione ed i dati raccolti hanno permesso di raggiungere l'obiettivo di razionalizzare la comprensione dell'"effetto laguna".

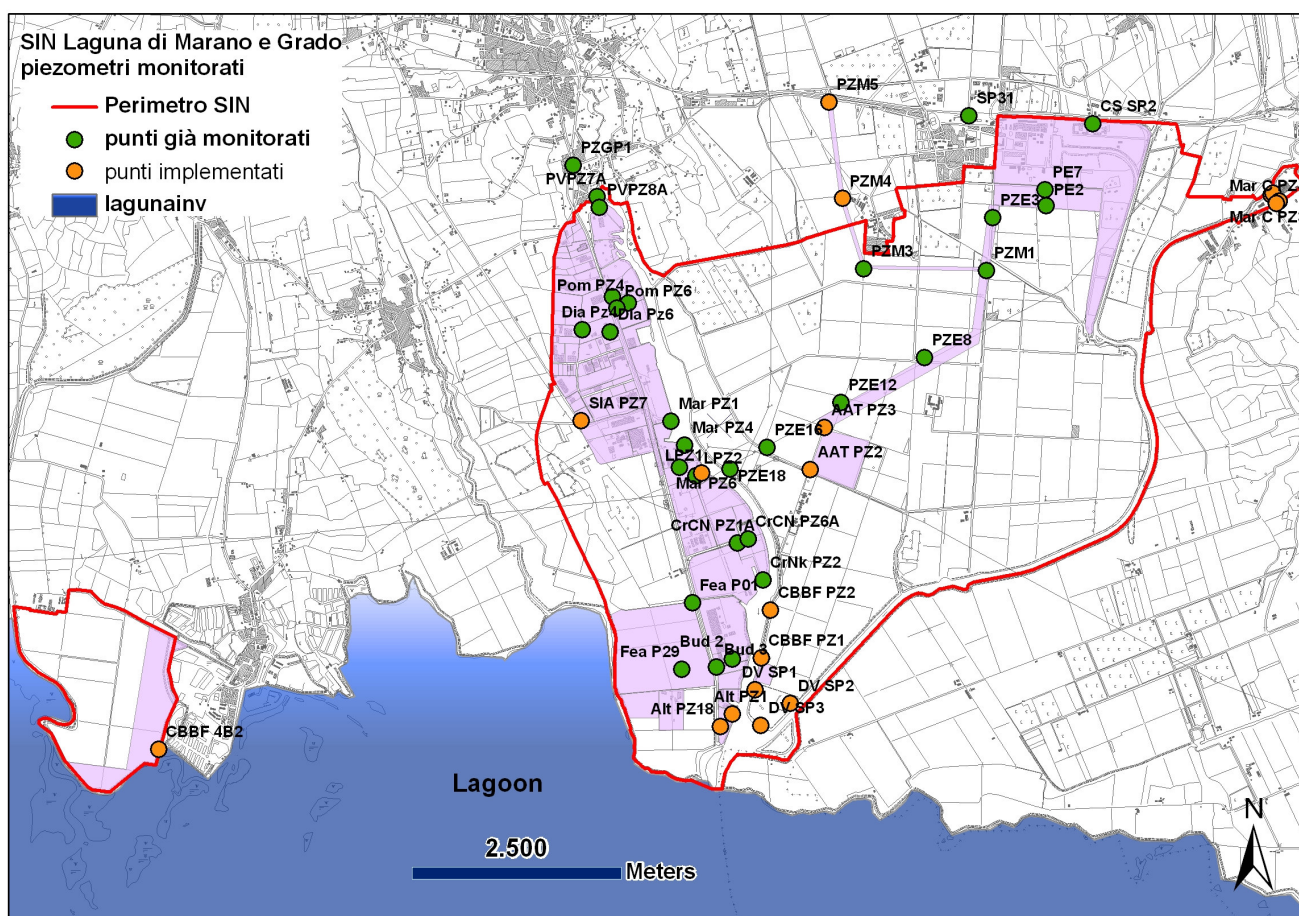


Figura 1 Piezometri monitorati nelle 2 campagne del 2008: in verde i 30 già monitorati nel 2006-2007, in arancione 18 piezometri integrativi.

Nel 2008 sono stati raccolti 96 campioni in 2 campagne, svolte dal 13 al 20 marzo e dal 30 aprile al 13 maggio rispettivamente. Su tutti i campioni la scelta dei parametri da analizzare ha tenuto conto della tabella 14 elaborata nella precedente relazione (Lutman e Pezzetta, 2007). Oltre all'analisi di tutti i metalli previsti dalla attuale normativa, D.Lgs. 152/2006, allegato V tabella 2, relativa alle acque sotterranee, si sono aggiunti lo stronzio ed i bromuri. Di conseguenza, considerati anche i solidi sospesi e la silice, sono stati determinati 44 parametri per ogni campione; l'elenco e le metodiche analitiche utilizzate sono riportate in Tabella 1.

Nella scelta dei parametri è stata data particolare rilevanza agli analiti "indicatori" della salinità delle acque sotterranee.

Tabella 1 Metodi analitici

ARPA FVG - Dipartimento Provinciale di Udine - Servizio Tematico-Analitico			
	Sostanza	Determinazione	
TIPIZZAZIONE ED INQUINANTI INORGANICI	Conducibilità 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)	
	Solfati	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	
	Alcalinità (carbonati e bicarbonati)	Std. Methods for examination of water and wastewater (2005)–2320 B	
	Ammonio	Std. Methods for examination of water and wastewater (2005)–4500-NH ₃ H	
	Sodio	UNI EN ISO 14911	
	Potassio	UNI EN ISO 14911	
	Calcio	UNI EN ISO 14911	
	Magnesio	UNI EN ISO 14911	
	Boro	ISO 17294 Std. Methods for examination of water and wastewater (1998) – 3125 B	
	Temperatura dell'acqua	Std. Methods for examination of water and wastewater (2005)–2550 B	
	Ossigeno disciolto (mg/L e %sat.)	Std. Methods for examination of water and wastewater (2005)–4500-O G	
	Potenziale redox	Std. Methods for examination of water and wastewater (2005) – 2580 B	
	Silice	Std. Methods for examination of water and wastewater (2005)–4500-SiO ₂ D	
	TDS	Std. Methods for examination of water and wastewater (2005) – 2540 D	
		Torbidità	Std. Methods for examination of water and wastewater (2005) – 2130 B
		Bromuri	EPA 300.1 (IC eluente KOH)
	Ferro	Std. Methods for examination of water and wastewater (2005) – 3500 B	
	Solfuri	Std. Methods for examination of water and wastewater (2005) – 4500-S ²⁻ D	
ALTRI METALLI	Alluminio	ISO 17294 Std. Methods for examination of water and wastewater (1998) – 3125 B	
	Antimonio		
	Argento		
	Arsenico		
	Berillio		
	Bromo totale		
	Cadmio		
	Cobalto		
	Cromo totale		
	Ferro		
	Mercurio		
	Manganese		
	Nichel		
	Piombo		
	Rame		
	Selenio		
Stronzio			
Tallio			
Zinco			
ARPA FVG - Dipartimento Provinciale di Pordenone - Servizio Tematico-Analitico			
	Sostanza	Determinazione	
	TOC	Std. Methods for examination of water and wastewater (1998) – 5310 B	

2. Valutazione dell'influenza marina

2.1 Diagramma Piper

La determinazione dei principali anioni e cationi presenti in soluzione ha permesso di definire nel dettaglio le diverse caratteristiche chimiche delle acque analizzate. Approcci differenti hanno portato a conclusioni simili, distinguendo classi di similarità all'interno dei 48 piezometri considerati. Il diagramma di Piper esprime ciascuna concentrazione come percentuale del contributo totale di ioni presenti in soluzione e permette di riassumere i risultati relativi ai maggiori ioni in soluzione per i campioni raccolti (Hem J.D., 1985; Izbiky et al., 2006). Ciò consente di distinguere la presenza di più sorgenti e di valutare gli effetti del loro rimescolamento (Hamlin et al., 2002; Mokrik et al., 2005). Dall'elaborazione dei dati sperimentali (Figura 2), si evince l'esistenza di due sorgenti distinte: le acque dolci, tipicamente bicarbonato calciche, e le acque marine, ricche di sodio e cloruri. In conseguenza della loro miscelazione si generano tre gruppi principali di campioni: quello relativo alle acque tipicamente dolci (classe 1 - blu), quello relativo alle acque tipicamente saline (classe 3 - rosso) ed un gruppo intermedio caratterizzato da ampia variabilità (classe 2 - giallo). Nel diagramma che segue si riportano anche i risultati relativi alle acque delle foci dei Fiumi Aussa e Corno e delle acque di mare a due diverse profondità (stelle azzurra e blu); le acque delle foci rappresentano di fatto le acque della laguna nei pressi del sito e si distinguono dalle acque della laguna al largo che sono assimilabili ad acque di mare. Non si evidenziano differenze sostanziali tra le acque marine tra i 2 e 10 m circa di profondità.

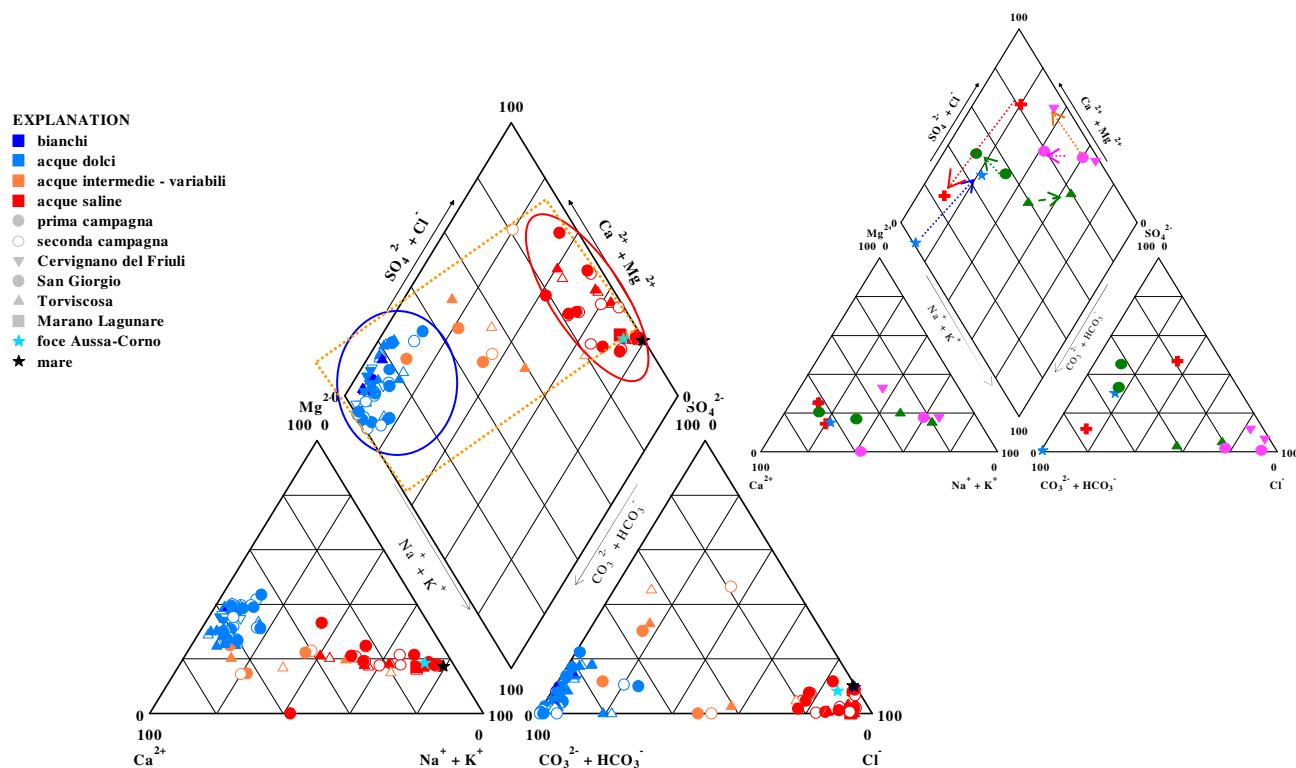


Figura 2 Diagramma di Piper per tutti i 48 punti monitorati (96 campioni) e, a destra, per i 6 piezometri che mostrano maggiore variabilità, evidenziando gli spostamenti casuali.

I campioni che hanno mostrato una marcata variabilità nel contenuto di anioni e cationi nelle 2 campagne (classe 2) sono sei: Bud PZ2 e PZ3, L87 PZ1, Mar PZ6, PE7 e PZE16. La variabilità di questi ultimi nelle due campagne è evidente dal diagramma di Piper riportato a destra e si nota che le direzioni delle frecce sono casuali. Il piezometro CrCN PZ1A si posiziona anch'esso in una situazione di salinità intermedia, ma non mostra differenze significative tra le due campagne di monitoraggio. Nei 98 dati raccolti si segnalano anche 6 casi in cui i solfati risultano inferiori ai limiti di rilevabilità, per i piezometri SPZ7 (2 casi), AzAGrPZ2 (2 casi), AzAGrPZ3 (1 caso), PZE8 (1 caso); in questi campioni il contenuto di cloruri rimane inferiore a 2.4 mg/L, valore decisamente ascrivibile ad acque dolci, ad esclusione del piezometro AzAGrPZ2 che ha un contenuto di cloruri significativamente maggiore, intorno a 90 mg/L.

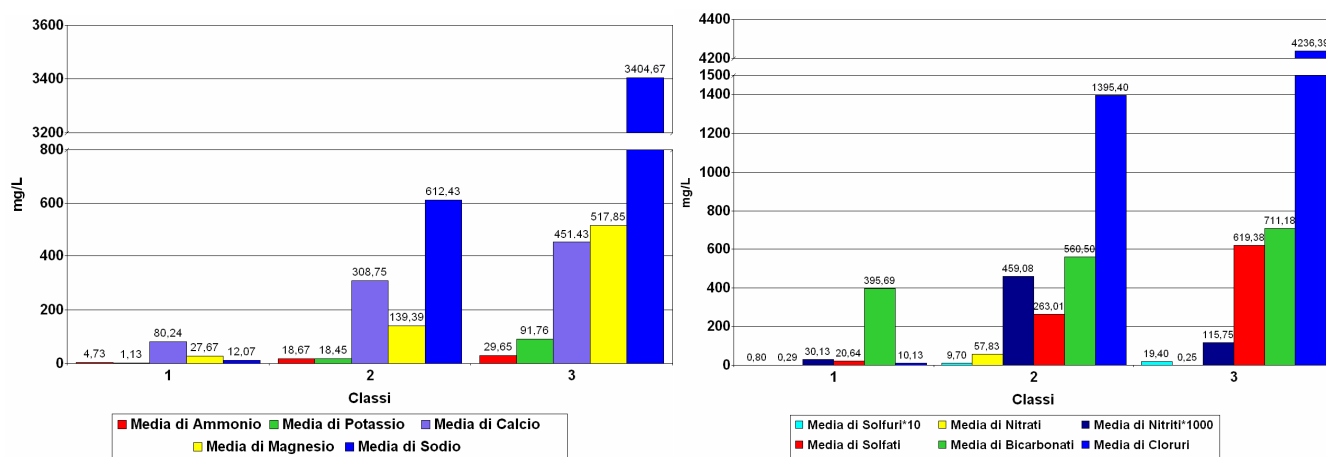
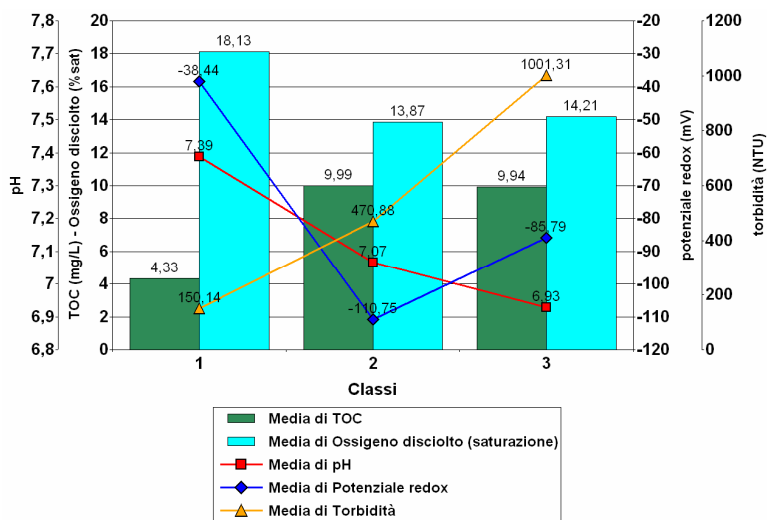


Figura 3 Medie degli anioni e dei cationi nelle 3 classi individuate

Osservando i valori degli anioni nelle tre diverse classi individuate dal diagramma di Piper si nota chiaramente, all'interno delle stesse, un progressivo aumento dei cloruri, dei solfati, dei bicarbonati e dei solfuri: i dati confermano quindi un'influenza progressiva della salinità nelle tre classi (Figura 3). La classe intermedia si distingue per i valori più alti di nitriti e nitrati; la presenza di azoto in tutti i suoi stati di ossidazione, ammoniacale, nitriti e nitrati, conferma che le condizioni ossido riduttive sono in continua evoluzione. Nella terza classe, la presenza di solfuri, l'assenza di nitrati ed elevate concentrazioni di ione ammonio, denotano la prevalenza di condizioni riducenti. Per quanto concerne i cationi, la prima classe evidenzia la prevalenza di calcio e magnesio sugli altri cationi, mentre nelle altre le concentrazioni medie più elevate riguardano il sodio.

