



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI DI TRIESTE

DMG

Dipartimento di Matematica e Geoscienze (DMG)
Università di Trieste

e

Ministero delle Infrastrutture e dei Trasporti
Magistrato alle Acque

Provveditorato Interregionale alle OO.PP. del Veneto,
Trentino Alto Adige e Friuli Venezia Giulia

Genio Civile per le Opere Marittime di Trieste

**Studio per la valutazione sull'origine antropica o naturale delle specie
chimiche che superano la concentrazione soglia nelle acque
sotterranee della Cassa di Colmata del Porto di Monfalcone**

(Regione Friuli Venezia Giulia)

Rep. N° 207 dd. 5/03/2012



Relazione finale

Trieste - Giugno 2012

Il gruppo di lavoro del DMG:

Dott. Stefano Covelli (resp. scientifico) _____

Prof. Riccardo Petrini

Dott.ssa Francesca Slejko

Dott. Andrea Emili

Dipartimento di Matematica e Geoscienze (DMG)

Università degli Studi di Trieste

Comprensorio San Giovanni

Via Weiss 2

34128 Trieste

tel. +39 040 558 2045 – fax. +39 040 558 2048

E-mail : covelli@units.it; petrini@units.it

INDICE

SOMMARIO	1
1. INTRODUZIONE.....	3
1.1 Premessa allo studio.....	3
1.2 Piano delle indagini.....	4
1.2.1 Tabella Tempi/Attività dello studio	5
2. ATTIVITÀ	9
2.1 Livello piezometrico, log di conducibilità elettrica e temperatura.....	9
2.2 Campionamento preliminare delle acque di falda in condizioni statiche	12
2.2.1 Analisi chimiche dei campioni d'acqua	14
2.2.2 Analisi complementari sulla matrice solida.....	15
2.3 Monitoraggio in continuo del livello piezometrico, conducibilità elettrica e temperatura	15
2.4 Sviluppo dei piezometri	16
2.5 Campionamento dinamico delle acque di falda	17
2.5.1 Analisi chimiche ed isotopiche delle acque.....	21
3. RISULTATI	23
3.1 Profili CTD nei piezometri.....	23
3.2 Caratteristiche chimiche delle acque di sotterranee, campionamento statico	27
3.3 Caratteristiche chimiche delle acque, campionamento dinamico. Confronto con la normativa	30
3.4 Caratteristiche isotopiche delle acque	37
3.5 Caratteristiche chimiche del materiale in sospensione nelle acque dei piezometri.....	39
3.6 Monitoraggio in continuo della falda freatica in alcuni piezometri selezionati.....	40
3.7 Gruppo dei composti organici	44
4. DISCUSSIONE DEI RISULTATI	46
4.1 Premessa.....	46

4.2	Facies idrochimiche, definizione della tipologia dell'acquifero e base dei processi.....	46
4.3	Salinizzazione: varietà di fenomeni e concentrazione di boro e solfato nelle acque	50
4.4	Condizioni di ossido-riduzione, speciazione e ruolo della materia organica.....	57
4.5	Le dinamiche del corpo idrico della Cassa di Colmata, il ferro ed il ciclo degli elementi potenzialmente nocivi	64
4.6	Monitoraggio dei livelli piezometrici e della conducibilità elettrica a confronto con l'escursione mareale.....	70
4.7	Sorgenti geogeniche	79
4.8	Analisi dei risultati nel contesto del D.Lgs. 152/2006	86
4.8	Considerazioni sui risultati analitici ottenuti dal precedente Piano di Caratterizzazione nel contesto del presente studio.....	88
5.	SINTESI CONCLUSIVA	91

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

ALLEGATI

SOMMARIO

A seguito delle decisioni prese dalla Conferenza dei Servizi riunitasi il giorno 21.12.2011 presso la Regione Autonoma Friuli Venezia Giulia, nella quale sono stati approvati i risultati del Piano di Caratterizzazione della Cassa di Colmata del porto di Monfalcone, il Magistrato alle Acque – Provveditorato Interregionale alle Opere Pubbliche per il Veneto – Trentino Alto Adige e Friuli Venezia Giulia – Sede Coordinata di Trieste – Ufficio Opere Marittime Friuli Venezia Giulia ha incaricato il Dipartimento di Matematica e Geoscienze dell'Università di Trieste di svolgere una serie di indagini per la valutazione sull'origine antropica o naturale delle specie chimiche che superano la concentrazione di soglia, come riportata nel D.Lgs. 152/2006, nelle acque sotterranee nella Cassa di Colmata in questione. Lo studio, proposto dallo stesso Dipartimento, è stato approvato dalla stessa Conferenza quale integrazione dei risultati del precedente Piano di Caratterizzazione (2010).

Tale studio prevedeva una campagna suppletiva di prelievi ed analisi delle acque nei piezometri esistenti, nonché una valutazione riguardo l'opportunità di allestimento di nuovi piezometri oltre il margine settentrionale della Cassa di Colmata. Nell'incarico sono compresi l'elaborazione dei dati pregressi ottenuti dal Piano di Caratterizzazione, i necessari sopralluoghi sul sito d'indagine, l'esecuzione delle campagne di prelievo delle acque nei piezometri esistenti nel periodo invernale ed inizio primaverile con analisi *in situ* dei parametri chimico-fisici, l'esecuzione del monitoraggio in continuo per 15 giorni nei piezometri per quanto riguarda temperatura, conducibilità elettrica e livello piezometrico e l'esecuzione delle analisi di laboratorio per una serie di analiti di interesse.

L'attività svolta, le valutazioni sui risultati dell'indagine e le conclusioni che si traggono in questo elaborato rispondono ai quesiti posti nell'incarico dall'Ufficio Opere Marittime del Friuli Venezia Giulia.

L'approccio scientifico su cui è basato questo studio si differenzia rispetto a quello che può aver ispirato in passato le attività di caratterizzazione delle matrici ambientali e, più nello specifico, quello relativo alle acque sotterranee. L'obiettivo infatti non era solamente quello di verificare il superamento o meno delle concentrazioni di soglia

riportate nel D.Lgs. 152/2006 per una serie di parametri, ma si richiedeva di verificare, con gli strumenti e le indagini ritenute utili, l'origine dei contaminanti e le condizioni del sito. Questo anche attraverso l'analisi dei complessi processi d'interazione acqua-sedimento attivi nel sito stesso. Lo scopo era infatti quello di fornire al committente, così come agli Enti competenti riguardo la tutela del suolo, delle acque e della salute pubblica, quegli elementi di valutazione ritenuti utili a migliorare la conoscenza del sito e dei processi naturali in atto, per escludere la supposta origine antropica di alcuni dei parametri chimici analizzati.

L'insieme dei dati ottenuti e delle elaborazioni effettuate hanno confermato il superamento nelle acque presenti all'interno della Cassa di Colmata dei valori di soglia riportati nel D.Lgs. 152/2006 per una serie di analiti. Hanno tuttavia indicato con chiarezza come questi superamenti siano attribuibili al ruolo di sorgenti geogeniche naturali, e di come le acque del sito non si discostino in maniera significativa dalle caratteristiche dei corpi idrici naturali maggiormente comparabili.

1. INTRODUZIONE

I risultati del Piano di Caratterizzazione della Cassa di Colmata del Porto di Monfalcone, approvato dalla Regione Friuli Venezia Giulia con Decreto n.ALP.8/2981/GO/BSI/20 datato 7.12.2006, comprendente “l’esecuzione di analisi di sedimenti” ed attuato con capitolato d’appalto ED-01 del 5.11.2007, hanno evidenziato come “tutti i campioni di acqua di falda della Cassa, prelevati per le analisi sono risultati non conformi rispetto al Decreto Legislativo del 3 aprile 2006, n°152.

Nel Piano di Caratterizzazione si riporta che “il superamento dei limiti è stato rilevato in ogni campione per almeno 5 analiti esaminati”, e che “le acque della falda presentano concentrazioni di sali simili a quelle delle acque salmastre, a conferma della penetrazione delle acque marine nella cassa di colmata. I valori più elevati di salinità (26 g/l circa) sono stati riscontrati a nord-est e a sud-ovest dell’area in esame”. La relazione finale (dd. 8/6/2010) conclude che “la distribuzione dei valori fuori norma fa ritenere che l’alterazione della falda sia da imputarsi alla contaminazione da parte di acque che tendono a fluire da Nord, dalle aree immediatamente a monte della cassa, verso Sud”.

In relazione a tali conclusioni, il Dipartimento di Matematica e Geoscienze dell’Università di Trieste ha proposto e portato a compimento uno studio per la valutazione sull’origine antropica o naturale degli analiti in questione, anche alla luce di alcune considerazioni preliminari derivate dalla rielaborazione dei dati pregressi ottenuti dal citato Piano di Caratterizzazione.