La stessa valutazione effettuata anche per i parametri TOC, ossigeno disciolto, torbidità, pH e potenziale redox (Figura 4), conferma le differenze tra le classi, mostrando come il carico organico sia decisamente più basso nella prima, mentre pH ed ossigeno disciolto sono mediamente più alti. Al contrario, nella classe intermedia-variabile (classe 2) potenziale redox, pH ed ossigeno disciolto sono più bassi, mentre il carico organico e la torbidità sono elevati. L'approccio statistico per classi distinte conferma la diversa caratterizzazione degli equilibri idrochimici; infatti, nella prima classe la correlazione più alta si riscontra tra calcio e bicarbonati, nella seconda tra sodio e cloruri, ma è elevata anche tra calcio e cloruri, e nella terza tra sodio e cloruri.



Classe	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻
Classe1	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻
Bicarbonati	1			
Calcio	0,90	1		
Sodio	0,72	0,56	1	
Cloruri	0,47	0,56	0,68	1
Classe2	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻
Bicarbonati	1			
Calcio	0,02	1		
Sodio	0,01	0,76	1	
Cloruri	-0,03	0,86	0,98	1
Classe3	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻
Bicarbonati	1			
Calcio	0,06	1		
Sodio	0,17	0,34	1	
Cloruri	0,15	0,42	0,99	1

Figura 4 Medie dei parametri chimico-fisici fondamentali e della sostanza organica; correlazione multivariata degli elementi principali tra le acque delle tre classi

2.2 Gli indicatori di salinità

A conferma dell'influenza marina a cui sono sottoposte le falde del Sito di Interesse Nazionale della Laguna di Grado e Marano, già ampiamente discussa nel precedente elaborato (Lutman e Pezzetta, 2007), sono stati considerati ulteriori elementi che, da fonti bibliografiche, risultano essere indicatori tipici del rimescolamento tra acque dolci e salmastre. Tali parametri saranno utilizzati per la formulazione di una matrice "Indice di salinità".

I rapporti di seguito considerati sono calcolati a partire dai singoli parametri con concentrazioni espresse in mg/L. Nelle figure che seguono le classi "1", "2", "3", "4" rappresentano rispettivamente le acque dolci (blu), intermedie (giallo), saline (rosso) e le acque di laguna e mare (stelle azzurro chiaro); si aggiunge lo "0" (blu scuro) che distingue i "bianchi", sottogruppo appartenente alla classe "1" che riguarda i piezometri esterni al sito.

2.2.1 Boro

Il Boro è un elemento solubile che non subisce reazioni di ossido riduzione precipitazione o dissoluzione. In soluzione è presente prevalentemente come B(OH)₃ che, in ambiente acquoso, può essere adsorbito alla superficie dei minerali argillosi in funzione della concentrazione di boro stesso, del pH, della salinità e della mineralogia dell'acquifero (Land et al., 2002; Vázquez-Suñé Enric, 2003). Nei campioni prelevati nel corso del 2008 il boro varia da 0.014 a 1.903 mg/L, mentre nell'acqua di mare la sua concentrazione è intorno a 4.500 mg/L.

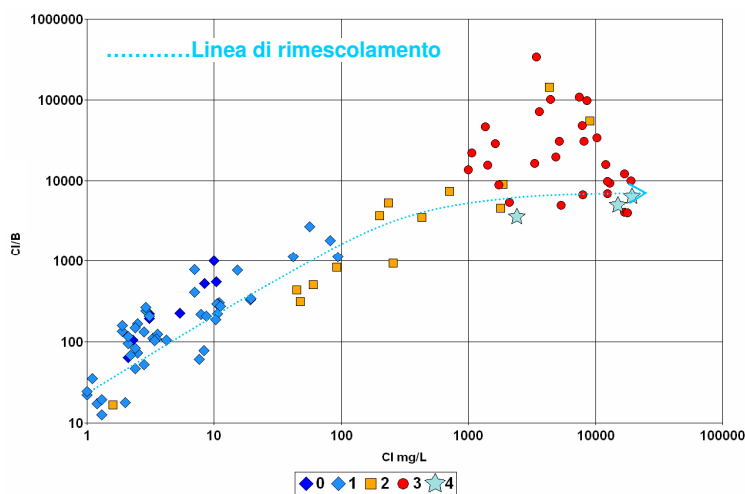


Figura 5 Analisi del rapporto Cl/B vs Cl

0 = bianchi, 1 = dolci, 2 = intermedie, 3 = saline, 4 = mare

Il rapporto cloruri/boro è utilizzato come indicatore dell'influenza marina sulle acque sotterranee: aumenta all'aumentare dei cloruri. Nell'area in studio si nota infatti un graduale incremento di questo rapporto da valori intorno a 10, tipici di acque dolci, a valori superiori a 3000 riscontrabili nelle acque di mare (Figura 5). I campioni, in un grafico elaborato su scala logaritmica e considerando il rapporto Cl/B, si dispongono lungo quella che si definisce "linea di rimescolamento" tra acque dolci e saline (Land et al., 2002).

2.2.2 Bromo

Il bromo è una specie normalmente non reattiva in soluzione, e, similmente al cloruro, si comporta in maniera conservativa nelle acque sotterranee (Hem J.D., 1998; Land et al., 2002). Le concentrazioni riscontrate variano da valori inferiori al limite di rilevabilità di 0.001 mg/L a 65 mg/L, concentrazione tipica quest'ultima delle acque di mare (Voudouris et al., 2004). Calcolando il rapporto cloruri/bromuri, dove i bromuri risultano superiori ai limiti di rilevabilità (92 casi su 96), si ottiene un intervallo di valori tra 20 e 1000 (Figura 6). Il rapporto cloruri/bromuri nelle acque dolci risulta piuttosto variabile, mentre nei campioni più salini è evidente una tendenza ad allinearsi su valori di circa 270 caratteristici delle acque di mare, costituendo un indice della tendenza al rimescolamento tra acque dolci e saline (Anders and Schroeder, 2003, Barlow P.M., 2005). Dati di letteratura confermano che per valori di cloruri superiori a circa 100 mg/L, il valore del rapporto cloruri/bromuri si stabilizza intorno a 290 disponendosi lungo una retta (Land et al., 2004, Wittemore D.O., 2004 [38]).

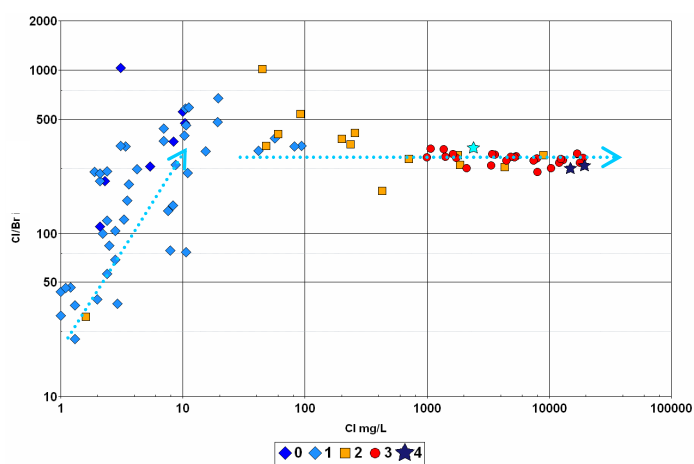


Figura 6 Rapporto massa su massa Cl/Br vs cloruri

0 = bianchi, 1 = dolci, 2 = intermedie, 3 = saline, 4 = mare

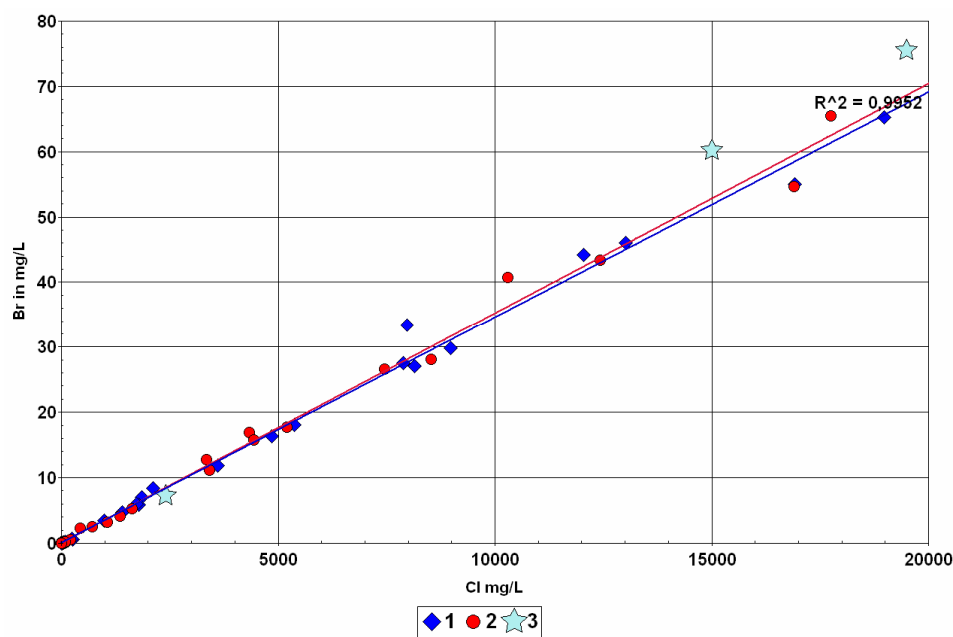


Figura 7 Relazione diretta e lineare tra Cl e Br nella I^a e nella II^a campagna di monitoraggio:

R² di 0,995

$$Br = 0.0036 * Cl$$

1 = dati I^a campagna 2008 (48)

2 = dati II^a campagna 2008 (48)

3 = confronto con i valori registrati in laguna e mare (3)

Esaminando la correlazione tra cloruri e bromuri (Figura 7, 96 dati su 96) è evidente una relazione lineare, confermata da entrambe le campagne e praticamente sovrapponibile con un R^2 di 0,995 ($Br = 0.0036 \cdot Cl$). Una relazione lineare di questo tipo esclude un apporto puntuale di cloruri o bromuri di origine antropica, supportando invece la tesi di una progressiva influenza delle acque lagunari. Se la fonte di cloruri e bromuri non fosse la stessa, oppure fosse dovuta ad una contaminazione puntuale, tale rapporto non crescerebbe linearmente (Kim et al., 2003; Cresswell and Herczeg, 2004; Wurl et al., 2003). Questa linearità è l'indicatore del rimescolamento tra acque sotterranee dolci e saline (Pang and Wang, 1995; Mokrik et al., 2005) come confermato dai valori riscontrati nelle acque di laguna e mare.

2.2.3 Solfati

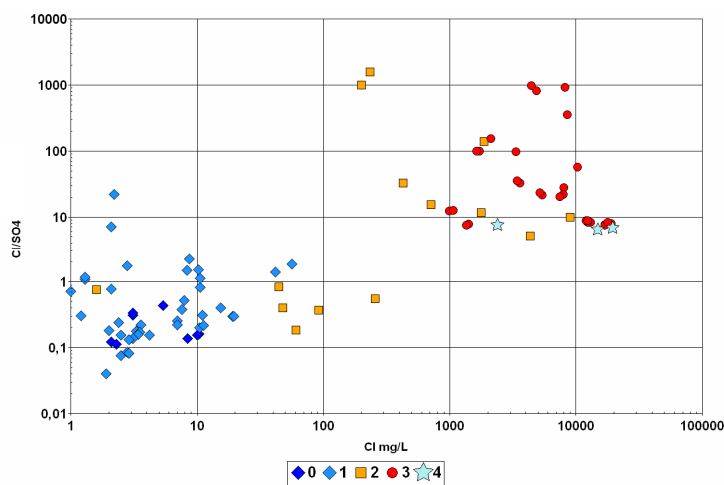


Figura 8 Analisi del rapporto Cl/SO_4 vs Cl

0 = bianchi, 1 = dolci, 2 = intermedie, 3 = saline, 4 = mare

Whittemore D.O. (2004 [37]) e Whittemore et al. (2005) distinguono le acque dolci dalle saline indicando un rapporto cloruri/solfati inferiore ad 1 per le acque dolci e superiore a 5 per le saline. Nei campioni di laguna e mare il rapporto riscontrato è di 7.5 e 6.5 rispettivamente. Tra i campioni della prima classe (in blu) la maggior parte hanno un rapporto cloruri/solfati inferiore ad 1 (Figura 8). Non sono stati considerati in questa fase 6 campioni, perché i solfati risultano inferiori ai limiti di rilevabilità.

2.2.4 Stronzio

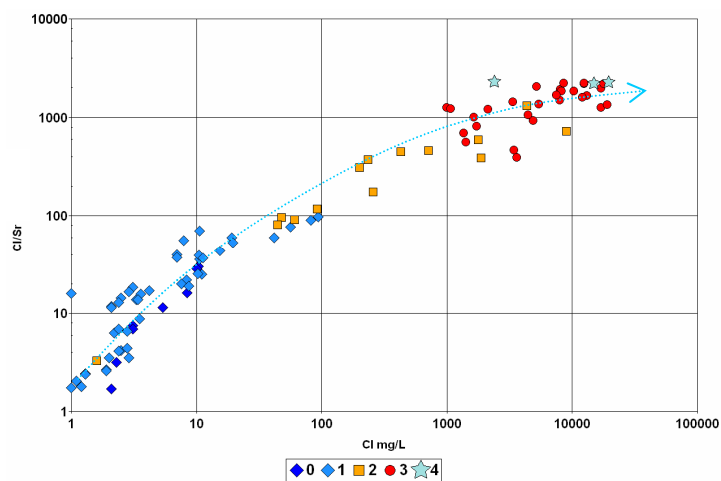


Figura 9 Analisi del rapporto Cl/Sr vs Cl

0 = bianchi, 1 = dolci, 2 = intermedie, 3 = saline, 4 = mare

Dalle analisi e dalla letteratura si evidenzia che i campioni con più alta concentrazione di cloruri hanno anche elevate concentrazioni di stronzio. Anche la valutazione del rapporto cloruri/stronzio e la relazione visibile in Figura 9 avvalorano l'ipotesi della sorgente marina e di un suo graduale rimescolamento con le acque sotterranee (Faye et al., 2004; Barlow P.M., 2005). Infatti le acque saline della classe 3 (in rosso) hanno valori del rapporto cloruri/stronzio intorno a 1000 e comparabili con quelli riscontrati in laguna e mare, mentre nelle acque dolci della classe 1 (in blu) i valori rimangono inferiori a 100.