1.1 Premessa allo studio

I risultati pregressi del Piano di Caratterizzazione hanno evidenziato che i campioni di acque all’interno della Cassa di Colmata superano i valori di soglia imposti dal D.Lgs. 152/2006 in particolare per i seguenti analiti inorganici: solfati (SO_4^{2-}), arsenico (As), ferro (Fe), manganese (Mn), nichel (Ni), piombo (Pb), boro (B) (Tabella 1.1-1). Inoltre, nella relazione finale del Piano di Caratterizzazione sono indicate come eccedenti i livelli soglia corrispondenti anche le concentrazioni di 1,2,3-tricloropropano, 1,2-dibromoetano, PCB, triclorometano (cloroformio), benzo(a)pirene e benzo(g,h,i.) perilene.

Tabella 2

ANALITI FUORI LIMITE NELLE ACQUE DI FALDA
(in colore giallo i campioni aventi valori eccedenti la normativa vigente)

Analita	solfati	arsenico	ferro	manganese	nichel	piombo	boro	PCB	1,2,3- tricloropropano	1,2- dibrometano	clorofornio	benzo[a]pirene	benzo[g,h,i]perilene
Unità	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
Limite Max	250000	10	200	50	20	10	1000	0.01	0.001	0.001	0.15	0.01	0.01
sondaggio													
1	1340000	16.3	2470	2650	74.7	0.28	1960	0.011200	<0.0312	<0.0263	0.0810	0.0133	0.00675
11	2010000	5.47	3790	2430	40.5	0.46	3030	0.000457	<0.0312	<0.0263	<0.0244	0.0144	0.00825
13	5160000	9.66	7990	3860	48.7	0.28	6390	<0.000508	<0.0312	<0.0263	<0.0244	0.0191	0.0139
16	4140000	15.8	1600	2380	39.3	0.35	7070	<0.000508	<0.0312	<0.0263	<0.0244	0.00371	0.00282
20	1090000	13.1	336	1670	20.6	37.80	6730	<0.000508	<0.0312	<0.0263	<0.0244	0.00371	0.00282
25	654000	11.2	78	703	16.0	0.34	916	<0.000508	<0.0312	<0.0263	<0.0244	0.00371	0.0112
33	4660000	15.6	5680	2630	65.6	18.00	6490	<0.000508	<0.0312	<0.0263	<0.0244	0.00371	0.00282
35	2560000	4.05	3720	1910	19.2	<0.21	3650	<0.000508	<0.0312	<0.0263	<0.0244	0.00371	0.00282
37	1480000	14.7	390	500	3.5	0.53	1860	<0.000508	<0.0312	<0.0263	<0.0244	<0.00185	<0.00141
47	2350000	3.35	1920	1910	7.8	0.31	3690	<0.000508	<0.0312	<0.0263	<0.0244	<0.00185	<0.00141
54	3120000	6.33	444	515	7.3	0.37	3470	<0.000508	<0.0312	<0.0263	<0.0244	<0.00185	<0.00141
60	3560000	1.3	21.9	334	6.8	0.27	4300	<0.000508	<0.0312	<0.0263	<0.0244	0.00371	0.00282
78	721000	1.98	1700	194	1.8	<0.21	6050	0.011500	<0.0312	<0.0263	0.1740	<0.00185	<0.00141
81	2780000	11.6	6870	431	5.2	0.37	4940	<0.000508	<0.0312	<0.0263	<0.0244	<0.00185	<0.00141
84	3430000	2.1	446	207	8.6	<0.21	2910	<0.000508	<0.0312	<0.0263	<0.0244	0.00371	0.00282
86	402000	3.07	169	320	2.2	0.22	379	<0.000508	<0.0312	<0.0263	0.1770	<0.00185	<0.00141

Tabella 1.1-1 - Concentrazioni dei contaminanti inorganici ed organici, riportate nel Piano di Caratterizzazione (2010); evidenziate le specie che superano i valori soglia della normativa

Queste osservazioni hanno rappresentato la premessa allo studio, focalizzato a determinare l'origine di queste specie, inquadrato nel contesto della Cassa di Colmata. Per questo è stata pianificata una serie di indagini conoscitive illustrate nel successivo paragrafo.

1.2 Piano delle indagini

Nel periodo compreso tra Gennaio e Maggio 2012, il Dipartimento di Matematica e Geoscienze dell'Università di Trieste ha effettuato le indagini, i campionamenti e le analisi delle acque sotterranee del sito in questione come previsto nello "Studio per la valutazione sull'origine antropica o naturale delle specie chimiche che superano la concentrazione soglia nelle acque sotterranee della Cassa di Colmata del Porto di Monfalcone (Regione Friuli Venezia-Giulia)" approvato dalla Conferenza dei Servizi del 21/12/2011 (Decreto n° SGRIF/2493/GO/BSI/20 della Direzione Centrale Ambiente Energia e Politiche per la Montagna della Regione Friuli Venezia Giulia, dd. 23 Dicembre 2011).

L'insieme delle indagini svolte in questo studio, quale integrazione al Piano di Caratterizzazione approvato dalla Conferenza dei Servizi del 21/12/2011 hanno

soddisfatto, attraverso l'integrazione dei risultati ottenuti da diverse metodologie di acquisizione dei dati, i seguenti punti:

- a. la verifica dell'eventuale superamento delle soglie imposte dalla normativa per le concentrazioni di solfati, ferro, manganese, arsenico, nichel, piombo, boro; PCB, 1,2,3-tricloropropano; 1,2-dibromoetano, triclorometano (cloroformio), benzo[a]pirene e benzo[g,h]perilene misurate nelle acque sotterranee della Cassa di Colmata.
- b. la ricostruzione del comportamento del corpo idrico sotterraneo in relazione al possibile mescolamento e/o stratificazione fra acque dolci e saline, in modo da ipotizzare i possibili percorsi e/o i cicli di intrusione di quest'ultime nei materiali contenuti nella Cassa;
- c. una verifica dell'esistenza e della variabilità dei processi di evaporazione-adsorbimento e rilascio che caratterizzano le acque sotterranee della Cassa attraverso misure in campo ed analisi in tempi diversi, ed un confronto fra i dati acquisiti in questo studio e quelli pregressi disponibili;
- d. la calibrazione di un modello concettuale relativo ai processi che interessano le acque nella Cassa di Colmata, anche in relazione allo stato delle conoscenze sul comportamento degli acquiferi costieri in ambiente naturale.

Le indagini si sono articolate nelle seguenti fasi operative:

- sopralluogo (18/01/2012) per l'individuazione dei piezometri all'interno del perimetro della Cassa, ispezione dei pozzetti e verifica della loro agibilità;
- incontro tecnico (24/01/2012) con i rappresentanti dei Laboratori Veritas S.p.A. di Fusina (VE) per la definizione degli aspetti tecnici relativi alla raccolta, conservazione, manipolazione ed analisi dei campioni.
- esecuzione di misure di carico idraulico, conduttività elettrica e temperatura in pozzo (log CTD), in condizioni di bassa ed alta marea, in 14 piezometri agibili dei 16 precedentemente utilizzati nel Piano di Caratterizzazione (25/01 e 26/01/2012);

- campagna di prelievo delle acque sotterranee in condizioni statiche (26/01/2012), ovvero senza spurgo, con misura del livello e delle caratteristiche chimico-fisiche delle acque [conducibilità elettrica, temperatura, pH, potenziale di ossido-riduzione (Eh)];
- incontro tecnico (8/02/2012) con i rappresentanti di ARPA Gorizia per la definizione degli aspetti tecnici relativi alla raccolta, conservazione, manipolazione ed analisi dei campioni d'acqua nei campionamenti in condizioni dinamiche.
- primo monitoraggio in continuo del livello delle acque sotterranee su alcuni piezometri selezionati, in un arco temporale stimabile in circa 2 settimane (23/02/2012-07/03/2012), al fine di valutare eventuali processi sovrapposti di evaporazione-diluizione;
- analisi in laboratorio della composizione chimica delle acque sotterranee in condizioni statiche al fine di valutare l'effetto di una situazione "conservativa" perdurante dalla data dell'unico campionamento eseguito nel 2009, durante l'esecuzione del precedente Piano di Caratterizzazione;
- sopralluogo preventivo (15/02/2012) per l'individuazione dei possibili siti di ubicazione per l'eventuale posa di piezometri esterni alla Cassa, in corrispondenza del suo limite settentrionale operato con il personale tecnico di ARPA Gorizia e Georicerche srl di Trieste;
- valutazione della reale ostruzione dei piezometri esistenti e sviluppo (spurgo) dei tubi piezometrici (eseguito da Georicerche srl in data 1/03 e 2/03/2012) che presentavano profondità significativamente ridotte rispetto a quelle indicate originariamente a lato della loro posa;
- primo campionamento dinamico (07/03/2012 e 08/03/2012); misura del livello piezometrico e delle caratteristiche chimico-fisiche delle acque (conducibilità elettrica, temperatura, pH ed Eh); prelievo di n° 15 campioni di acque (n° 13 campioni di acque sotterranee da ciascun piezometro agibile e n° 2 campioni di acqua di mare) in presenza di ARPA; conservati in appositi contenitori ermetici, i campioni sono stati consegnati entro 48 ore ai laboratori Veritas S.p.A. di Fusina (VE) per la analisi chimiche;

- secondo campionamento dinamico (17/04/2012): misurazione del livello e delle caratteristiche chimico-fisiche delle acque (conducibilità elettrica, temperatura, pH ed Eh); prelievo di n° 13 campioni di acque sotterranee dai corrispettivi piezometri; conservati in appositi contenitori ermetici, i campioni sono stati consegnati entro 24 ore ai laboratori Veritas S.p.A. di Fusina (VE) per la analisi chimiche;
- secondo monitoraggio in continuo del livello delle acque su alcuni piezometri selezionati, in un arco temporale stimabile in circa 2 settimane (14/05/2012-31/05/2012), corrispondente ad un periodo con escursioni mareali caratterizzate da oscillazione massima e minima al fine di valutare eventuali processi sovrapposti di evaporazione-diluizione;
- elaborazione dei risultati e del modello concettuale del sito in relazione alla composizione chimica delle acque e della matrice solida.

Nei successivi Capitoli verranno discussi ed analizzati i risultati ottenuti dalle indagini, mentre i dettagli esecutivi delle diverse fasi operative sopra indicate sono descritti negli Allegati alla Relazione Tecnica.

1.2.1 Tabella Tempi/Attività

La seguente tabella Tempi/Attività illustra il diagramma di flusso delle attività di attualizzazione del Studio.

Le attività hanno avuto luogo da Gennaio a Giugno 2012.

Tabella 1.2.1-1 – Cronoprogramma delle attività

ATTIVITÀ	MESE					
	GEN	FEB	MAR	APR	MAG	GIU
<i>Sopralluoghi e misurazioni in campo</i>	■	■				
<i>Spurgo dei piezometri</i>			■			
<i>Monitoraggio della falda</i>			■		■	
<i>Campionamento acque sotterranee</i>	■		■	■		
<i>Modello Concettuale del Sito</i>		■	■	■	■	■
<i>Stesura report finale</i>					■	■

2. ATTIVITÀ

2.1 Livello piezometrico, log di conducibilità elettrica e temperatura

Successivamente al sopralluogo preliminare, condotto in data 25/01 e 26/01/2012, per l'individuazione dell'esatta posizione dei pozzetti dei piezometri e per la loro ispezione, si è provveduto alla misura della superficie piezometrica ed alla esecuzione dei log di conducibilità elettrica e temperatura in pozzo per mezzo di una sonda multiparametrica con compensazione per la pressione atmosferica (Schlumberger CTD e Baro Diver). Sono stati considerati 14 piezometri agibili dei 16 precedentemente utilizzati nel Piano di Caratterizzazione. Tre di questi (PZ16, PZ35 e PZ84), ubicati nel settore orientale della Cassa di Colmata, risultavano infatti sommersi dagli specchi d'acqua formatisi nel tempo e non raggiungibili, ad eccezione del PZ35 accessibile anche se parzialmente sommerso. Questa attività ha permesso di verificare l'omogeneità della colonna d'acqua, la presenza di gradienti o di stratificazione in termini di salinità e temperatura. Le stazioni di indagine e campionamento ed alcune fasi dei lavori sono illustrate nelle Figure seguenti.



Fig. 2.1-1 - Ubicazione dei piezometri all'interno della Cassa di Colmata e posizione del mareografo di riferimento per il confronto tra le curve di marea e l'oscillazione della falda e dei parametri ad essa correlati. Sono, inoltre, indicati i punti di campionamento a mare (M1 ed M2)



Fig. 2.1-2 - Operazioni di apertura e ripristino dei pozzetti di accesso ai piezometri



Fig. 2.1-3 - Particolare dell'area in prossimità del piezometro PZ20, settore nord della Cassa



Fig. 2.1-4 - Panoramica dall'argine perimetrale del settore orientale allagato della Cassa.



Fig. 2.1-5 - Misurazione del livello della falda (sinistra) e log di pozzo con sonda CTD (destra)



Fig. 2.1-6 - Misurazione del livello della falda in uno dei piezometri sommersi, PZ35

2.2 Campionamento delle acque sotterranee in condizioni statiche

A seguito della registrazione dei profili CTD è stato eseguito un prelievo delle acque dai piezometri al fine di determinarne le proprietà chimico-fisiche e la composizione in condizioni statiche, cioè senza preventivo spurgo. Il prelievo è stato eseguito a quota con campionatore tipo bailer (Figura 2.2-1). A lato di ogni prelievo è stato misurato il livello piezometrico e sono stati determinati in campo i valori di pH, Eh, la conducibilità elettrica e la temperatura (Figura 2.2-2), in aggiunta alla temperatura esterna.

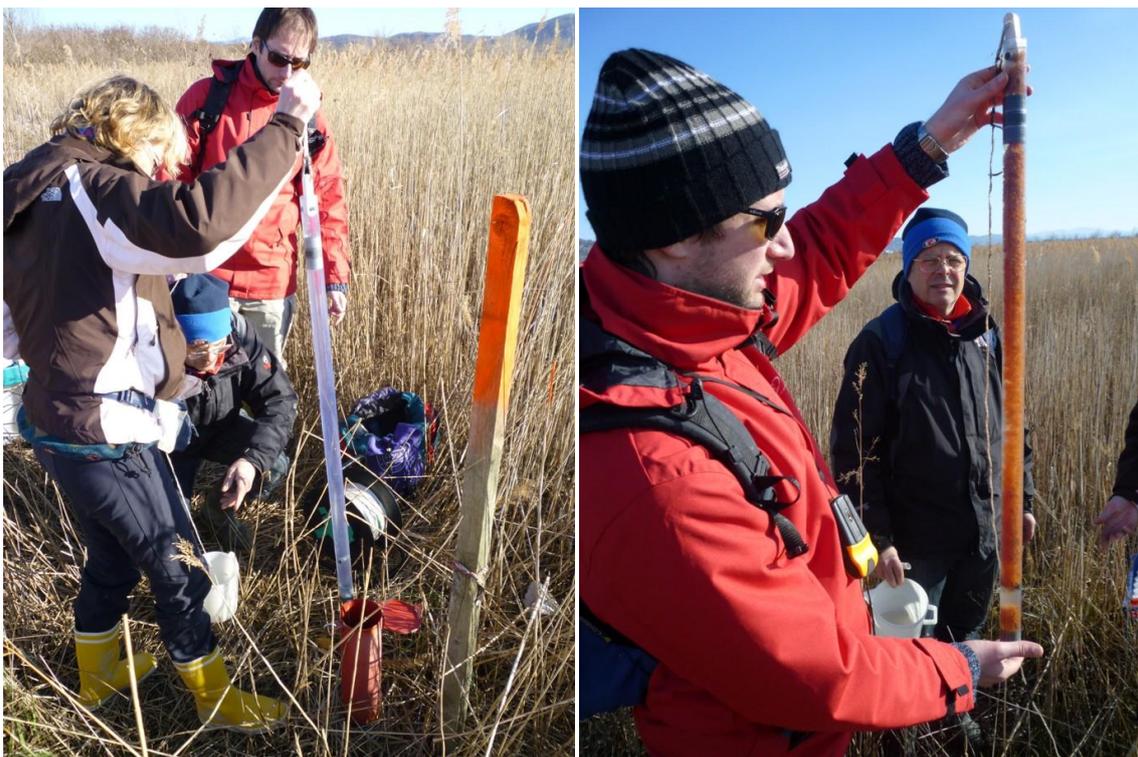


Fig. 2.2-1 - Campionamento a quota delle acque di falda con bailer (sinistra) e campione d'acqua con flocculi in sospensione (destra) (vedi Discussione)



Fig. 2.2-2 - Misura in campo dei parametri Eh, pH e conducibilità elettrica

2.2.1 Analisi chimiche dei campioni d'acqua

Da ciascun campione d'acqua, circa 100 ml sono stati filtrati a $0.45\mu\text{m}$ attraverso filtri di nylon (Figura 2.2.1-1) e conservati in contenitori in PE, mentre ulteriori 60 ml di campione filtrato sono stato acidificati con 2 gocce di HNO_3 ultrapuro concentrato. I campioni sono stati conservati al buio, a $+4\text{ }^\circ\text{C}$ presso il Dipartimento di Matematica e Geoscienze dell'Università di Trieste fino alla consegna ai Laboratori Veritas S.p.A. di Fusina (VE) per l'esecuzione delle analisi.