2.3 Costruzione dell'Indice: matrice di indicatori

Per comprendere come i singoli parametri possano esprimere l'effetto dell'interazione marina e del rimescolamento tra acque dolci e saline, è stato messo a punto un metodo a matrice che attribuisce un peso ad ogni indicatore. La scelta degli indicatori si è basata sui dati di letteratura (Fakir et al., 2002; Wittemore D.O., 2004 [38]; Phillips et al., 2003, Vengosh et al., 2002) ed ha permesso di selezionarne 9 (elencati in Tabella 2) ai quali è stato attribuito un punteggio rispettivamente di 1, 2 o 3 in relazione al valore di concentrazione o del rapporto. Per ciascun parametro, ai fini dell'attribuzione dei valori 1, 2 o 3, sono stati discriminanti il 33esimo ed il 66esimo percentile della distribuzione di tutti i dati raccolti.

Quelli riportati in matrice, pertanto, non sono punteggi assoluti, ma dipendono dal complesso dei dati raccolti e sono sito-specifici.

Avendo a disposizione 2 campagne per ogni punto, percentili e punteggi conseguenti sono stati calcolati singolarmente e poi sono state eseguite le medie per ciascun piezometro. Per tale motivo si riscontrano anche valori intermedi. I valori ottenuti per i nove indicatori sono stati quindi sommati ad ottenere un unico valore, l'Indice, che può variare il suo punteggio da 9 a 27.

La rappresentazione delle frequenze dell'Indice, mostrato in Figura 10, identifica un andamento bimodale per la presenza di due frequenze massime centrate sui valori di 13 e 26 correlabili ad una concentrazione di cloruri dell'ordine di grandezza di 10 e 1000 mg/L rispettivamente. Risulta interessante il minimo relativo dell'istogramma attorno ad un valore di 21, pari ad una concentrazione di cloruri di circa 100 mg/L (Tabella 2).

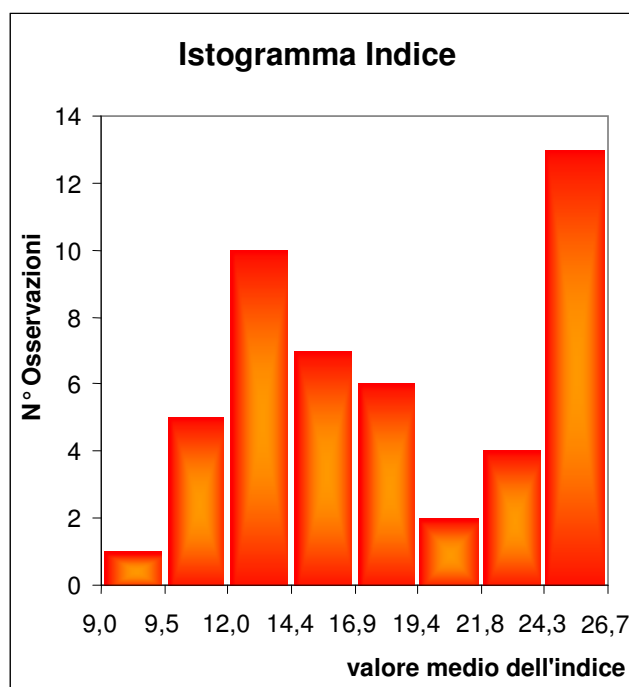
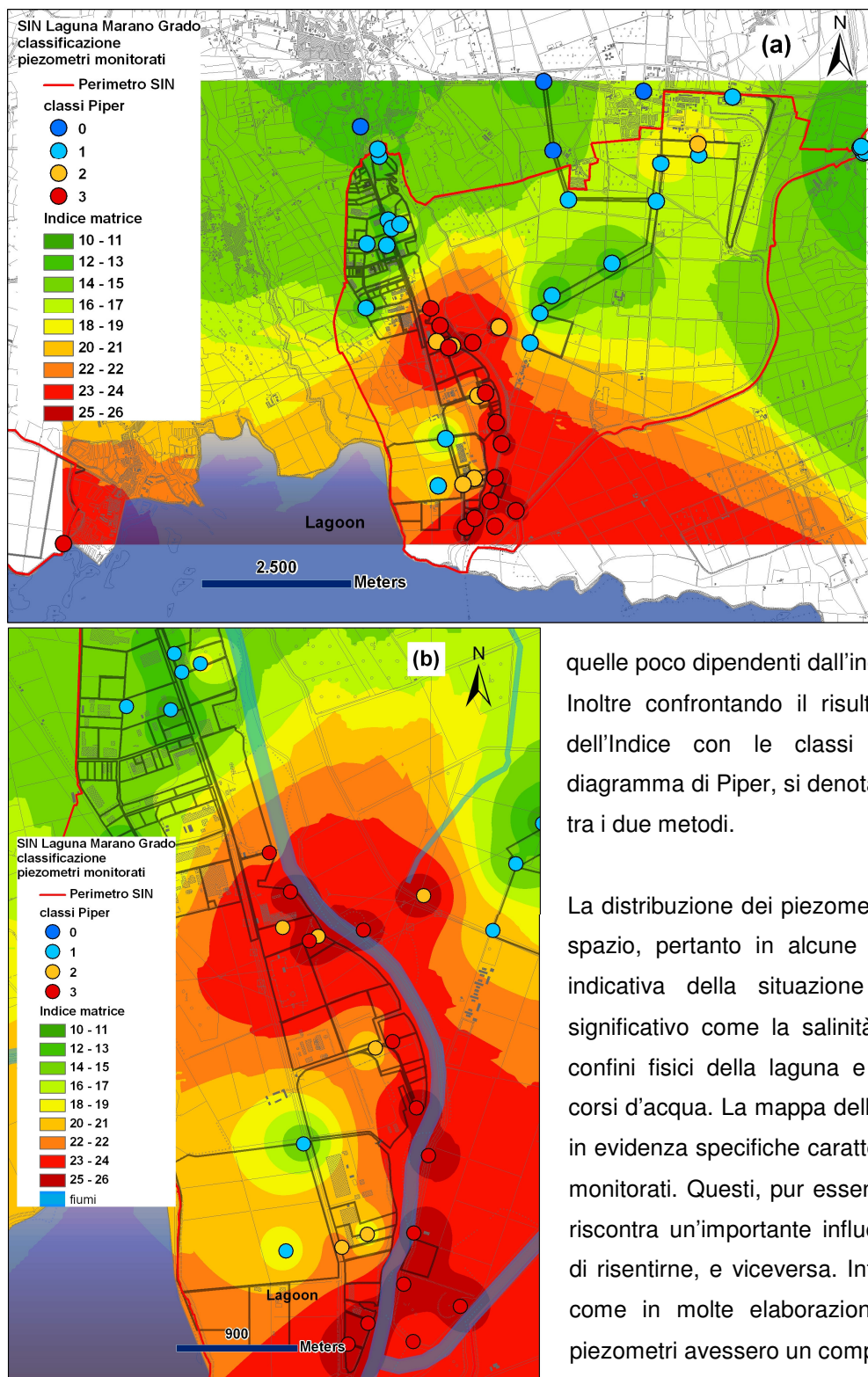


Figura 10 Distribuzione Indice

Tabella 2 Matrice indicatori e calcolo Indice

Piezometro	Confronto		Punteggi degli Indicatori									Indice	
	Nome	Classi	Media CI	CI	Br	B	SO4	Sr	CI/Br	CI/B	CI/Sr	CI/SO4	Somma
Mar C PZ4	1	2,25	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1,5	9,5
Dia Pz6	1	3,45	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	10
PZE12	1	2,85	1	1	1	1	1,5	1	1	1	1	2	10,5
Pom PZ1	1	1,1	1	1,5	2	1	1,5	1	1	1	1	1,5	11,5
Mar C PZ1	1	3,8	1	1	1,5	2	1	2	1	1	1	1	11,5
PZGP1	1	2,2	1	1	1	2	2,5	1	1	1	1	1	11,5
Pom PZ6	1	2,65	1	1,5	1,5	2	2	1	1	1	1	1	12
PVPZ8A	1	1,9	1	1	1	2	2	2	1	1	1	1	12
PZM5	1	3,1	1	1	1	1	1,5	3	1,5	1	1	1	12
SIA PZ7	1	1,75	1	1	1	1	2	1	1	1	1	3	12
PZE8	1	2,6	1	2	2	1	1	1	1	1	1	2,5	12,5
AAT PZ3	1	1,15	1	1,5	2	1	2	1	1	1	1	2,5	13
Mar C PZ3	1	3	1	1	1	2	1	3	1,5	1,5	1	1	13
Mar C PZ2	1	9,6	1,5	1	1	2	1	2	1,5	1,5	1,5	1,5	13
Fea P01	1	1,65	1	2	3	1	2	1	1	1	1	1,5	13,5
PZM4	1	6,9	1,5	1	1	1,5	2	2,5	2	1	1	1,5	14
PVPZ7A	1	6,95	1,5	2	1,5	1,5	1,5	1	2	1,5	2	2	14,5
CS SP2	1	7	2	1	1	2	1	3	2	2	2	1	15
Dia Pz4	1	9,25	2	2	2	1,5	1	1	1,5	2	2	2	15
PE2	1	10,45	2	1	2	1	1	3	1,5	2	2	2	15,5
PZM1	1	10,85	2	1	2	2	1	3	2	2	2	1	16
SP31	1	10,2	2	1	1	3	1	3	2	2	2	1	16
PZM3	1	12	2	2	1,5	1,5	1,5	2,5	1,5	2	2	2	16,5
Bud 2	2	24,7	1,5	2	3	2	2	2	1,5	1,5	1,5	1,5	17
Fea P29	1	20,85	2	2	3	2	1	2	1,5	2	2	2	17,5
PZE3	1	19,35	2	2	2	3	1	3	2	2	2	1	18
CrCN PZ1A	2	216,5	2	2	2	1	2	2	2	2	2	3	18
Pom PZ4	1	49,1	2	2	1,5	2	2	3	2	2	2	2	18,5
AAT PZ2	1	87,65	2	2	2	1	2	3	2	2	2	3	19
PE7	2	76,15	2	2	3	3	2	3	2	2	2	1	20
Bud 3	2	150,35	2	2	3	2,5	2,5	3	2	2	2	2	21
Mar PZ1	3	1145,05	2,5	2,5	3	2	2,5	1,5	2,5	2,5	3	3	22
DV SP3	3	4642,6	3	3	2,5	1	3	2	3	3	3	3	23,5
CBBF 4B2	3	8334,5	3	3	2,5	1,5	3	2	3	3	3	3	24
Mar PZ6	2	1385,25	3	3	1,5	3	3	2,5	3	3	3	2	24
LPZ1	2	6657	3	3	2	3	3	2	3	3	2,5	3	24,5
LPZ2	3	3508,55	3	3	1,5	3	3	2	3	3	3	3	24,5
CrCN PZ6A	3	1029,75	3	3	2	3	2	2,5	3	3	3	3	24,5
DV SP2	3	1680,8	3	3	2,5	2	3	2	3	3	3	3	24,5
PZE18	3	18367,5	3	3	3	3	3	2	2,5	3	2	3	24,5
Alt PZ18	3	2722,8	3	3	3	2	3	2	3	3	3	3	25
CrNk PZ2	3	12718	3	3	3	3	3	2	3	3	3	2	25
CBBF PZ2	3	12239	3	3	3	3	3	2	3	3	3	2	25
Mar PZ4	3	16908	3	3	3	3	3	2	3	3	3	2	25
PZE16	2	1246,2	3	3	3	2,5	3	2	3	3	3	3	25,5
Alt PZ1	3	9131,5	3	3	3	3	3	1,5	3	3	3	3	25,5
DV SP1	3	7674,5	3	3	2,5	3	3	2	3	3	3	3	25,5
CBBF PZ1	3	5283	3	3	3	3	3	2	3	3	3	3	26



Tenendo conto dei molteplici fattori salini, l'Indice permette di evidenziare le singole diversità e peculiarità dei punti monitorati.

Elaborando i dati dell'Indice in una mappa tematica geospaziale tramite ArcGIS by ESRI, utilizzando il metodo "inverse distance weighted" (Figura 11), si distinguono chiaramente le aree più influenzate (in rosso) da

quelle poco dipendenti dall'ingressione marina (in verde). Inoltre confrontando il risultato derivante dalla mappa dell'Indice con le classi idrochimiche stabilite dal diagramma di Piper, si denota una buona corrispondenza tra i due metodi.

La distribuzione dei piezometri non è uniforme in tutto lo spazio, pertanto in alcune aree limitrofe, essa non è indicativa della situazione reale, ma è comunque significativo come la salinità teorica riesca a seguire i confini fisici della laguna e risenta della presenza dei corsi d'acqua. La mappa dell'Indice è in grado di mettere in evidenza specifiche caratteristiche di alcuni piezometri monitorati. Questi, pur essendo collocati in aree dove si riscontra un'importante influenza marina, non mostrano di risentirne, e viceversa. Interessante è stato verificare come in molte elaborazioni effettuate, proprio questi piezometri avessero un comportamento anomalo.

Figura 11 Mappa indice (a) e dettaglio (b); Classi Piper:

0= bianchi, 1= dolci, 2 = intermedie, 3= saline

Gli intervalli sono definiti col metodo di classificazione "natural breaks"

3. Analisi statistica multivariata tra Fe, Mn ed indicatori

3.1 Confronto tra le mappe tematiche

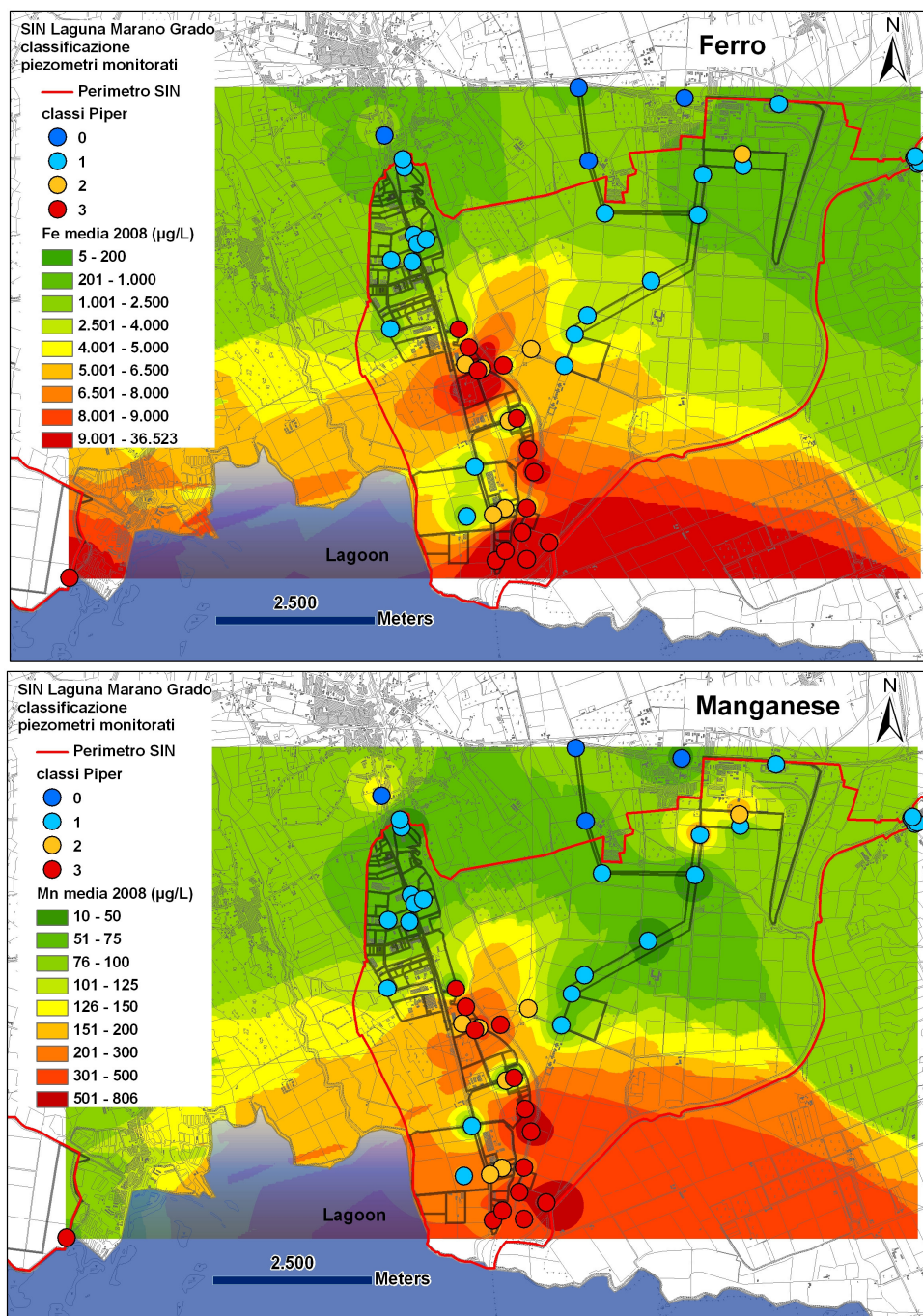


Figura 12 Mappe Fe e Mn; cfr con matrice indici salinità.