I cationi maggiori (sodio, calcio, potassio e magnesio) e altri elementi chimici in traccia (ferro, manganese, alluminio, boro, cadmio, cromo totale, rame, zinco, stronzio, bromo) sono stati determinati via ICP-OES, metodo di riferimento EPA6010C (2007). L'analisi di arsenico, nichel, piombo e mercurio è stata eseguita via ICP-MS, metodo di riferimento EPA6020A (2007). Sui campioni filtrati non acidificati sono stati determinati gli anioni maggiori cloruri e solfati via Cromatografia Ionica (IC), metodo di riferimento Apat CNR IRSA 4020 (2003). Sulla stessa aliquota di campione è stata analizzata la concentrazione dei carbonati e dei bicarbonati per via potenziometrica, metodo di riferimento Apat CNR IRSA 2010A (2003), in aggiunta alle determinazioni eseguite al momento del prelievo tramite titolazione acidimetrica.



Fig. 2.2.1-1- Fase di filtrazione dei campioni e registrazione dei parametri di campo

Gli analiti determinati sono in numero maggiore rispetto ai costituenti i cui valori di soglia sono riportati nel D.Lgs. 152/2006 per quanto riguarda le acque sotterranee, al fine di ottenere un quadro interpretativo più completo.

2.2.2 Analisi complementari sulla matrice solida

Per una migliore caratterizzazione del sito, ed in particolare del materiale di tombamento della Cassa di Colmata, sono state eseguite analisi del chimismo tramite fluorescenza a raggi X (XRF) su campioni di ghiaie e limi, utilizzando uno spettrometro Philips PW2400 con tubo al rodio. In aggiunta, la composizione mineralogica è stata determinata sugli stessi campioni tramite diffrazione a raggi X (XRD) utilizzando un diffrattometro Siemens D500, con scansione di 2-Theta tra 2° e 50° con step di 0.1 ogni 2 secondi, presso i laboratori del DMG.

I campioni d'acqua contenenti materiale in sospensione (Figura 2.2-1) prelevati dai piezometri PZ13 e PZ47, durante il campionamento eseguito il 26/01/2012, sono stati travasati in cospua ed essiccati a 105°C. Il materiale disponibile è stato raschiato e successivamente attaccato con miscela HNO₃/HCl come da metodica EPA 3051. La determinazione analitica è stata eseguita con le stesse procedure di seguito descritte (Paragrafo 2.5.1).

2.3 Monitoraggio in continuo del livello piezometrico, conducibilità elettrica e temperatura

Precedentemente (27/01-1/02/2012 e 23/02-7/03/2012) e successivamente (14/05-30/05/2012) ai campionamenti dinamici, è stato eseguito un monitoraggio in continuo su alcuni piezometri selezionati (PZ13, PZ47, PZ81), con rilevazione della profondità della superficie piezometrica, della conducibilità elettrica e della temperatura. Queste serie di dati sono state confrontate con le misure giornaliere della marea, ottenute dalla stazione mareografica di Monfalcone-Panzano, gestita dalla Protezione Civile della Regione Friuli Venezia Giulia, ubicata in prossimità della Cassa di Colmata (coordinate geografiche: 45° 46,937' N; 13° 32,897' E).

Il confronto fra le oscillazioni di marea e l'andamento del livello piezometrico per ciascuna delle stazioni ha permesso di operare una valutazione qualitativa del tipo di

risposta idraulica dell'acquifero alla "forzante mare". È stato, quindi, possibile verificare l'eventuale corrispondenza di tale risposta (ampiezza, fase e ritardo del segnale). Ci si attendeva, infatti, che nel caso di dighe non impermeabili e se l'acquifero fosse stato caratterizzato da buona conducibilità idraulica, il segnale di marea si sarebbe trasmesso entro il materiale di riporto con una rilevante ampiezza e senza ritardo di fase.

2.4 Sviluppo dei piezometri

A seguito delle prime misure del livello piezometrico accoppiate alla registrazione dei log CTD eseguiti nei piezometri nel mese di gennaio 2012 è risultato che, per parte di essi, la profondità reale non corrispondeva a quella nominale, dichiarata al momento dell'implementazione dei piezometri stessi (Tab. 2.4-1).

Piezometro	Profondità nominale [cm dal p.c.]	Profondità rilevata in Gennaio 2012 (pre-sviluppo) [cm dal p.c.]	Profondità rilevata in Marzo 2012 [cm dal p.c.]	Profondità rilevata in Aprile 2012 [cm dal p.c.]
PZ1	500	187	292	290
PZ11	500	356	470	453
PZ13	500	419	426	414
PZ20	500	407	435	405
PZ25	500	354	372	352
PZ33	500	344	480	462
PZ37	600	329	515	485
PZ47	600	398	485	485
PZ54	600	504	563	562
PZ60	500	7	480	470
PZ78	650	328	460	443
PZ81	600	452	473	408
PZ86	800	264	565	556

Tab. 2.4-1 - Profondità dei piezometri dichiarate (nominali) a confronto con quelle misurate a Gennaio 2012 e dopo le operazioni di sviluppo di alcuni dei piezometri.

A tal fine, ed in accordo con il personale ARPA FVG, si è provveduto allo sviluppo di alcuni piezometri per il ripristino della loro profondità originale: PZ1, PZ33, PZ37, PZ60 e PZ86. Alcune fasi dello sviluppo sono documentate nelle Figure 2.4-1 e 2.4-2.

L'operazione è stata portata a termine dalla Georicerche s.r.l. di Trieste, affiancata dal personale del Dipartimento di Matematica e Geoscienze dell'Università di Trieste, nelle giornate del 2 e 3 marzo 2012, insufflando aria compressa mediante tubazione metallica

calata all'interno dei piezometri. Il risultato è stato positivo per tre dei cinque piezometri. I piezometri PZ1 e PZ86 sono invece risultati danneggiati non permettendo il loro ripristino alla profondità nominale. Per maggiori dettagli si faccia riferimento alla relazione tecnica della Georicerche srl, in allegato.



Fig. 2.4-1 - Sviluppo dei piezometri: inserimento della tubazione metallica nel piezometro (sinistra) e fase d'insufflazione dell'area compressa (destra).



Fig. 2.4-2 - Sviluppo dei piezometri: particolari della fase avanzata delle operazioni.

2.5 Campionamento delle acque sotterranee

Il prelievo delle acque dai piezometri in condizioni dinamiche è avvenuto nei giorni 7-8 marzo 2012 (primo campionamento) e 17 aprile 2012 (secondo campionamento).

L'attività si è svolta alla presenza del personale tecnico di ARPA FVG e con il supporto del personale della Georicerche s.r.l. di Trieste (Figura 2.5-1).

I campioni di acque sono stati raccolti immediatamente dopo le procedure di spurgo; il tempo affinché si ristabilizzasse il naturale equilibrio del pozzo è risultato, infatti, immediato.



Fig. 2.5-1 - Operazioni di spurgo del piezometro.

Prima del campionamento, si è proceduto al rilievo del livello piezometrico per mezzo di un freaticometro elettrico mod. SEBA – KLL con segnalatore acustico, al fine di poter calcolare i volumi di acque da prelevare per lo spurgo e per il successivo campionamento. Per i dettagli relativi ai campionamenti effettuati in riferimento ad ogni singolo piezometro si rimanda alla relazione tecnica della Georicerche s.r.l., in allegato alla presente relazione.

Lo spurgo è stato eseguito con una pompa sommersa a basso flusso mod. ECOSEARCH TW-10270, per un tempo tale da garantire la rimozione di un volume compreso tra 3 e 5 volte il volume di acqua presente nel piezometro, in dipendenza dalla capacità di ricarica (Figura 2.5-2); si è comunque estesa la pulizia per tutto il tempo necessario ad assicurare la completa omogeneizzazione del flusso pompato. Nel caso di piezometri con acque particolarmente torbide e con torbidità persistente, in accordo con il rappresentante dell'ARPA, si sono raccolti i campioni torbidi che sono stati poi filtrati in laboratorio previa decantazione del sospeso.