Classi Piper: 0= bianchi, 1= dolci, 2 = intermedie, 3= saline

Gli intervalli sono definiti col metodo di classificazione "natural breaks"

La mappa degli indici ottenuta grazie alla matrice di indicatori (si veda Figura 11) è stata confrontata con le mappe tematiche di concentrazione per il ferro ed il manganese nelle acque sotterranee dei piezometri monitorati (Figura 12). Dal confronto spaziale si evince una forte similarità tra la mappa dell'Indice di salinità e la mappa che rappresenta le concentrazioni di ferro. La similarità tra Indice salino e le concentrazioni di manganese, pur essendo discreta, è minore rispetto al ferro, in quanto le aree in verde a monte del sito ed alcune in arancione nella parte sud non sono sovrapponibili. La salinità influenza più spiccatamente le concentrazioni di ferro in soluzione; il manganese, infatti, pur mostrando in gran parte delle aree una correlazione con la salinità, in alcuni siti si rivela del tutto indipendente da questa.

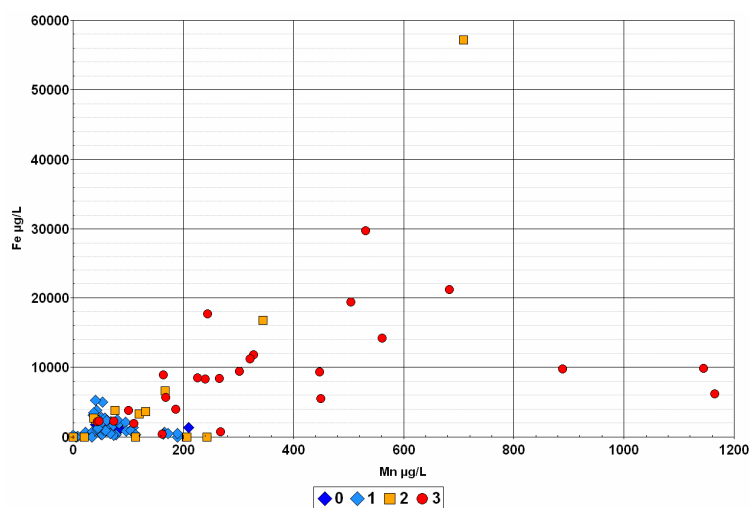


Figura 13 Confronto Fe ed Mn in µg/L

0= bianchi, 1= dolci, 2 = intermedie, 3= saline

Questo è sicuramente uno dei motivi per cui elaborando i dati raccolti non si ricava una correlazione matematica tra Fe e Mn, così come già evidenziato nella precedente relazione (Lutman e Pezzetta, 2007). Infatti anche analizzando singolarmente i siti di San Giorgio e Torviscosa o effettuando una valutazione di tipo "classe specifica" si possono evidenziare delle tendenze, ma non si trovano correlazioni lineari (Figura 13). Il diverso comportamento chimico in funzione del pH, del potenziale redox e della salinità dei due elementi giustificano la non diretta correlazione.

3.2 Confronto con pH ed Eh

I diagrammi di stabilità pH-Eh per il ferro ed il manganese sono utilizzati per distinguere le specie dominanti nelle soluzioni acquose. In Figura 14 si riportano i dati e si nota come la maggioranza dei punti si dispongano nell'area dove il ferro si trova sotto forma di Fe^{3+} e dove è favorita la solubilizzazione del manganese.

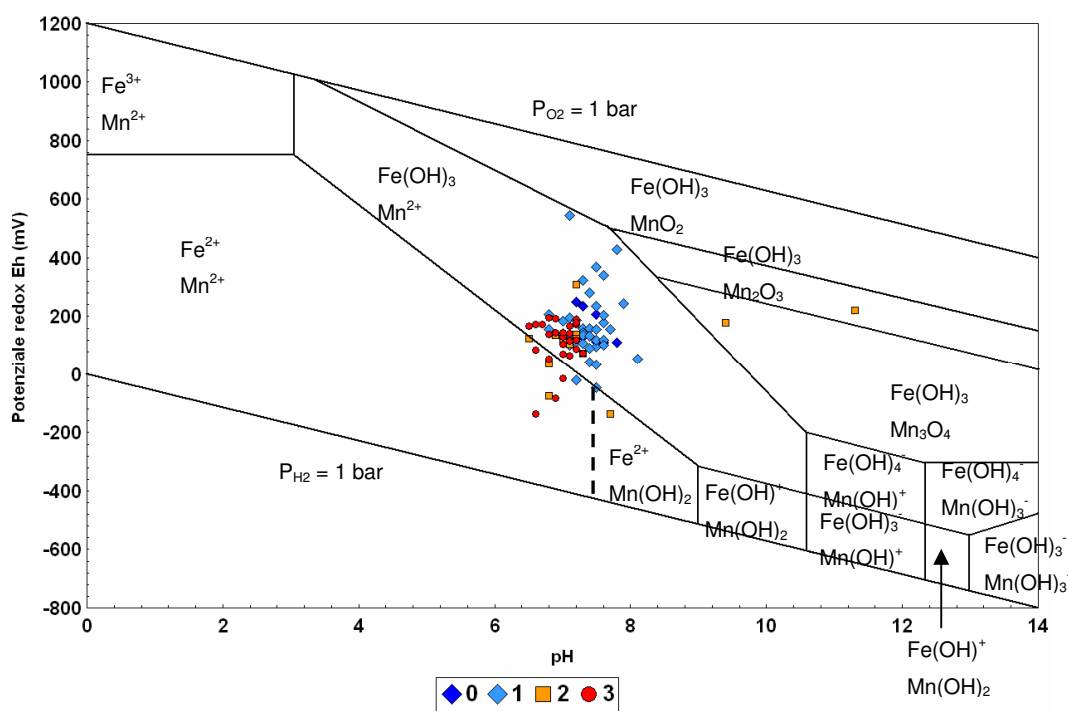


Figura 14 Diagrammi di stabilità pH-Eh; 0 = bianchi, 1 = dolci, 2 = intermedie, 3 = saline

Di conseguenza questo grafico non sembra giustificare le elevate concentrazioni di ferro che si riscontrano nei campioni del SIN e non evidenzia differenze tra le diverse tipologie di acque riscontrate. Questo sembra avvalorare l'ipotesi che sia proprio la salinità, non considerata in questo grafico, a giocare un ruolo fondamentale nella solubilizzazione del ferro.

Millero F. (2001) dimostra che la solubilità del Fe^{3+} nell'acqua di mare è molto più alta rispetto alle altre acque a causa della presenza di leganti organici che ne favoriscono la complessazione e la conseguente solubilizzazione. Gelting-Nyström J. (2004) conferma la fondamentale influenza marina nella solubilizzazione del ferro affermando che più del 99% del ferro disciolto in acqua di mare è legato a chelanti organici che ne favoriscono la solubilizzazione e ne minimizzano l'adsorbimento superficiale sulla fase solida. Infatti, se non ci fosse l'influenza marina le concentrazioni di ferro in soluzione sarebbero molto più basse.

In sintesi i diversi tentativi di ricerca delle correlazioni tra ferro e manganese ed i parametri pH, redox, TOC, anche ricorrendo all'utilizzo di funzioni matematiche, non hanno condotto all'individuazione di chiare relazioni di proporzionalità ed una relazione forte tra ferro e manganese non è stata evidenziata.

Fattore chiave risultano, ancora una volta, essere i cloruri che permettono di delineare una tendenza per le classi dolci e saline, escludendo la classe intermedia e variabile individuata grazie al diagramma di Piper (classe 2, Figura 15). Si nota comunque come alcuni punti decisamente non rispettino questa correlazione.

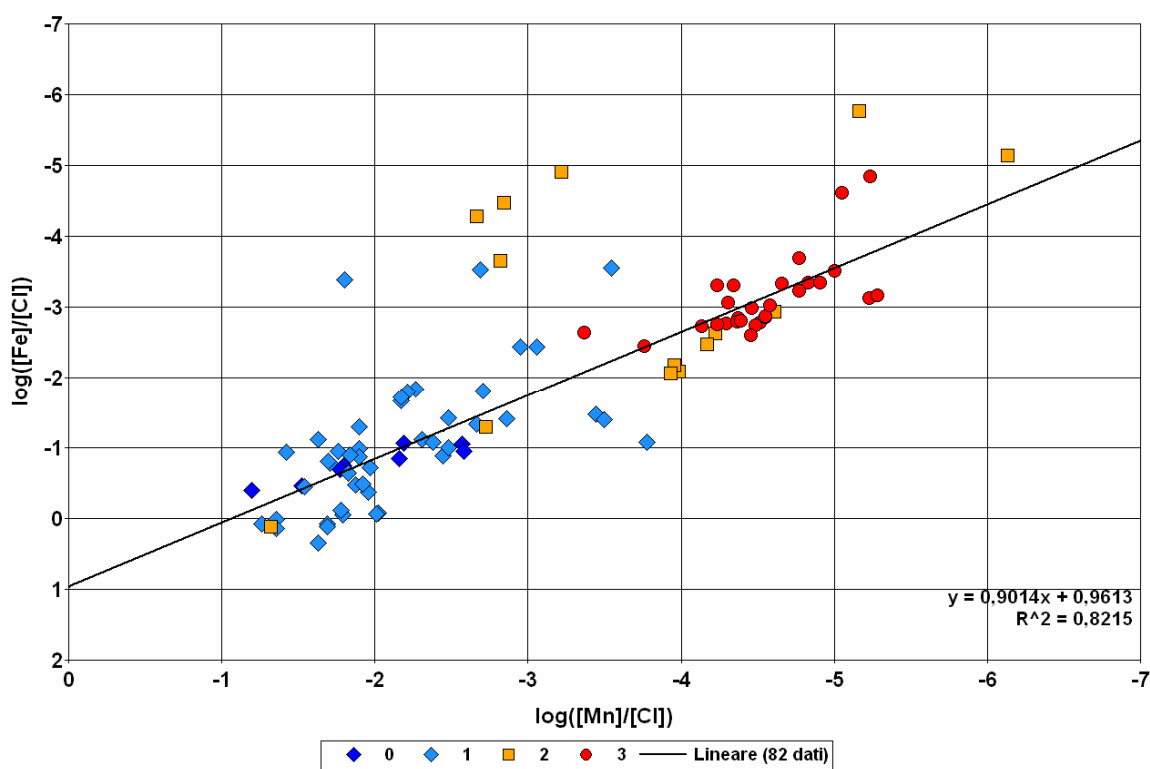


Figura 15 Correlazioni logaritmiche tra Fe ed Mn normalizzate in base ai cloruri

0 = bianchi, 1 = dolci, 2 = intermedie, 3 = saline

3.3 Confronto con TOC, TDS e cloruri

La distribuzione del ferro e manganese tra la fase disciolta e particolata si esprime attraverso il coefficiente di ripartizione K_d (Allison J.D. and Allison T.L., 2005). Questo coefficiente è un mezzo per visualizzare l'effetto combinato delle reazioni eterogenee solido-liquido dei metalli ed è definito come rapporto della concentrazione del metallo nel materiale particolato e la concentrazione dello stesso in acqua (per unità di massa):

$$K_d = \frac{\text{Metallo}_{\text{nel}_{\text{particolato}}} \text{ (mg / kg)}}{\text{Metallo}_{\text{in}_{\text{soluzione}}} \text{ (mg / L)}} = \frac{M_{\text{adsorbito}}}{M_{\text{disciolto}}}$$

Questo coefficiente è fortemente influenzato dalle caratteristiche del materiale particolato e tiene conto anche dell'attività biologica. Infatti ci sono evidenze scientifiche che indicano come alcune specie fitoplanctoniche abbiano una maggiore affinità per metalli quali Fe ed Mn rispetto alla fase fitogenica (Ouddane et al., 1999).

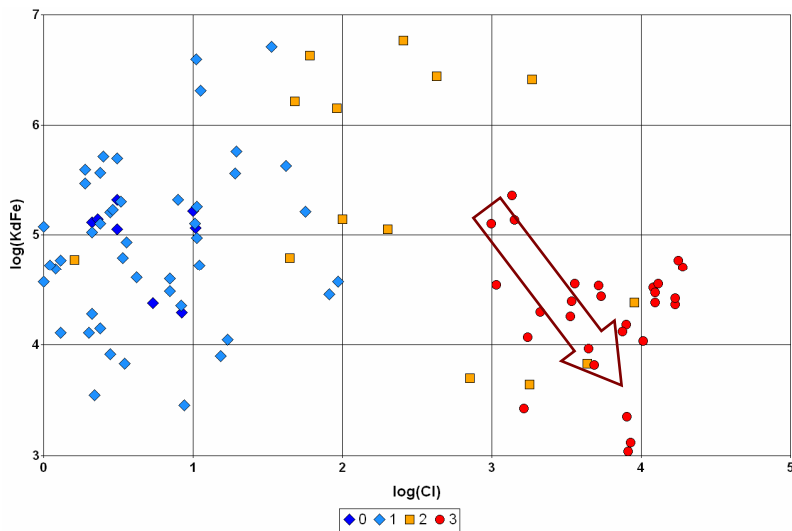


Figura 16 Calcolo K_d Fe e confronto con il contenuto in cloruri

0 = bianchi, 1 = dolci, 2 = intermedie, 3 = saline

I fenomeni che partecipano alla distribuzione dell'elemento tra fase solida e liquida sono molteplici e dipendono principalmente dall'eterogeneità della composizione dei solidi sospesi, dalle dimensioni delle particelle e dalla forma chimica in cui sono presenti i metalli nelle due fasi (Contado et al., 2003).

Valori bassi del $\log K_d$ del ferro indicano che è favorita la ripartizione del ferro nella fase liquida (Ouddane et al., 1999). I valori di $\log K_d$ del ferro da noi determinati nei campioni del sito mostrano che questo fenomeno è esasperato per elevate concentrazioni di cloruri (Figura 16).

La capacità complessante del cloruro potrebbe essere determinante nel passaggio del ferro dalla fase solida in soluzione, mentre le caratteristiche dei solidi sospesi influenzano l'affinità del ferro per la fase solida (presenza di argilla, sostanze umiche, calcite etc.).

L'evoluzione del coefficiente di ripartizione in funzione della quantità dei solidi sospesi è visibile in Figura 17; si può notare in generale un andamento inversamente proporzionale tra il $\log K_d$ del ferro ed il $\log(\text{TDS})$ indicando che ad alti valori di solidi sospesi è favorito il rilascio del ferro dalla fase solida a quella liquida. I campioni con un $\log K_d$ compreso tra 6 e 7, appartenenti a piezometri già noti per comportamento anomalo, mostrano un andamento del tutto indipendente dalla concentrazione di TDS. Questi piezometri si caratterizzano per basse concentrazioni di ferro disciolto (anche inferiori al limite di determinazione) e per modeste quantità di ferro nel particolato, pertanto esistono delle condizioni sito specifiche che impediscono il trasporto del ferro in falda.