Fig. 2.5-2 - Operazioni di campionamento delle acque

Si è proceduto a formare le aliquote di campione come segue:

- 2 litri sono stati raccolti in bottiglie da 1 litro in vetro ambrato silanizzate in laboratorio;
- 2 litri sono stati raccolti in bottiglie da 1 litro in vetro ambrato;

- 1 litro è stato raccolto in bottiglie in PE;
- 250 ml sono stati raccolti in bottiglia in PE, filtrati ed acidificati in campo.
- 80 ml di sono stati raccolti in 2 vials da 40 ml

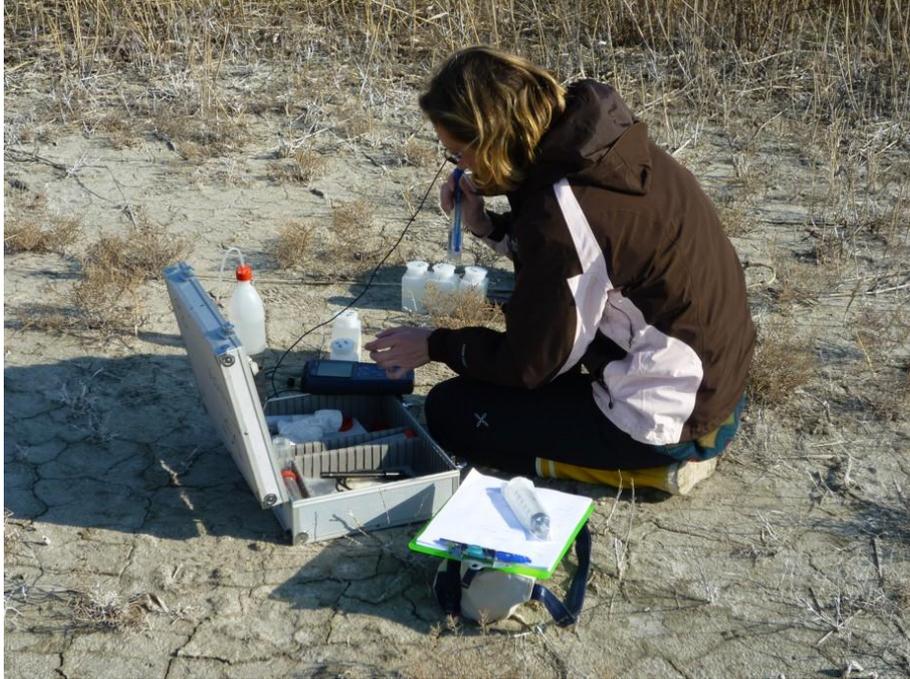


Fig. 2.5-3 - Misurazioni dei parametri da campo (pH, Eh, temperatura e conducibilità).



Fig. 2.5-4 - Misurazione dell'ossigeno disciolto e filtrazione dei campioni d'acqua.

Una volta riempito, ciascun contenitore con l'acqua è stato chiuso saldamente per evitare perdite ed opportunamente etichettato.

I campioni sono stati raccolti in un apposito contenitore per la conservazione, portati ai rispettivi laboratori entro le 48 ore successive e conservati in camere di condizionamento termico fino all'esecuzione delle analisi.

A lato del campionamento sono stati misurati in campo i parametri pH, Eh, temperatura, conducibilità elettrica e ossigeno disciolto (solo nel primo campionamento) (Figure 2.5-3 e 2.5-4).

Nel primo campionamento (marzo 2012) sono stati prelevati anche due campioni d'acqua marina all'esterno della cassa di colmata, sul lato occidentale (stazione M1) e sul vertice sud-occidentale (stazione M2) (Figura 2.1-1).

2.5.1 Analisi chimiche ed isotopiche delle acque

Le analisi chimiche sui campioni di acqua sotterranee sono state eseguite tramite le metodiche standardizzate applicate dai laboratori Veritas S.p.A. di Fusina (VE) in accordo con ARPA FVG.

Come nel caso del campionamento effettuato in statico, i cationi maggiori (sodio, calcio, potassio e magnesio) e gli altri elementi chimici (ferro, manganese, alluminio, boro, cadmio, cromo, rame, zinco, stronzio, bromo) sono stati determinati via ICP-OES, metodo di riferimento EPA6010C (2007). L'analisi di arsenico, nichel e piombo è stata invece eseguita via ICP-MS, metodo di riferimento EPA6020A (2007). Sui campioni filtrati non acidificati sono stati determinati gli anioni maggiori cloruri e solfati via Cromatografia Ionica (IC), metodo di riferimento Apat CNR IRSA 4020 (2003). Sulla stessa aliquota di campione è stata analizzata la concentrazione dei carbonati e dei bicarbonati per via potenziometrica, metodo di riferimento Apat CNR IRSA 2010A (2003), in aggiunta alle determinazioni per titolazione acidimetrica effettuate al momento del prelievo

I campioni su cui è stata effettuata la determinazione dei metalli in tracce sono stati stabilizzati con HNO₃ ultrapuro e filtrati con filtro a 0.45 µm al momento del campionamento.

Relativamente ai composti organici sono stati applicati i seguenti metodi: per i PCB il metodo EPA 16688 (2008), che include la determinazione strumentale per via gascromatografica ad alta risoluzione (GC-HRMS). La tecnica gascromatografica (GC-MS)

è stata utilizzata per la determinazione di 1,2,3-tricloropropano e 1,2-dibromoetano seguendo il metodo EPA 5030C (2003) + EPA 8260C (2006), di tricolorometano applicando il metodo EPA 5030C 2003 + EPA 8260C, e di benzo[a]pirene e benzo[g,h,i]perilene applicando il metodo EPA 3510C (1996) + EPA 8270D (2007).

3. RISULTATI

In questo capitolo viene descritto l'insieme dei dati analitici raccolti, distinti per tipologia di indagine e date di campionamento, propedeutici alla Discussione (Capitolo 4). Questi comprendono i log di conducibilità elettrica ottenuti tramite sonde CTD nei vari piezometri in condizioni di alta e bassa marea; il monitoraggio in continuo tramite sonde CTD del livello piezometrico, conducibilità elettrica e temperatura nei piezometri selezionati; le caratteristiche chimiche delle acque sotterranee in condizioni di campionamento statico e dinamico (dopo spurgo) e le caratteristiche chimiche del precipitato (floculi), ove presente.

Nel caso dei campionamenti in dinamico, metodo previsto dal D.Lgs.152/2006 nel caso di acquiferi sufficientemente produttivi, in aggiunta agli ioni maggiori sono stati analizzati gli analiti compresi nel precedente Piano di Caratterizzazione (arsenico, ferro, nichel, rame, piombo, manganese, boro, solfato tra gli inorganici; benzo(a)pirene, benzo(g,h,i)perilene, PCB totali, 1,2-dibromoetano e 1,2,3- tricloropropano tra gli organici). Inoltre, per la completezza del quadro, sono state analizzate ulteriori specie i cui valori di soglia sono regolati dal D.Lgs. 152/2006, ritenute di particolare rilievo considerando le caratteristiche dell'area di studio (alluminio, cadmio, cromo totale, rame e zinco).

Come riportato nel Capitolo 2, per tutti i campioni di acque prelevati sia in statico che in dinamico è stata misurata in campagna la temperatura (in aggiunta alla temperatura ambiente), la conducibilità elettrica, il potenziale di ossido-riduzione, il pH ed è stata determinata l'alcalinità espressa come concentrazione in ione bicarbonato.

3.1 Profili CTD nei piezometri

Come riportato nel Capitolo 2, i giorni 26 e 27 gennaio 2012 sono stati eseguiti i profili di conducibilità elettrica e temperatura in condizioni di alta e bassa marea in tutti i piezometri accessibili, precedentemente al loro sviluppo e spurgo. Questi dati forniscono un quadro preliminare delle condizioni del corpo idrico presente all'interno della Cassa di Colmata in condizioni indisturbate. I dati relativi sono riportati negli Allegati, con la loro rappresentazione grafica dettagliata.

L'andamento dell'insieme dei log CTD, limitatamente al parametro conducibilità elettrica, è riportato graficamente in sintesi nella Figura 3.1-1 per l'insieme dei piezometri, e nella Figura 3.1-2 con dettaglio di scala.

Si nota come la conducibilità elettrica, rappresentativa della diversa salinità delle acque, sia variabile nelle diverse stazioni. In particolare, il piezometro PZ20, posto nel settore nord-orientale della Cassa di Colmata, è caratterizzato dai più elevati valori di salinità lungo tutto il profilo. Si nota, inoltre, come alcuni dei piezometri mostrino una stratificazione tra acque dolci e saline, mentre in altri casi non esista un marcato aloclino. I livelli maggiormente salini hanno inoltre distribuzione variabile; questi sono localizzati sia in profondità, alla base del piezometro (è il caso del piezometro PZ78), o a quote intermedie (piezometro PZ47). In generale, l'effetto di bassa marea è quello di attenuare i gradienti di salinità, ove presenti.