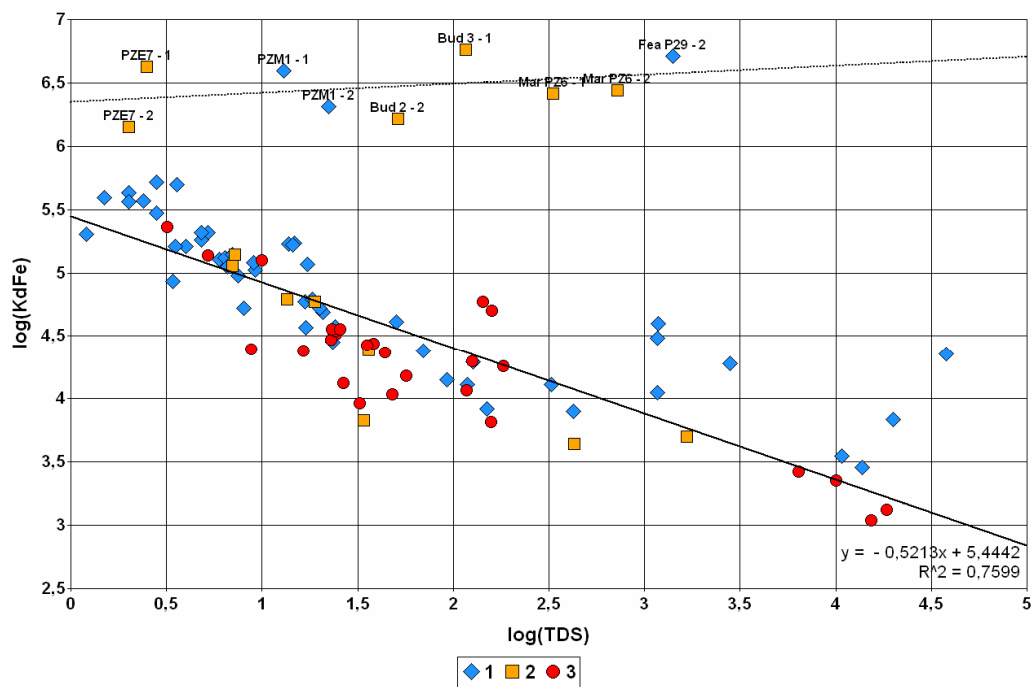


Figura 17 Coefficiente di ripartizione per il ferro vs solidi sospesi. 1 = dolci, 2 = intermedie, 3 = saline

La stessa situazione si ripresenta studiando l'andamento del $\log K_d$ in funzione del $\log(\text{TOC})$, dimostrando il ruolo fondamentale della sostanza organica e della conseguente attività biologica nel rilascio del ferro in soluzione (Figura 18).

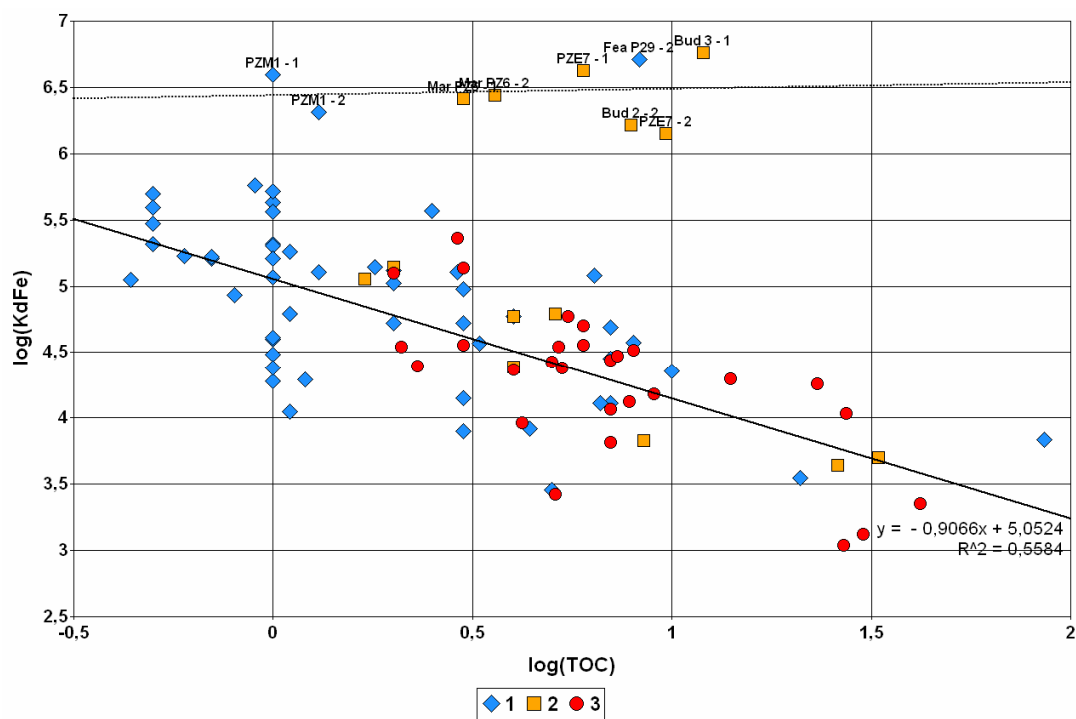


Figura 18 Coefficiente di ripartizione per il ferro vs sostanza organica. 1 = dolci, 2 = intermedie, 3 = saline

Per quanto concerne il manganese non si notano dipendenze rispetto al contenuto in solidi sospesi o sostanza organica (Figura 19 e Figura 20 rispettivamente).

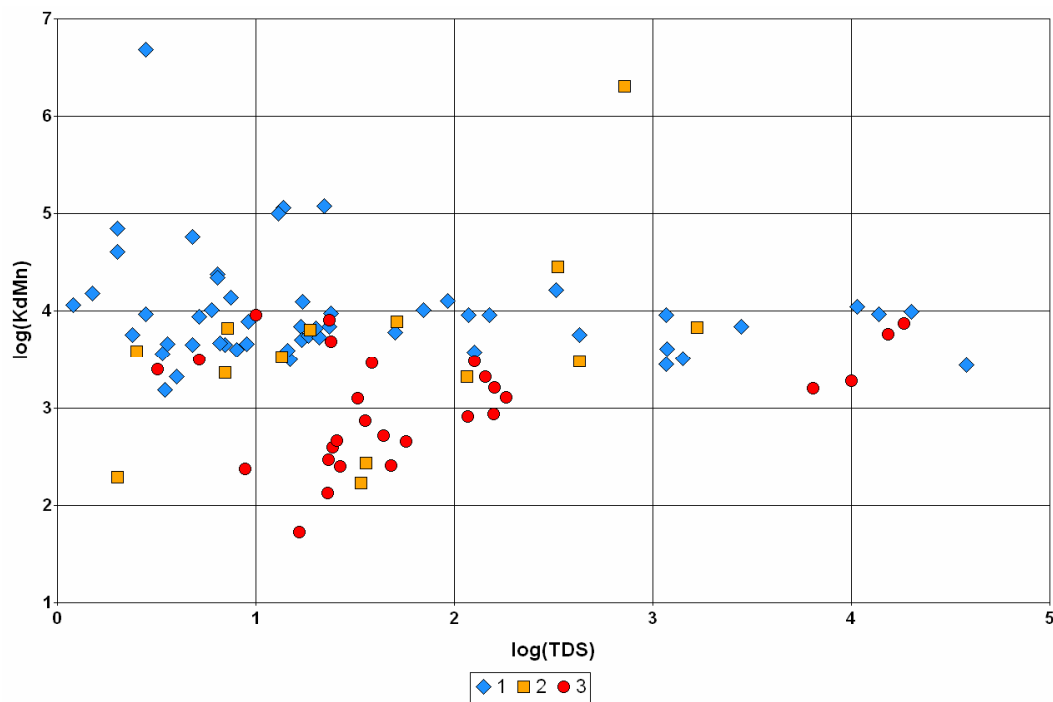


Figura 19 Coefficiente di ripartizione per il manganese vs solidi sospesi. 1 = dolci, 2 = intermedie, 3 = saline

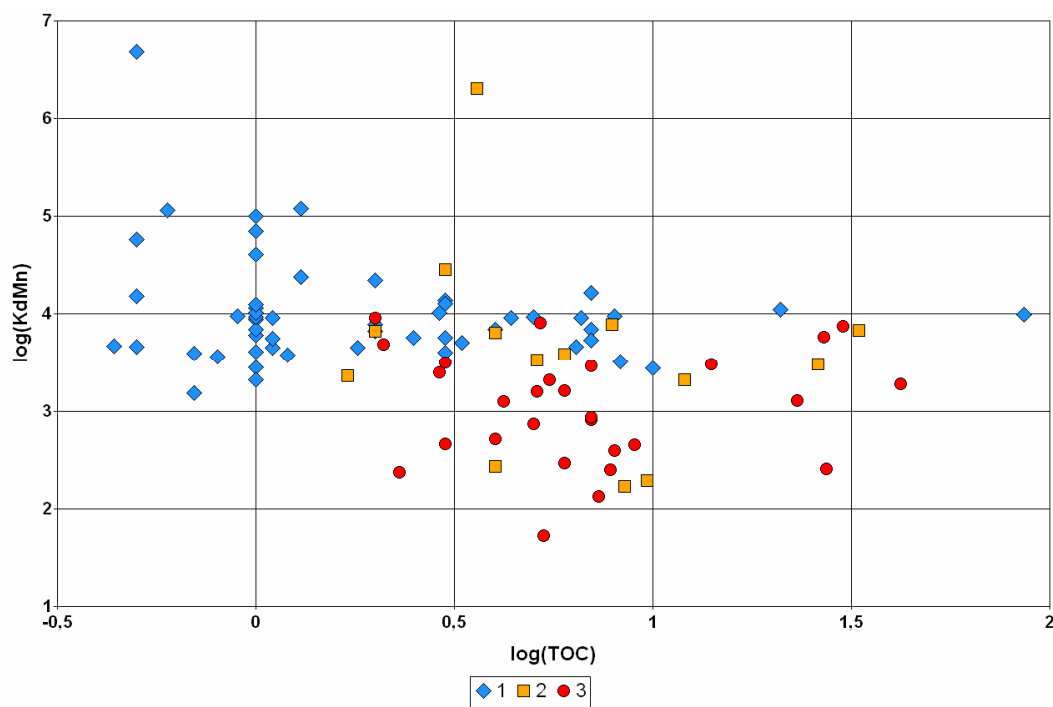


Figura 20 Coefficiente di ripartizione per il manganese vs sostanza organica. 1 = dolci, 2 = intermedie, 3 = saline

3.4 Confronto incrociato tra Fe, pH, cloruri e solfati

La relazione evidenziata nel corso del precedente studio (Lutman e Pezzetta, 2007), volta a spiegare graficamente l'influenza di pH e salinità sul rilascio del ferro, è stata applicata anche a queste due campagne, al fine di verificare se tale relazione potesse ritenersi valida nel tempo. I punti sono stati distinti secondo le classi di salinità individuate grazie al diagramma di Piper e sono stati sovrapposti ai dati originali con i quali è stata individuata la relazione. La Figura 21 riporta i dati raccolti nell'area di san Giorgio di Nogaro (44 dati) e si può evidenziare come siano i campioni della classe intermedia-variabile a non rientrare nella fascia centrale: Bud PZ2, Bud PZ3, Mar PZ6, CrCN PZ1A e, in alto L87PZ1. Caso particolare il piezometro Fea P29, non salino, con Fe inferiore al limite di rilevabilità.

In queste due campagne relative al 2008, grazie alle metodiche univoche di campionamento ed alle buone tempistiche di prelievo, anche le restanti aree monitorate, quindi l'intera area del sito, sembrano rispettare questa relazione (Figura 22).

Inserimento dati delle 2 campagne nella relazione individuata da ARPA tra ferro, pH e salinità nell'area di San Giorgio di Nogaro (in verde): $y=0.12x+0.40$. Dove $y=\log(\text{Fe})/\text{pH}$ ed $x=\log(\text{Cl}/\text{SO}_4)$. Le bande indicano le fasce di previsione del 95% e 99%.

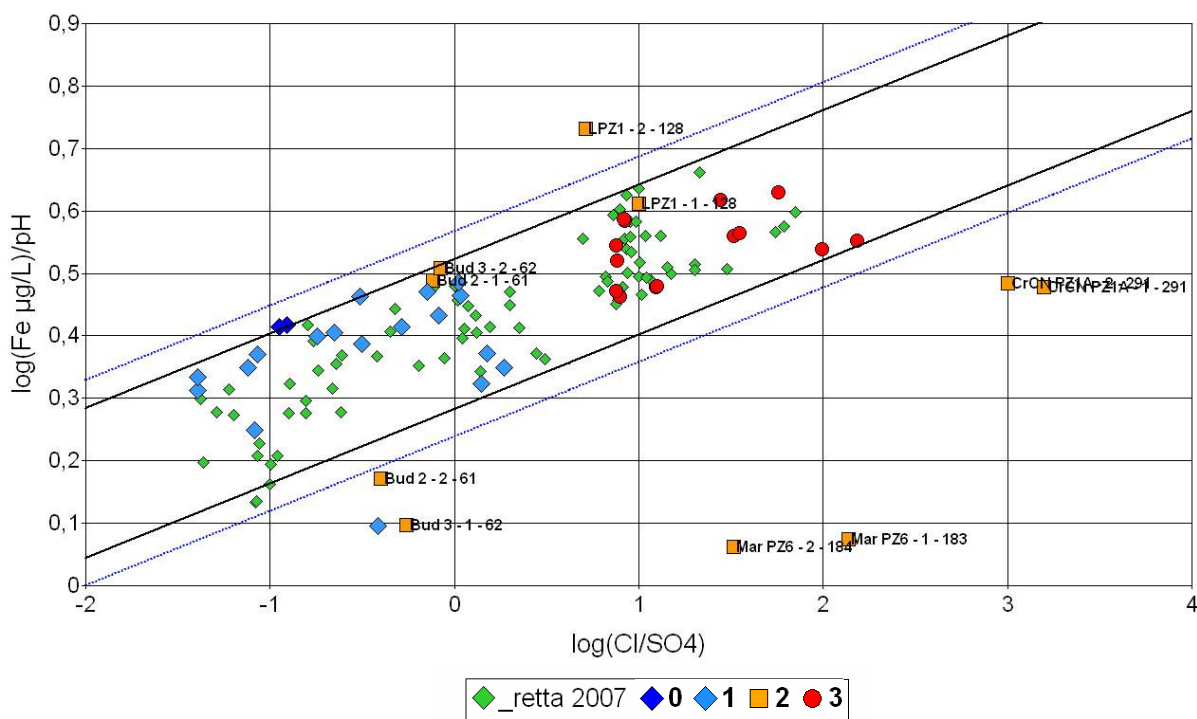


Figura 21 Relazione Fe, pH e salinità per i dati di San Giorgio di Nogaro (44 dati);

retta 2007= dati con cui è stata definita la fascia, 0 = bianchi, 1 = dolci, 2 = intermedie, 3 = saline