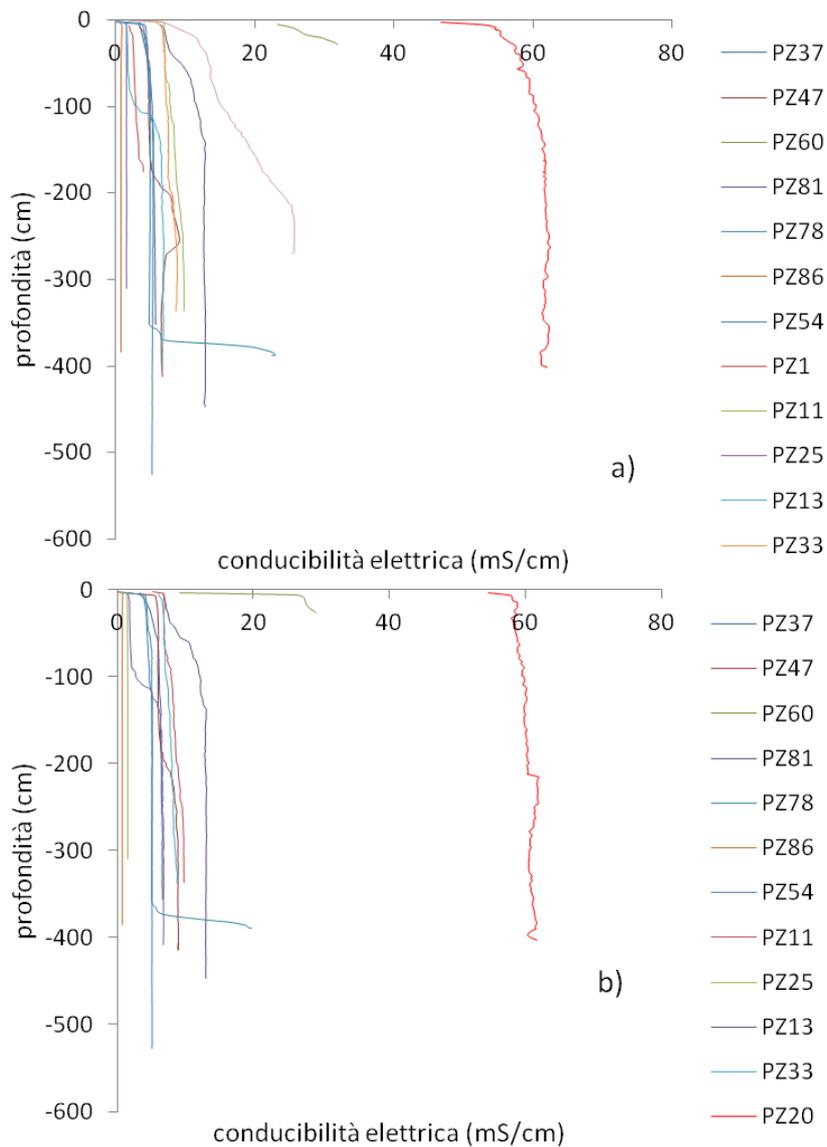


Figura 3.1-1 - Andamento dei profili di conducibilità elettrica nei diversi piezometri in funzione della profondità (rispetto alla superficie libera). a) condizioni di alta marea; b) condizioni di bassa marea.

L'insieme di questi dati mostra come il corpo idrico presente all'interno della Cassa di Colmata sia eterogeneo e costituito da domini distinti per salinità, con acque che non fluiscono tra i vari settori della cassa sia per le caratteristiche dell'acquifero che per assenza di adeguati gradienti idraulici, con caratteristiche che lo fanno somigliare ad un acquicludo.

Gli andamenti di salinità osservati e le caratteristiche di flusso hanno delle implicazioni importanti sul ciclo dei metalli, come vedremo nel Capitolo 4

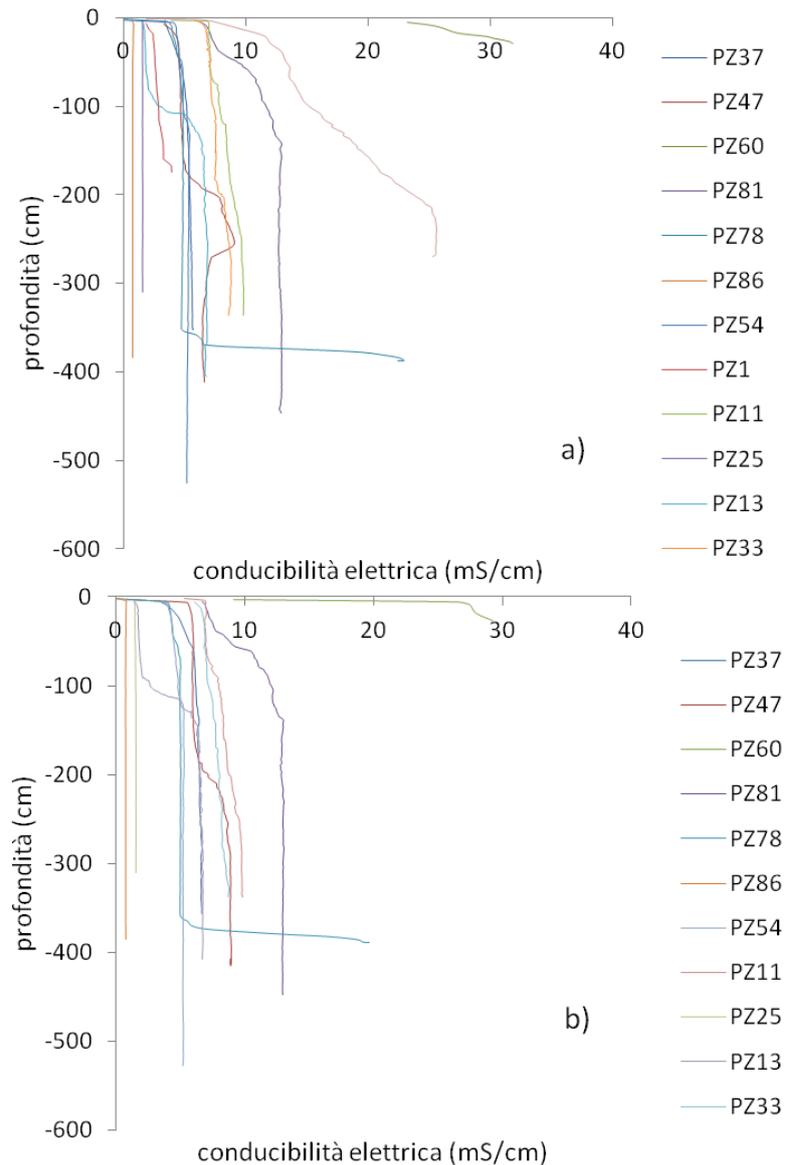


Figura 3.1-2 - Andamento dei profili di conducibilità elettrica nei diversi piezometri ad esclusione di PZ20 per chiarezza di scala, in funzione della profondità (rispetto alla superficie libera). a) condizioni di alta marea; b) condizioni di bassa marea.

Per quanto riguarda i profili di temperatura (riportati negli Allegati), in tutti i piezometri viene evidenziata una diminuzione di circa 4 °C nel primo metro di profondità, seguita da un progressivo aumento fino a fondo pozzo. Da questo andamento generale si discosta il piezometro PZ37 che mostra una temperatura costante nel primo metro e mezzo seguito da un successivo aumento ed il piezometro PZ11 che, nel primo metro, evidenzia una

diminuzione di temperatura di un solo grado. Questi comportamenti si riscontrano sia in condizioni di alta che di bassa marea.

3.2 Caratteristiche chimiche delle acque sotterranee, campionamento statico

L'Allegato 2 al Titolo V del D.Lgs. 152/2006 intende come “rappresentativo della composizione delle acque sotterranee il campionamento dinamico”, tuttavia ammette l'utilizzo del campionamento statico nel caso di acquiferi poco produttivi.

Tabella 3.2-1 (parte 1) – Campionamento in statico: parametri chimico-fisici, ioni maggiori ed elementi in traccia. Evidenziati i valori che superano i valori di soglia del D.Lgs. 152/2006. I valori di Eh misurati in campo e qui riportati non corrispondono ai valori riportati nei rapporti di prova (v. Allegati).