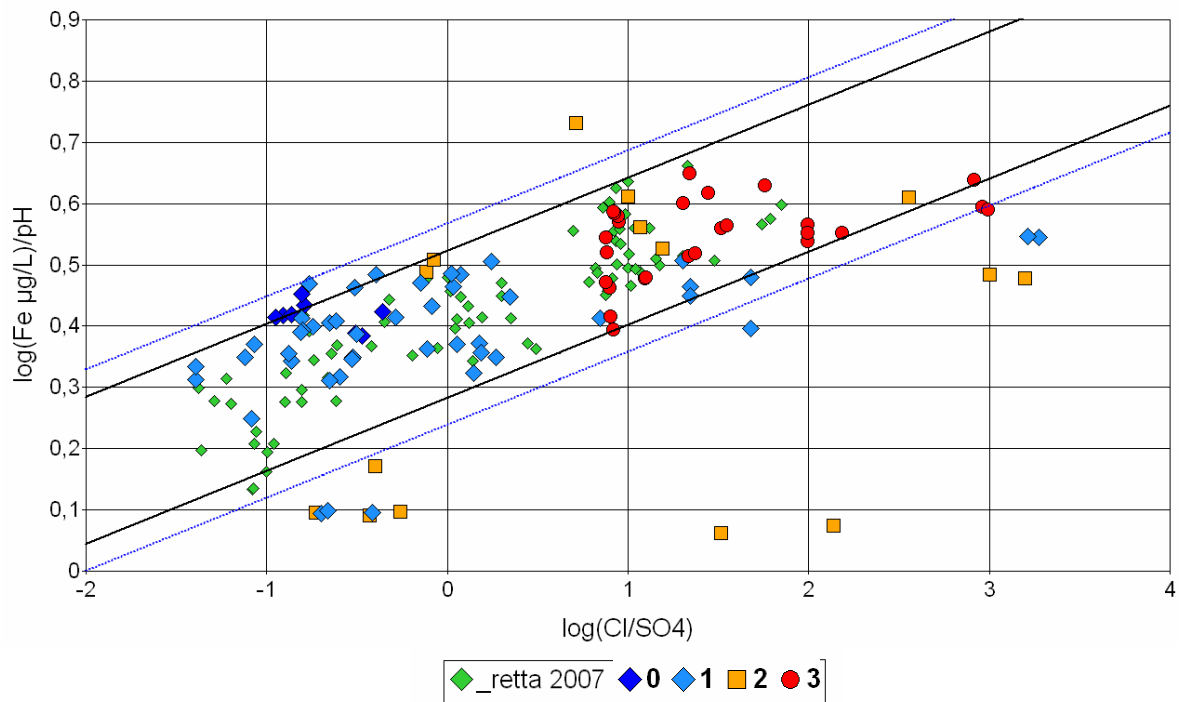


Figura 22 Relazione Fe, pH e salinità per i dati raccolti nelle campagne 2008 (96 dati)

retta 2007= dati con cui è stata definita la fascia, 0 = bianchi, 1 = dolci, 2 = intermedie, 3 = saline

4. Determinazione dei valori di fondo

4.1 Fattore salino: scelta dell'indicatore cloruri

Nei precedenti capitoli sono stati indagati i fattori determinanti la presenza di ferro e manganese nelle acque sotterranee del SIN, giungendo alla conclusione che un ruolo determinante è sostenuto da quello che è stato definito "effetto laguna". Pertanto per valutare la non dipendenza delle concentrazioni di ferro e manganese da fenomeni antropici è fondamentale ed imprescindibile tener conto della influenza lagunare e marina.

Lo studio delle complesse correlazioni tra le variabili esaminate, tuttavia, se ne ha chiarito la dipendenza, non ha permesso di individuare quantitativamente quelle che sono le concentrazioni di fondo dell'area. Questo obiettivo è stato invece raggiunto grazie ad una valutazione statistica dei dati relativi ai metalli ferro e manganese, definendo dei valori di riferimento massimi distinti per classi di salinità e quantificando l'"effetto laguna".

Il fattore salino viene citato in letteratura, ma le fonti non individuano limiti universalmente validi di indicatori che invece si dimostrano essere sito-specifici e fortemente dipendenti da condizioni naturali o antropiche che si sono stabilite nel tempo. La classificazione delle acque e la valutazione dell'influenza marina tengono conto di diversi aspetti tra cui i principali indicatori già discussi in questo elaborato.

Nel presente studio è stato osservato che il miglior indicatore è il cloruro, come verrà dimostrato dall'analisi statistica univariata dei dati. Il valore di concentrazione che permette di distinguere le acque fortemente influenzate dalla laguna, da quelle che non risentono dell'apporto marino, è stato individuato in 100 mg/L.

I dati storici raccolti da ARPA nella provincia di Udine mostrano che le acque sotterranee dolci delle falde profonde hanno un tenore di cloruri inferiore a 20 mg/L, come citato nella precedente relazione e confermato da alcuni autori (Tihansky A.B., 2005; Hem J.D., 1998; Land et al., 2004). Nella pianura friulana, Erti et al. (2007) individuano come area più salina quella subito a monte del sito (Figura 23).

Altre fonti scientifiche, segnalano per le acque dolci del Pavese valori di cloruri inferiori a 100 mg/L (Pilla et al., 2007). Il limite di 100 mg/L

per i cloruri è utilizzato in geologia da Casadio ed Elmi per le acque dolci. Altre fonti utilizzano 100 mg/L di cloruri come discriminante (Izbicki et al., 2006; Whittemore D.O., 2004, Moore et al., 2002). Civita et al., 1998 definisce ad uso irriguo illimitato ed adatto a tutti i tipi di coltura un'acqua sotterranea con cloruri inferiori a 100 mg/L.

La concentrazione di 100 mg/L di cloruri, nel nostro caso, si riconosce già nel diagramma di Piper (Figura 2) dalla sua suddivisione in classi. Infatti, osservando il gruppo delle acque dolci, si verifica che il limite massimo di cloruri non supera i 100 mg/L (Figura 24); questo valore sarà confermato dall'analisi statistica che segue.

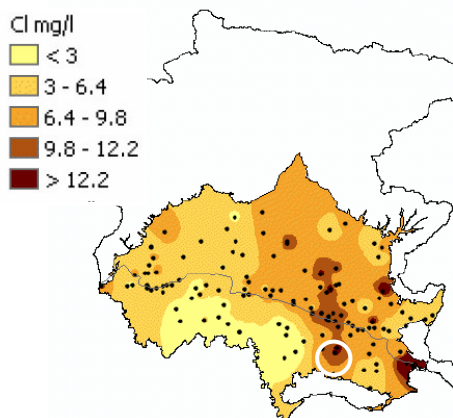


Figura 23 Concentrazione di Cl nelle falde sotterranee della Pianura Friulana (Erti et al., 2007).

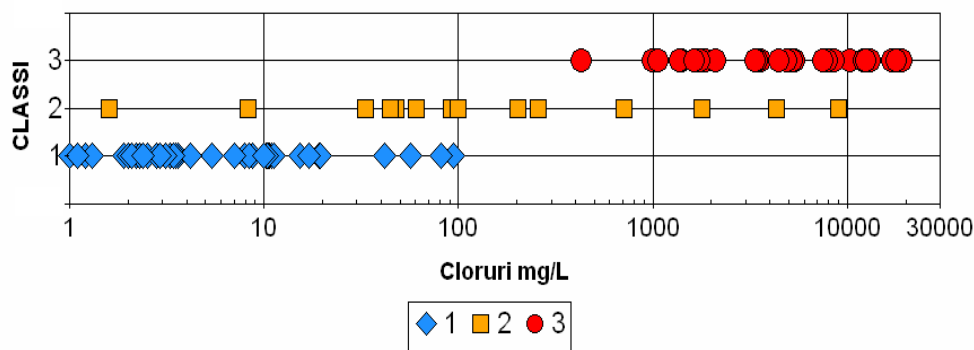


Figura 24 Distribuzione Cl nelle classi individuate col diagramma di Piper

1 = dolci, 2 = intermedie, 3 = saline

Il diagramma di Piper, in realtà fornisce molte informazioni anche sugli altri indicatori della salinità, tra i quali solfati, sodio, etc., ben evidenziando specifiche variabilità all'interno dei singoli piezometri. La scelta del cloruro è stata conseguenza della necessità di trovare un indicatore di semplice applicazione e che viene di norma richiesto nelle caratterizzazioni delle aree del SIN. Non si esclude che, in futuro, ulteriori approfondimenti evidenzino la necessità di utilizzare anche altri indicatori nella classificazione delle concentrazioni di ferro e manganese.

4.2 Analisi statistica matematica ed inferenziale

4.2.1 Introduzione

L'analisi statistica ha avuto come primo obiettivo l'ottenimento di strumenti utili a definire numericamente i profili dei valori di concentrazione di Fe e Mn nelle acque sotterranee. I dati utilizzati a tale fine derivano dai monitoraggi dei valori di fondo effettuati sia nel 2008 ("II^a fase") sia nel 2006 e 2007 ("I^a fase").

Il campione di dati raccolti durante tutte le campagne di prelievo dedicate racchiude tutti i fattori che influenzano la grande variabilità dei valori di concentrazione del Mn e del Fe riscontrati nelle acque sotterranee. Si sottolinea che l'approccio decostruttivo per razionalizzare le componenti della varianza è possibile solo per la presenza di un elevato numero di dati.

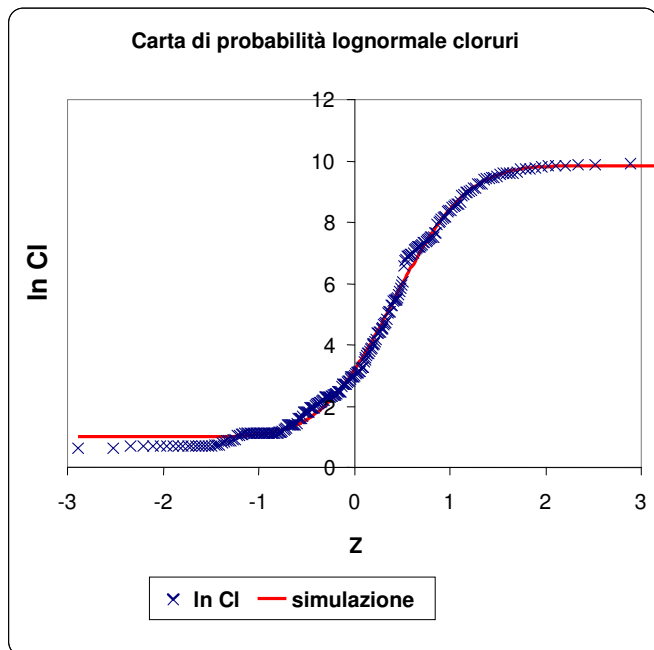
Da una prima elaborazione dei dati emergeva effettivamente una sorta di distinzione tra due classi, evidenziabile con differenti rappresentazioni grafiche, che induceva il sospetto che il fattore determinante fosse l'inquinamento antropico su fondo naturale. Tuttavia una correlazione tra valori alti di Fe e Mn nelle acque sotterranee e la presenza di industrie nell'area non è mai stata trovata (Lutman e Pezzetta, 2007).

La ricerca di altri fattori possibili discriminanti è iniziata con le analisi multivariate tra i vari analiti, tra gli analiti e la zona geografica, tra gli analiti e il periodo di prelievo, etc.. Ciò ha permesso di delineare un unico singolo fattore, condizionante ed onnipresente, che permette di classificare i dati in due gruppi omogenei: la concentrazione dei cloruri. Infatti separando *ab initio* i dati di Fe e Mn dei campioni in base ad un definito valore

di concentrazione di cloruri, il sistema è risultato notevolmente semplificato. Di conseguenza un'analisi univariata di Fe e Mn, tenuto conto del fattore salino, ha permesso di comprendere il sistema in modo esaustivo.

Il valore discriminante della concentrazione di cloruri, ricavato dalla carta di probabilità dei cloruri stessi, è stato individuato nel punto di flesso, che divide la popolazione di dati a bassa concentrazione da quella con concentrazioni elevate (Figura 25). Tale valore critico è pari a 100 mg/L, confermato dalla omogeneità delle carte di probabilità dei dati suddivisi in base a questo valore (Figura 26). Si evidenzia come tale valore coincida con quello suggerito dal diagramma di Piper che riguarda molteplici parametri descrittivi della "salinità".

L'indicatore cloruro è risultato, in questa elaborazione necessario e sufficiente a discriminare il fattore salino.



La determinazione del valore critico della concentrazione di cloruri è stata calcolata dal punto di flesso del grafico a lato. Per questo ci si è serviti di una simulazione numerica utilizzando:

$$y = a + b \cdot F_n(z; \mu, \sigma)$$

dove F_n è la funzione di distribuzione normale, a , b , μ e σ i parametri del fitting. Dalla simulata si è ricavato il punto di flesso, il quale ha ordinata pari a $y = 4.62$, che è il logaritmo neperiano di 101.5, che viene approssimato a 100. Da cui si considera concentrazione di cloruri = 100 mg/L come valore che inverte la tendenza.

Figura 25 Determinazione del valore critico di concentrazione di cloruri (100 mg/L) dalle carte di probabilità lognormale

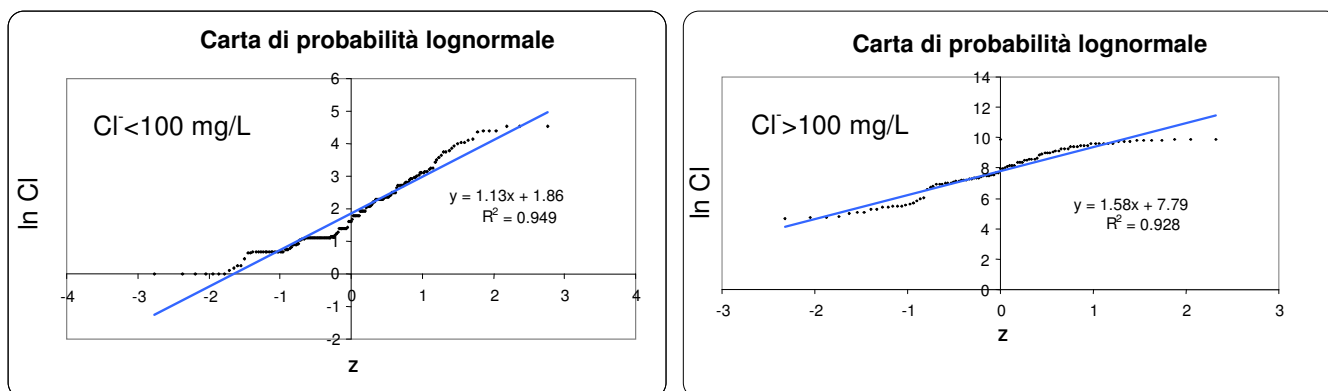


Figura 26 Carte di probabilità dei cloruri dopo la distinzione nelle classi concentrazione di cloruri < 100 mg/L e concentrazione di cloruri > 100 mg/L

4.2.2 Compatibilità dei campioni di dati delle due fasi (2006/07 e 2008)

La compatibilità dei dati ottenuti dalle fasi I^a e II^a è stata saggiata con il test di Kolmogorov – Smirnov a due popolazioni (two samples K-S test). Tale test di comparazione è stato scelto per la sua robustezza, dovuta sia all'indipendenza dal tipo di distribuzione dei dati sia perché evita una più o meno arbitraria suddivisione dei dati in classi di frequenza. Nei campioni a concentrazione di cloruri inferiore a 100 mg/L ed in quelli a concentrazione superiore, sia per il ferro che per il manganese, il K-S test ha evidenziato un grado di accordo delle due curve di probabilità assai basso (ad eccezione del Mn in acque a concentrazione di cloruri <100 mg/L) (Figura 27). In tali condizioni si può affermare che con elevata probabilità i campioni di dati delle due fasi sono appartenenti a popolazioni differenti.