	T	T _{aria}	pH	Eh	EC	Mg	Ca	SO ₄	Na	K	Cl	HCO ₃
	°C	°C		V	mS/cm	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
D. Lgs. 152/06								250				
PZ 1 (0-1 metri)	4.6	1.3	7.4	-0.05	1.68	96	196	573	363	52	708	311
PZ11 top (0-1 metri)	10.6	7.1	7.1	0.01	3.07	227	457	1630	781	68	1244	683
PZ11 bottom (3-4 metri)	11.7	7.1	7.0	-0.01	3.67	254	449	1819	1035	71	1788	714
PZ13 top (1-2 metri)	6.7	11.2	7.3	0.12	4.14	131	312	855	467	56	945	281
PZ13 bottom (3-4 metri)	10.6	11.2	7.2	0.03	5.96	185	400	1234	796	63	1650	323
PZ20 (2.5-3.5 metri)	12.3	8.5	7.2	-0.06	40.90	1386	388	3517	7648	189	22868	970
PZ25 (2-3 metri)	9.3	8.1	7.3	0.14	1.36	46	215	384	50	7	98	244
PZ33 (2-3 metri)	10.3	7.4	7.1	0.02	6.63	278	442	2122	870	71	1489	390
PZ35 (1.5-2.5 metri)	11.3	11.2	7.4	-0.08	15.57	499	416	2312	2886	96	6758	512
PZ37 bottom (2-3 metri)	10.0	10.0	7.2	0.16	5.76	294	434	2425	587	63	840	360
PZ47 top (0.50-1.50 metri)	8.0	10.3	7.3	0.15	4.51	199	376	1759	487	96	666	329
PZ47 bottom (2.50-3.50 metri)	11.4	10.3	7.2	0.01	7.20	255	443	2096	990	67	1635	372
PZ54 top (0-1 metri)	5.7	7.5	7.4	0.14	4.05	187	284	1444	452	56	644	299
PZ54 bottom (3.5-4.5 metri)	10.4	7.5	7.4	0.13	5.14	226	320	1658	602	59	932	494
PZ78 top (0-1 metri)	8.5	9.2	7.2	0.14	4.63	149	348	1133	572	54	941	458
PZ78 bottom (?)	11.6	9.2	7.1	0.09	6.03	188	367	1131	841	58	1512	494
PZ81 bottom (3-4 metri)	12.8	8.8	7.2	-0.11	9.58	331	435	2005	1453	71	2972	360

Tabella 3.2-1 (parte 2) – Campionamento in statico: parametri chimico-fisici, ioni maggiori ed elementi in traccia. Evidenziati i valori che superano i valori di soglia del D.Lgs. 152/2006. I valori di Eh misurati in campo e qui riportati non corrispondono ai valori riportati nei rapporti di prova (v. Allegati).

	Al	As	B	Br	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Sr	Zn
	µg/L	µg/L	µg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	mg/L	µg/L
D. Lgs. 152/06	200	10	1000		5	50	1000	200	1	50	20	10		3000
PZ 1 (0-1 metri)	<10	3.0	493	2.31	<0.5	<1	1	2191	<0.05	891	5.4	0.10	1.0	9
PZ11 top (0-1 metri)	<10	3.1	1549	4.44	<0.5	<1	6	661	<0.05	2251	10.4	0.40	2.6	19
PZ11 bottom (3-4 metri)	<10	3.3	1617	6.31	<0.5	<1	3	3056	<0.05	2223	8.5	0.10	2.7	18
PZ13 top (1-2 metri)	<10	2.8	542	3.25	<0.5	<1	9	48	<0.05	110	7.2	0.10	1.8	9
PZ13 bottom (3-4 metri)	<10	3.4	752	5.65	<0.5	<1	3	299	<0.05	203	5.9	0.10	2.5	6
PZ20 (2.5-3.5 metri)	<10	1.6	2572	77.50	<0.5	<1	<1	4865	<0.05	722	0.7	<0.01	5.6	8
PZ25 (2-3 metri)	<10	2.2	84	0.29	<0.5	<1	3	<10	<0.05	4	3.8	0.40	0.8	5
PZ33 (2-3 metri)	<10	3.3	1378	5.61	<0.5	<1	1	435	<0.05	821	4.4	<0.01	2.3	<5
PZ35 (1.5-2.5 metri)	<10	3.5	1628	24.92	<0.5	<1	2	3261	<0.05	2001	4.7	<0.01	3.1	13
PZ37 bottom (2-3 metri)	<10	3.4	1414	2.92	<0.5	<1	3	<10	<0.05	2	6.0	0.60	2.2	26
PZ47 top (0.50-1.50 metri)	11	2.1	1136	2.94	<0.5	<1	5	26	<0.05	7	1.7	0.30	2.0	9
PZ47 bottom (2.50-3.50 metri)	<10	2.5	1356	5.95	<0.5	<1	2	1127	<0.05	720	2.7	<0.01	2.4	<5
PZ54 top (0-1 metri)	<10	2.2	1011	2.30	<0.5	<1	6	<10	<0.05	13	3.7	0.20	1.6	<5
PZ54 bottom (3.5-4.5 metri)	<10	2.5	1168	3.25	<0.5	<1	4	18	<0.05	86	3.0	0.10	1.8	<5
PZ78 top (0-1 metri)	<10	2.2	918	4.08	<0.5	<1	<1	11	<0.05	72	5.1	0.30	2.0	8
PZ78 bottom	<10	2.2	991	6.50	<0.5	<1	<1	47	<0.05	103	4.9	<0.01	2.2	<5
PZ81 bottom (3-4 metri)	11	2.9	1300	10.56	<0.5	<1	<1	2663	<0.05	944	2.0	<0.01	3.0	5

In aggiunta, ISPRA (Servizio Interdipartimentale per le Emergenze Ambientali, Settore Siti Contaminati: “protocollo per la definizione dei valori di fondo per le sostanze inorganiche nelle acque sotterranee”, aprile 2009) indica come attuabili campionamenti in statico se utili per la definizione del modello concettuale del sito. Per questi motivi, in aggiunta al campionamento dinamico i cui risultati saranno illustrati nel seguito, e considerando la stratificazione in termini di salinità per alcuni dei piezometri come evidenziata dai profili di conducibilità elettrica, è stato effettuato un campionamento a

quota tramite bailer (v. Capitolo 2). Il campionamento è stato effettuato nei giorni 25-26 gennaio 2012, ed i risultati delle analisi sono riportati nella Tabella 3.2-1.

Il chimismo degli ioni maggiori, che sarà elaborato nel corso del Capitolo 4, indica che le acque sono del tipo cloruro-sodiche e cloruro-sodico-solfato-bicarbonatiche. Le abbondanze relative degli ioni maggiori sono mostrate graficamente nella Figura 3.2-1.

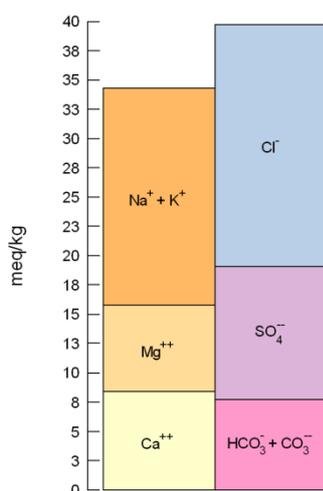


Figura 3.2-1 - *Abbondanza relativa di cationi e anioni maggiori nelle acque campionate in statico (in meq/kg).*

Si nota come lo ione cloruro costituisca la specie più abbondante tra gli anioni, e sodio e potassio tra i cationi. Si osserva comunque una relativa abbondanza dello ione bicarbonato (HCO₃⁻), che può sembrare anomalo considerando la componente cloruro-sodica dominante. Questa caratteristica è interpretata come una prima evidenza del ruolo della materia organica, come sarà approfondito nel Capitolo 4. La natura cloruro-sodica, in particolare per alcuni dei piezometri (PZ20 e PZ35), è evidenziata anche dalla rappresentazione radiale riportata nella Figura 3.2-2.

I campionamenti eseguiti a quote diverse mostrano una variabilità all'interno dello stesso profilo in termini di conducibilità elettrica e potenziale di ossido-riduzione (Tabella 3.2-1), indicando stati diversi di salinizzazione ed ossigenazione. Questo si riflette direttamente nelle abbondanze di una serie di metalli e metalloidi, in particolare ferro ed

elementi associati al suo ciclo come sarà discusso nel Capitolo 4. Il campionamento in statico evidenzia, infatti, come le concentrazioni di Fe e Mn varino anche di un ordine di grandezza a profondità diverse nello stesso piezometro (Tabella 3.2-1).

I risultati indicano, quindi, come i processi attivi nelle acque sotterranee della Cassa di Colmata determinino una ampia variabilità composizionale che rende complessa la definizione di valori di fondo sito-specifici e rimanda alla definizione di un modello concettuale.