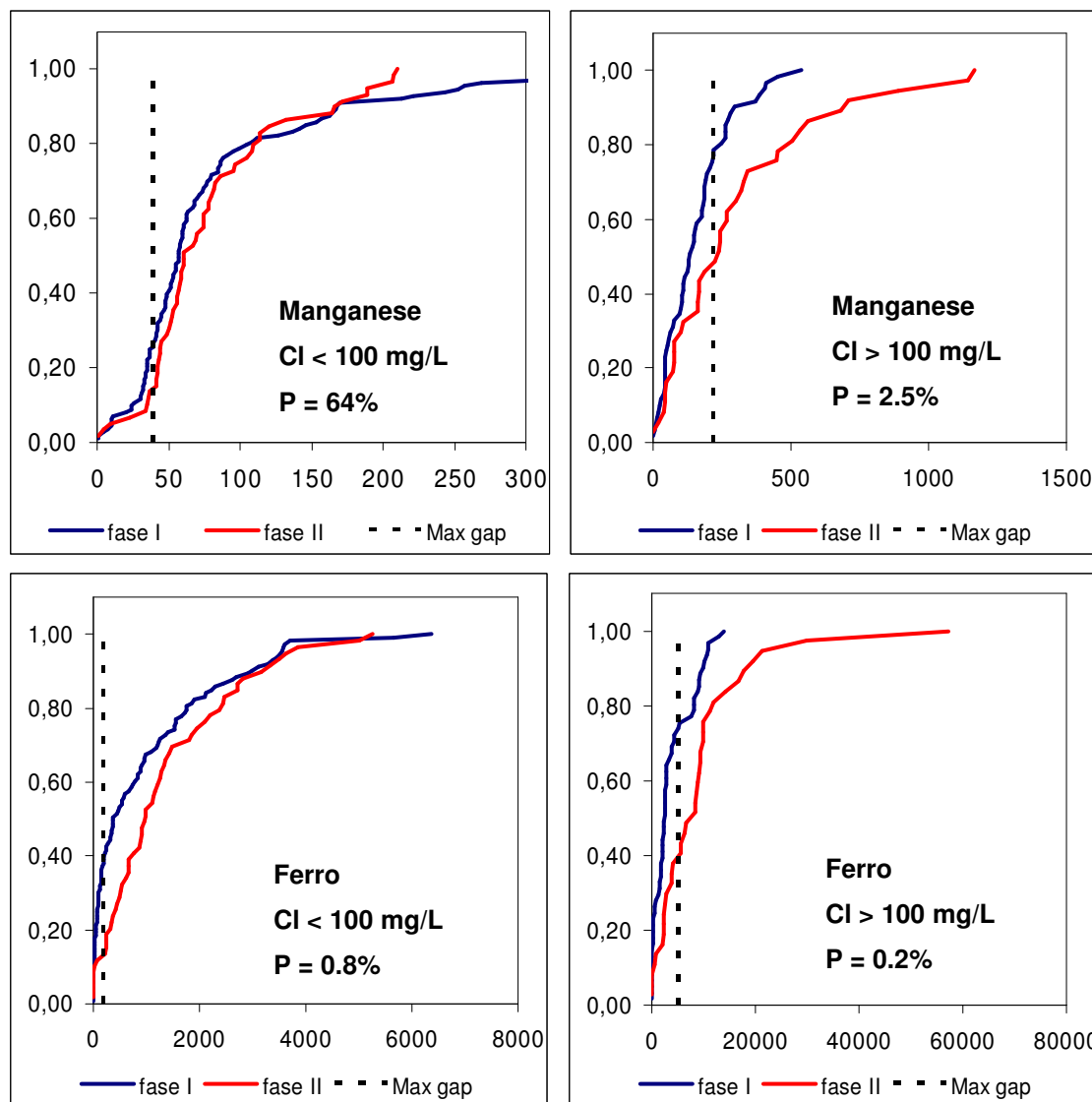


Figura 27 Risultati del test di Kolmogorov – Smirnov a due campioni per i dati delle due fasi. In ascissa sono riportate le concentrazioni in $\mu\text{g/L}$. P esprime la probabilità dell'ipotesi nulla che è: "le curve derivano dalla stessa popolazione di dati"

Questo dato non sorprende, poiché le campagne di monitoraggio hanno avuto luogo in mesi differenti (maggio-ottobre 2006 e giugno 2007 e marzo-maggio 2008). La variabilità temporale dei dati era già stata osservata anche in precedenza (Lutman e Pezzetta, 2007), pertanto, ipotizzando un ciclo periodico annuale, risulta indispensabile utilizzare tutti i dati disponibili dalle campagne di monitoraggio per poter definire un valore il più possibile comprensivo di tale variabilità.

Tabella 3 Percentili teorici per i dati delle due fasi elaborate separatamente; P = probabilità

P	Mn µg/L (I ^a fase)		Fe µg/L (I ^a fase)	
	Cl<100 mg/L	Cl>100 mg/L	Cl<100 mg/L	Cl>100 mg/L
80%	106	328	2377	10581
90%	138	471	4221	15607
95%	171	636	6783	21513
99%	257	1116	16513	39281
P	Mn µg/L (II ^a fase)		Fe µg/L (II ^a fase)	
	Cl<100 mg/L	Cl>100 mg/L	Cl<100 mg/L	Cl>100 mg/L
80%	97	562	2492	13421
90%	121	831	3504	17960
95%	145	1147	4644	22844
99%	205	2102	7875	35872

La non soddisfacente compatibilità dei dati, valutata mediante il test di Kolmogorov – Smirnov, non è rilevante se si valutano i percentili superiori all'80° delle funzioni di frequenza ricavate dagli istogrammi sperimentali, i quali, entro un certo margine, sono abbastanza simili.

Ciò significa che le variazioni delle frequenze a concentrazioni intermedie dovute all'andamento stagionale si compensano,

mantenendo l'integrale abbastanza costante. La descrizione delle soglie massime risulterebbe quindi sufficientemente rappresentativa del sistema anche prendendo in considerazione i dati delle due campagne separatamente e poi mediando i risultati.

Tuttavia si è preferito ottenere la migliore descrizione possibile del sistema unendo i dati delle due campagne per avere una descrizione esaustiva del sistema che tenga anche conto della variabilità temporale. L'unione di campioni di dati derivanti apparentemente da popolazioni differenti troverà giustificazione in seguito, con la dimostrazione dell'omogeneità del nuovo campione ottenuto.

4.2.3 Valutazione preliminare dei dati, eliminazione degli outliers

I dati delle due campagne sono stati unificati ed elaborati assieme per la valutazione finale.

Nei due intervalli di concentrazioni di cloruri si osserva che le popolazioni dei dati di Fe e Mn sono omogenee.

In una fase preliminare i dati sperimentali sono stati rappresentati graficamente con delle carte di probabilità: da questi diagrammi (Figura 28) si è dedotto che il modello matematico adatto a riprodurre la funzione di frequenza dei dati è la funzione log-normale per il manganese e la funzione "rad-normale"¹ per il ferro.

¹ Il termine rad-normale è stato coniato per l'occasione per abbreviare la funzione di frequenza normale delle radici quadrate dei dati, ricavata per trasformazione della gaussiana

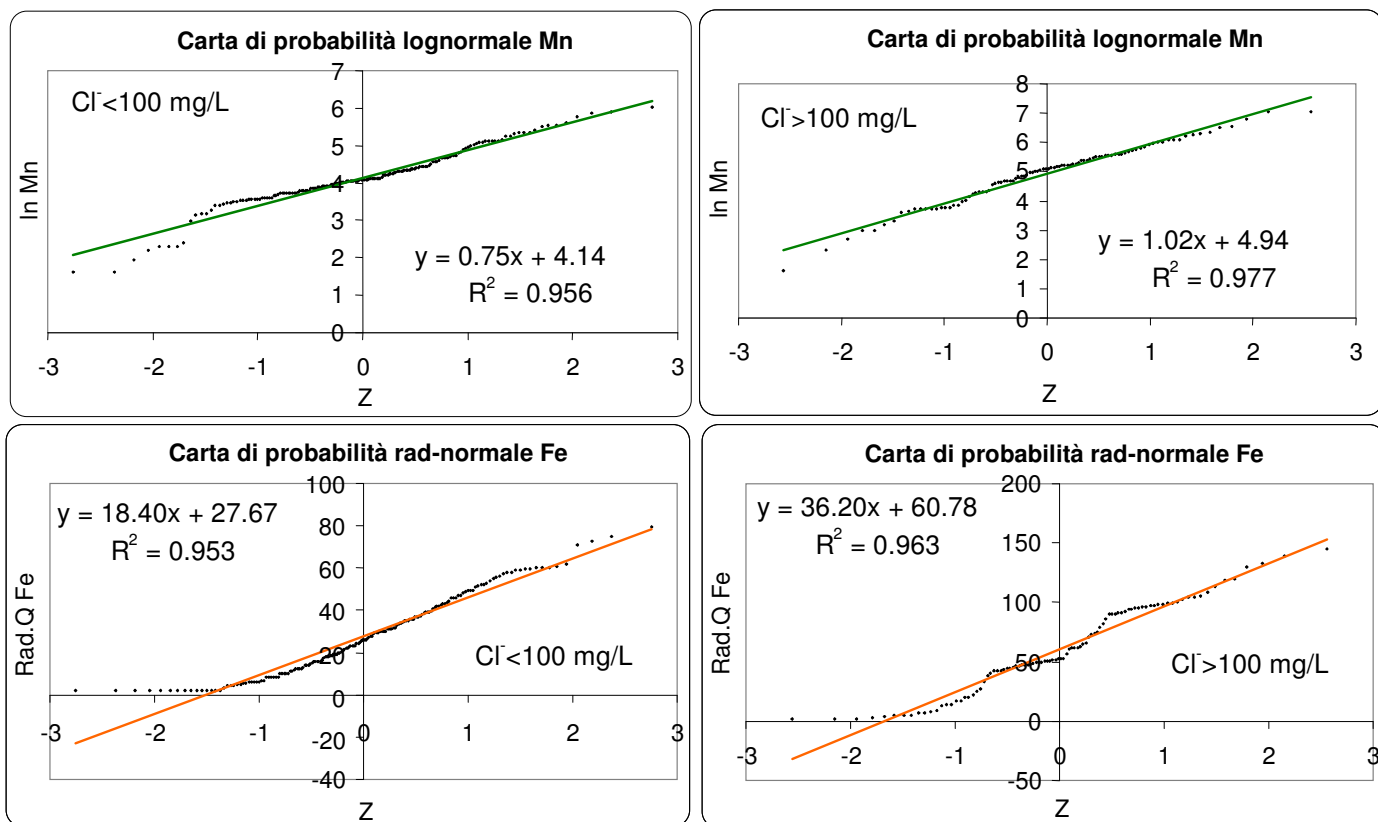


Figura 28 Carte di probabilità delle concentrazioni in µg/L di Fe e Mn separati nelle classi concentrazione di cloruri < 100 mg/L e concentrazione di cloruri > 100 mg/L.

Le carte di probabilità log-normali e rad-normali evidenziano l'assenza di significativi cambi di pendenza nell'allineamento dei punti, quindi non è errato sostenere che i dati appartengono ad un'unica popolazione che è necessariamente quella di fondo naturale.

Tabella 4 outliers nei dati delle due fasi elaborate separatamente

Mn µg/L (I ^a fase)		Fe µg/L (I ^a fase)	
Cl ⁻ <100 mg/L	Cl ⁻ >100 mg/L	Cl ⁻ <100 mg/L	Cl ⁻ >100 mg/L
0.5	0.5	-	10
0.5	2		15
	5		20
	10		22
Mn µg/L (II ^a fase)		Fe µg/L (II ^a fase)	
Cl ⁻ <100 mg/L	Cl ⁻ >100 mg/L	Cl ⁻ <100 mg/L	Cl ⁻ >100 mg/L
0.5	5	5	5
5		5	5
9		5	5
		5	403
		5	734
		17	
		73	

L'analisi degli outliers mediante il test di Rosner, applicato alle due fasi separatamente, ha rivelato un discreto numero di outliers, la maggior parte relativi alle concentrazioni più basse (Tabella 4).

Il test di Rosner è applicabile a popolazioni aventi una distribuzione di probabilità normale. I dati in esame hanno invece distribuzione di tipo o log-normale o rad-normale, quindi il medesimo test è stato applicato ai dati preventivamente normalizzati ricavandone il logaritmo naturale o la radice quadrata.

Tabella 5 Outliers nei dati delle due fasi uniti

Mn µg/L (tutti i dati)		Fe µg/L (tutti i dati)	
Cl < 100 mg/L	Cl > 100 mg/L	Cl < 100 mg/L	Cl > 100 mg/L
0.5	0.5	-	57176
0.5	2		29756

L'analisi effettuata su tutti i dati raccolti per la valutazione dei valori di fondo dal 2006 al 2008 ha evidenziato la sensibile diminuzione del numero degli outliers rispetto ai due set presi separatamente, suggerendo la loro

complementarietà; nell'insieme risultano un campione più completo (Tabella 5). Inoltre tra i pochi outliers rimasti compaiono due valori elevati per il ferro.

4.2.4 Elaborazione dei dati e risultati

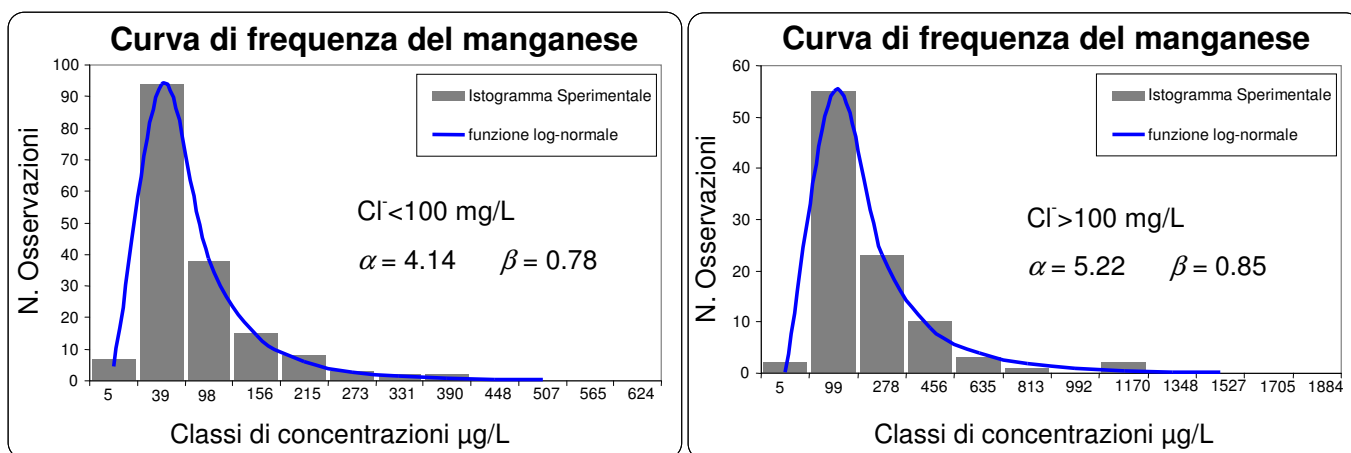
Le funzioni di frequenza sono state ricavate per Fe e Mn con concentrazione di cloruri rispettivamente minore e maggiore di 100 mg/L (Figura 29). Per ottenere la funzione di frequenza teorica, che rappresenti al meglio il set sperimentale di dati collezionati, è stata messa a punto ed implementata una procedura di "best fit" basata sulla massima verosimiglianza.

Le stime dei parametri delle funzioni di frequenza sarebbero state possibili anche dall'interpolazione lineare delle carte di probabilità. La scelta di utilizzare il fit degli istogrammi, anziché le carte di probabilità, evita che ciascun dato sia influenzato dai precedenti, permette di pesare al meglio i dati raggruppati ed è meno influenzato dagli outliers e dai valori al di sotto del limite di quantificazione (Figura 29). Le stime trovate con i due metodi sono comunque comparabili.

Risulta evidente dai grafici di sovrapposizione dell'istogramma sperimentale con la funzione di frequenza la bontà dei risultati ottenuti.

Manganese

Funzione log-normale



Ferro

Funzione rad-normale

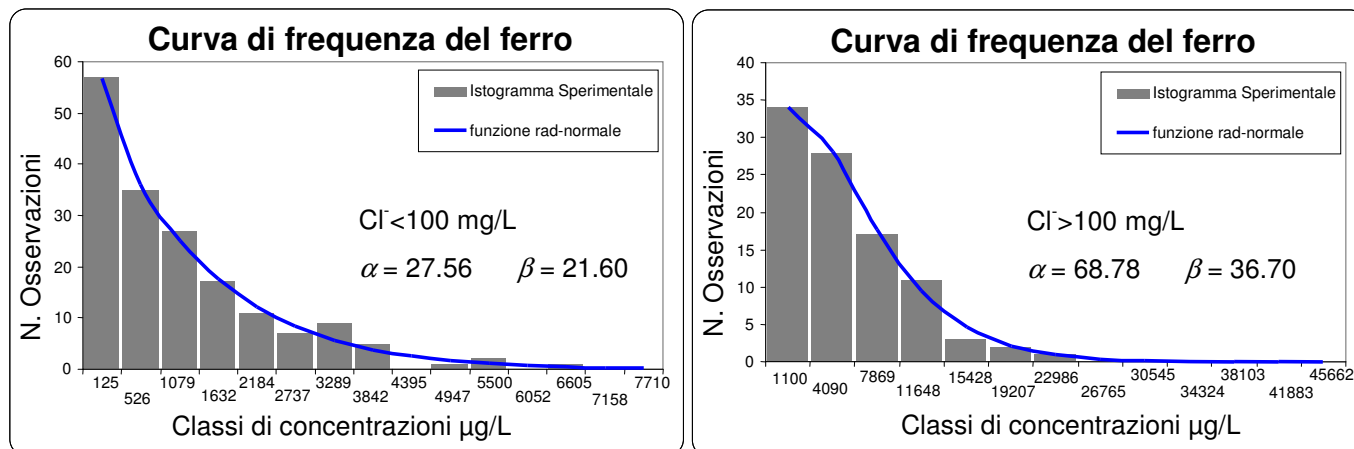


Figura 29 Best fit degli istogrammi sperimentali con le funzioni teoriche di frequenza

Essendo il presente studio il primo del suo genere relativamente alla Regione Friuli Venezia Giulia, la verifica delle ipotesi deve essere autoconsistente e la robustezza viene conferita dall'elevato numero di campioni.

L'integrazione delle curve di frequenza ha infine generato la tabella dei percentili di Fe e Mn nelle due fasce di concentrazione di cloruri.

Tabella 6 Percentili dei valori di fondo per Fe e Mn nelle acque sotterranee; P = probabilità

	P	Mn µg/L	P	Fe µg/L
	Cl⁻ < 100 mg/L	38.4%	50	26.7%
80%		121	80%	2092
90%		171	90%	3052
95%		227	95%	3981
97,75%		300	97,71%	5000
99%		385	99%	6055
Cl⁻ > 100 mg/L	P	Mn µg/L	P	Fe µg/L
	6.0%	50	6.8%	200
	80%	378	80%	9932
	90%	548	90%	13410
	95%	745	95%	16676
	97,69%	1000	97,61%	20000
99%	1326	99%	23760	

5. Conclusioni

Questo studio ha permesso di definire quali siano i valori di concentrazione caratteristici di ferro e manganese nelle acque sotterranee dell'area del Sito di Interesse Nazionale "Laguna di Grado e Marano".

Si ricorda che la definizione di APAT (2004) introduce il concetto di valore di fondo definendolo come "la concentrazione di una sostanza caratteristica di un tipo di suolo in un'area o in una regione che deriva sia da fattori naturali sia da sorgenti diffuse non naturali".

Tra il 2006 ed il 2008 sono stati analizzati 270 campioni di acque sotterranee attribuibili alla prima falda del sito. I dati raccolti sono stati sottoposti ad analisi statistica multivariata e univariata, comprendente matrici di correlazione, valutazione di carte di probabilità, test e processi di best fit, per individuare le popolazioni di ferro e manganese e determinarne la distribuzione.

E' stato identificato l'indicatore dell'"effetto laguna", rappresentato dalla concentrazione dei cloruri. Questo fattore classifica i dati in due gruppi omogenei.

L'omogeneità della popolazione su un campione rappresentativo di dati implica che le concentrazioni di ferro e manganese siano influenzate da un unico gruppo di fattori, uniformemente diffusi, e pertanto non imputabili a contributi puntuali. In tali condizioni i profili delle concentrazioni del ferro e manganese devono essere necessariamente assimilati a valori di fondo per le acque sotterranee.

Inoltre è stato verificato un rapporto costante tra le concentrazioni di cloruri e bromuri che esclude un apporto antropico puntuale di tali analiti.

Dalle curve di frequenza determinate per il ferro e per il manganese si deduce che:

- nel 73.3% dei campioni a concentrazione di cloruri inferiore a 100 mg/L, e nel 93.2% dei campioni a concentrazione di cloruri superiore a 100 mg/L, la concentrazione del ferro supera il limite di legge di 200 µg/L previsto dalla normativa attuale (Tabella 2 dell'Allegato V al Titolo V, parte IV del D. Lgs. 152/06).
- nel 61.6% dei campioni a concentrazione di cloruri inferiore a 100 mg/L, e nel 94.0% dei campioni a concentrazione di cloruri superiore a 100 mg/L, la concentrazione del manganese supera il limite di legge di 50 µg/L previsto dalla normativa attuale (Tabella 2 dell'Allegato V al Titolo V, parte IV del D. Lgs. 152/06).

Quanto rilevato fotografa lo stato delle acque sotterranee del SIN per le quali appaiono ragionevolmente escluse contaminazioni di origine antropica per ferro e manganese.

In conclusione, le indagini integrative del 2008 rafforzano l'ipotesi che fattore determinante, per l'individuazione dei valori di fondo, sia l'"effetto laguna"; infatti è stata individuata un'unica popolazione per classe di salinità (inferiore o superiore a 100 mg/L di cloruri). Si ritiene pertanto, data la numerosità e la distribuzione dei campioni di acque sotterranee analizzati, che la via più efficace sarebbe quella di utilizzare gli esiti del presente studio per un confronto con quelli ottenuti o che si otterranno nella valutazione delle aree da caratterizzare del Sito Inquinato di Interesse Nazionale "Laguna di Grado e Marano".

Considerato che il confronto tra gli esiti delle caratterizzazioni delle singole aree e i risultati del presente studio viene fortemente facilitato dalla fissazione di soglie di attenzione, di seguito si procede ad una proposta di valori di riferimento dedotti dall'analisi statistica.

Come ampiamente dimostrato, le concentrazioni accettabili che si propongono sono condizionate a priori dalla classe di concentrazione di cloruri, maggiore o minore di 100 mg/L.

La numerosità e la distribuzione dei dati raccolti fornisce una robustezza allo studio che consente di proporre un percentile elevato per i valori di fondo, in considerazione dell'unica popolazione individuata per classe di salinità. Per l'appartenenza ai valori di fondo delle concentrazioni rilevate nelle diverse caratterizzazioni, si propone di scegliere un percentile pari a circa 97.7% per entrambi gli analiti, come descritto in Tabella 7.

Tale valore soglia corrispondente al 97.7% dei valori di fondo inoltre, per entrambi gli analiti e le classi di concentrazione di cloruri, permette di ottenere in tutti e quattro i casi considerati un valore di concentrazione che non necessita di arrotondamento sulle centinaia e sulle migliaia.

Tabella 7 Valori di riferimento di concentrazione per le acque sotterranee del SIN

Fonte del limite	Condizioni	Mn µg/L	Fe µg/L
Circa il 97,7% dei valori di fondo	Cl ⁻ <100 mg/L	300	5000
	Cl ⁻ >100 mg/L	1000	20000

Per ogni sito da caratterizzare, il superamento del valore di accettabilità indurrà l'ipotesi di una contaminazione per ferro e manganese di origine antropica e pertanto richiederà approfondimenti per la definizione del relativo modello concettuale.

Dr.ssa Elena Pezzetta

Dr. Alessandro Felluga

Dr.ssa. Anna Lutman

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

6. Bibliografia

- [1] Allison J.D., Allison T.L., Partition Coefficients For Metals in Surface Water, Soil, And Waste, 2005 U.S. Environmental Protection Agency Office of Research and Development Washington, DC 20460 pag 1,2-1
- [2] Anders R. and Schroeder R.A., Use of Water-Quality Indicators and Environmental Tracers to Determine the Fate and Transport of Recycled Water in Los Angeles County, California, 2003 Water-Resources Investigations Report 03-4279 USGS in cooperation with the Water Replenishment District Of Southern California pag 31
- [3] APAT Protocollo Operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti d'interesse nazionale, 2006.pag 1-2
- [4] APAT (Centro Tematico Nazionale Territorio e Suolo), Proposta di guida tecnica sui metodi di campionamento dei suoli contaminati, 2004. DOC. RTI TES 2/2004 pag 74
- [5] Barlow Paul M., Ground Water in Freshwater-Saltwater Environments of the Atlantic Coast, 2005 USGS Circular 1262 pag 14, 89
- [6] Beretta G., Pellegrini R., Linee guida per la determinazione dei valori di fondo naturale nell'ambito della bonifica dei siti contaminati, 2003 Milano
- [7] Casadio M. ed Elmi C., Il manuale del geologo 2 Edizione, 2006 Pitagora Editrice pag. 458-462
- [8] Civita M., Fiorucci A., Olivero G. I diagrammi di qualità per l'utilizzazione delle acque sotterranee destinate al consumo umano e all'agricoltura, 1998 GEAM, 4, (U.O. 4.01)GNDICI-CNR pag 259-266
- [9] Contado C., Blo G., Conato C., Dondi F. and Beckett R., Experimental approaches for size-based metal speciation in rivers, 2003 JEM Critical Review pag 845
- [10]Cresswell R.G. and Herczeg A.L.; Groundwater Flow Systems and Salinity in the Valleys around Jamestown, South Australia: Geochemical and Isotopic Constraints, 2004 CSIRO Land and Water Technical Report No. 30/04 pag 33
- [11]Erti S., Cucchi F., Zini L., Studi per la caratterizzazione dei punti d'acqua nella carta geologico tecnica digitale del Friuli Venezia Giulia. Rapporti esistenti tra la falda freatica e le falde artesiane della pianura friulana, 2007 Università degli Studi di Trieste Dottorato di Ricerca pag 65-66
- [12]Fakir Y., El Mernissi M., Kreuser T., Berjami B., Natural tracer approach to characterize groundwater in the coastal Sahel of Oualidia (Morocco) 2002, Environmental geology vol. 43, no1-2 pag 197
- [13]Faye S., Maloszewski P., Stichler W., Trimborn P., Faye S.C. and Gaye C.B., Groundwater salinization in the Saloum (Senegal) delta aquifer: minor elements and isotopic indicators, 2004 Copyright © 2004 Elsevier pag 243
- [14]Gelting-Nyström Johan, Physico-chemical Sèpèciation of Iron in the Baltic Sea – A Study in a coastal Bay, 2004 Luleå University of Technology Division of Applied Geology pag 3-4
- [15]Hamlin S.N., Belitz K., Kraja S. and Dawson B., Ground-Water Quality in the Santa Ana Watershed, California: Overview and Data Summary, 2002 National Water-Quality Assesment Program Resources Investigations Report 02-4243 U.S. GEOLOGICAL SURVEY Sacramento, California pag 21-24

- [16]Hem J.D., Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water, 1998 USGS Third Edition pag 118
- [17]Izbicki J.A., Metzger L.F., McPherson K.R., Everett R.R. and Bennett G.L., Sources of High-Chloride Water to Wells, Eastern San Joaquin Ground-Water Subbasin, California, 2006 USGS pag 6
- [18]Kim J.H., Yum B.W., Kim R.H., Koh D.C., Cheong T.J., Lee J., H.W. Chang, Application of cluster analysis for the hydrogeochemical factors of saline groundwater in Kimje, Korea 2003 Geosciences Journal Vol. 7, No. 4, pag 318
- [19]Land M., Reichard E.G., Crawford S.M., Everett R.R., Newhouse M.W and Williams C.F., Ground-water quality of coastal aquifer systems in the west coast basin, los angeles county, california, 1999–2002; 2004 Report 2004-5067 U.S. Department of the Interior U.S. Geological Survey pag 24
- [20]Loreti M., Teoria degli errori e fondamenti di statistica Introduzione alla Fisica Sperimentale 2006
- [21]Lutman A., Pezzetta E., Sito Inquinato di Interesse Nazionale "Laguna di Grado e Marano": valutazione dell'origine antropica o naturale della presenza di ferro e manganese nelle acque sotterranee, 2007 ARPA FVG – Dipartimento Provinciale di Udine pag 64, 72
- [22]Millero Frank, Speciation of metals in natural waters, 2001 Geochemical Transactions pag 8-9
- [23]Mokrik R., Savitskaja L., Savitski L., Aqueous geochemistry of the Cambrian–Vendian aquifer system in the Tallinn intake, northern Estonia; 2005, GEOLOGIJA. 2005. Nr. 51 pag 53, 55
- [24]Moore S.J., Bassett R.L., Liu B., Wolf C., Doremus D., Hydrogeologic influences on surface water salinization in the lower Rio Grande Valley, New Mexico, 2002 Daniel B. Stephens & Associate Inc. pag 22-23
- [25]Ouddane B, Skiker M, Fischer JC, Wartel M., Distribution of iron and manganese in the Seine river estuary: approach with experimental laboratory mixing, 1999, J Environ Monit. 1(5) pag 493
- [26]Pang Z.H. and Wang J.Y., Application of isotope geochemical techniques to geothermal exploration - the zhangzhou case, 1995 Laboratory for Institute of Geology, Academia Sinica. P. 9825, 100029, CHINA pag 1040
- [27]Phillips F.M., Hogan J., Mills S., Hendrickx J.M.H., Environmental Tracers Applied to quantifying Causes of salinity in Arid region Rivers: Preliminary results from the Rio Grande, Southwestrn USA, 2003 Water Resources Perspectives: Evaluation, Management and Policy (Edited by A S Alsharhan and Warren W Wood) Elsevier Science pag 334
- [28]Pilla G., Sacchi E., Cancetti G., Studio idrogeologico, idrochimico ed isotopico delle acque sotterranee del settore di pianura dell'Oltrepò Pavese (pianura lombarda meridionale) 2007 Giornale di Geologia Applicata 5, pag 67
- [29]Soliani L., Sartore F., Siri E., Manuale di statistica per la ricerca e la professione 2005
- [30]Takeno N., Atlas of Eh-pH diagrams Intercomparison of thermodynamic databases, 2005 Geological Survey of Japan Open file report N° 419 pag 102, 146
- [31]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

- [32]Troester J.W. Ground-water Chemistry in the valle de Yabuco alluvial acquifer, Southeastern Puerto Rico, 1998 AWRA Third International Symposium on tropical Hydrogeology pag 4
- [33]Vázquez-Suñé Enric Urban Groundwater Barcelona city case study, Doctoral thesis, 2003 Universitat Politècnica de Catalunya pag 62
- [34]Vengosh A., Helvacı C., Karamanderesi I.H., Geochemical constraints for the origin of thermal waters from western Turkey, 2002 Applied Geochemistry 17 pag 176-179
- [35]Voudouris K., Mandilaras D., Antonakos A. Methods To Define The Surface Distribution Of The Salt Intrusion Zone, 2004 18th Swim, Cartagena (Spain) pag 28
- [36]Whittemore D.O., Grieve E.R., Young D.P. and Wilson B.B., Water Quality In The High Plains Aquifer And The Cimarron River In Seward And Meade Counties, Kansas, 2005 Kansas Geological Survey pag 13-14, 16
- [37]Whittemore D.O., Geochemical Identification of the Saltwater Source Affecting Surface and Ground Waters near the Washita River, Garvin County, Oklahoma, 2004(58), Kansas Geological Survey pag 3,5
- [38]Whittemore D.O., Geochemical identification of source of salinity in groundwaters of the high plains aquifer south of McPherson, Kansas, 2004(4), Kansas Geological Survey Open file report 2004-62 pag 5, 7-8, 10-11
- [39]Wurl J., Giese S., Frausto O. and Chale G., Ground Water Quality Research on Cozumel Island, State of Quintana Roo, Mexico, 2003 Second International Conference on Saltwater Intrusion and Coastal Aquifers—Monitoring, Modeling, and Management. Merida, Mexico pag 3, 5