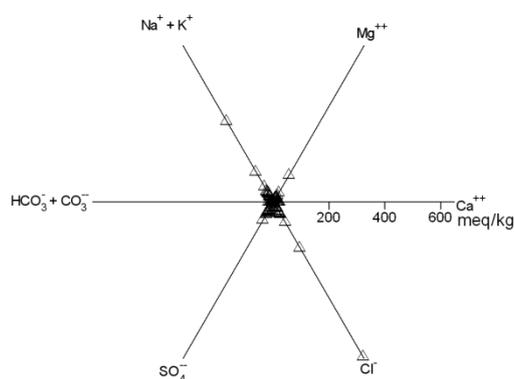


Figura 3.2-2 - Rappresentazione radiale del chimismo degli ioni maggiori; in evidenza la dominante cloruro-sodica in particolare per alcuni dei piezometri.

3.3 Caratteristiche chimiche delle acque, campionamento dinamico. Confronto con la normativa

Per il confronto con le concentrazioni di soglia (valori di soglia, VS) per le acque sotterranee (Allegato 5, Tabella 2 del D.Lgs. 152/2006) sono state determinate le abbondanze di una serie di analiti nelle acque campionate in condizioni dinamiche, come illustrato nel Capitolo 2. I risultati analitici per i campionamenti effettuati il 7-8 marzo 2012 ed il 17 aprile 2012 sono riportati nelle Tabelle 3.3-1 e 3.3-2.

Tabella 3.3-1 (parte 1) – Campionamento in dinamico, marzo 2012: parametri chimico-fisici, ioni maggiori ed elementi in traccia. Evidenziati i valori che superano i valori di soglia del D.Lgs. 152/2006.

	T	O ₂	pH	Eh	EC	Mg	Ca	SO ₄	Na	K	Cl	HCO ₃
		mg/L		V	mS/cm	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
D. Lgs. 152/06								250				
PZ 1	7.1	5,28	7.2	0.18	3.80	130	228	682	572	54	1074	525
PZ 11	10.6	4,42	6.8	0.16	5.30	220	748	1615	826	69	1218	689
PZ 13	8.3	5,60	6.8	0.20	11.43	462	725	2609	2453	99	4992	775
PZ 20	11.5	4,30	7.0	0.18	32.70	1316	430	3059	7499	197	22524	1135
PZ 25	8.4	6,60	7.2	0.41	0.85	43	479	362	42	6	332	342
PZ 33	11.8	3,20	7.2	0.16	14.28	519	560	2744	2170	110	6623	738
PZ 37	10.1	3,17	7.0	0.17	5.20	263	594	2122	811	74	1440	537
PZ 47	8.6	4,90	7.0	0.20	7.65	295	489	2219	1468	76	2654	506
PZ 54	12.0	3,98	7.2	0.13	21.30	672	320	2263	4468	124	10171	848
PZ 60	8.7	5,60	6.9	0.22	18.87	919	617	4737	3916	120	8610	586
PZ 78	10.9	4,65	7.1	0.34	12.00	368	325	1233	2229	80	4041	824
PZ 81	12.1	3,40	7.4	0.18	9.63	310	481	1593	1871	82	4199	415
PZ 86	10.3	2,80	7.5	0.03	0.58	27	90	121	32	12	8	274
M 1	11.3	11,60	8.2	0.36	13.0	397	157	833	2931	93	6443	220
M 2	10.3	11,16	8.1	0.35	34.1	1073	285	2920	7066	204	20106	171

Tabella 3.3-1 (parte 2) – Campionamento in dinamico, marzo 2012: parametri chimico-fisici, ioni maggiori ed elementi in traccia. Evidenziati i valori che superano i valori di soglia del D.Lgs. 152/2006.

	Al	As	B	Br	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sr	Zn
	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
D. Lgs. 152/06	200	10	1000		5	50	1000	200	50	20	10		3000
PZ 1	<10	2.5	659	3.61	<0.5	<1	<1	2198	841	4.5	0.10	1.2	6
PZ 11	<10	4.8	1368	4.67	<0.5	2	<1	2631	2788	11.4	0.30	2.7	18
PZ 13	381	4.8	1555	17.13	<0.5	2	<1	19108	2338	6.4	0.40	4.8	10
PZ 20	<10	4.0	2439	61.58	<0.5	<1	<1	4249	918	2.0	0.10	5.6	<5
PZ 25	21	5.9	67	1.41	<0.5	<1	3	<10	584	17.0	<0.01	1.0	8
PZ 33	194	8.1	1900	22.35	<0.5	<1	<1	11612	1197	7.6	1.00	3.9	10
PZ 37	293	10.8	1601	4.36	<0.5	1	<1	10249	2517	16.4	2.20	2.6	48
PZ 47	<10	5.9	1389	8.80	<0.5	<1	<1	5543	1671	7.9	0.10	2.9	<5
PZ 54	<10	3.5	2017	33.29	<0.5	<1	<1	6451	362	2.7	<0.01	3.9	<5
PZ 60	<10	4.8	2621	24.36	<0.5	<1	<1	1230	2926	7.1	<0.01	4.6	<5
PZ 78	<10	4.3	1431	16.33	<0.5	<1	<1	18	179	9.8	0.10	2.8	<5
PZ 81	67	15.3	1287	12.74	<0.5	<1	<1	2578	883	15.1	0.90	2.7	<5
PZ 86	<10	2.4	136	0.51	<0.5	<1	<1	541	160	3.8	0.20	0.6	<5
M 1	<10	3.0	1188	22.39	<0.5	<1	<1	19	3	2.0	<0.01	2.2	<5
M 2	<10	3.0	3090	66.94	<0.5	<1	<1	<10	5	1.0	<0.01	5.4	<5

Tabella 3.3-2 (parte 1) – Campionamento in dinamico, aprile 2012: parametri chimico-fisici, ioni maggiori ed elementi in traccia. Evidenziati i valori che superano i valori di soglia del D.Lgs. 152/2006.

	T	pH	Eh	EC	Mg	Ca	SO₄	Na	K	Cl	HCO₃
	°C		V	mS/cm	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
D. Lgs. 152/06							250				
PZ 1	11.9	7.3	0.25	1.30	90	169	545	399	48	736	529
PZ 11	12.2	6.9	0.23	2.20	205	380	1630	810	101	1180	745
PZ 13	12.1	7.0	0.14	3.50	288	528	1941	1648	149	3292	518
PZ 20	13.9	7.1	0.17	11.71	1055	389	3286	7895	314	23754	1020
PZ 25	12.3	7.4	0.39	0.30	29	143	211	33	5	29	315
PZ 33	12.6	7.1	0.19	4.40	432	467	2929	2883	204	6470	670
PZ 37	12.6	7.3	0.27	1.71	209	359	1884	443	87	642	397
PZ 47	11.7	7.2	0.23	2.38	233	438	1889	987	107	1176	381
PZ 54	11.9	7.2	0.18	6.56	491	303	2319	4132	227	8769	772
PZ 60	13.1	7.0	0.19	6.80	718	601	4619	3912	240	8556	547
PZ 78	12.1	7.1	0.36	3.27	212	221	598	1281	97	2337	590
PZ 81	13.5	7.4	0.15	5.27	414	336	1675	3133	204	8417	673
PZ 86	12.7	7.6	0.08	0.23	23	87	108	29	11	8	286

Tabella 3.3-2 (parte 2) – Campionamento in dinamico, aprile 2012: parametri chimico-fisici, ioni maggiori ed elementi in traccia. Evidenziati i valori che superano i valori di soglia del D.Lgs. 152/2006.

	Al	As	B	Br	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sr	Zn
	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
D. Lgs. 152/06	200	10	1000		5	50	1000	200	50	20	10		3000
PZ 1	< 10	5.3	786	2.51	< 0.5	< 1	1	10	683	3.0	< 0.01	0.9	< 5
PZ 11	< 10	8.2	1597	4.96	< 0.5	< 1	< 1	238	1804	8.0	< 0.01	2.3	< 5
PZ 13	< 10	8.6	1442	12.24	< 0.5	< 1	< 1	1476	1492	4.7	< 0.01	3.6	< 5
PZ 20	< 10	6.5	3195	76.05	< 0.5	< 1	< 1	14	756	1.1	< 0.01	5.9	< 5
PZ 25	< 10	4.6	85	0.39	< 0.5	< 1	< 1	< 10	8	2.0	< 0.01	0.5	< 5
PZ 33	< 10	8.6	2195	22.01	< 0.5	< 1	< 1	1116	861	2.2	< 0.01	3.7	< 5
PZ 37	< 10	5.6	1617	2.08	< 0.5	< 1	5	268	62	2.9	0.20	1.9	< 5
PZ 47	< 10	6.2	1572	6.18	< 0.5	< 1	1	1314	1202	2.8	< 0.01	2.4	< 5
PZ 54	< 10	6.4	2327	33.19	< 0.5	< 1	< 1	5086	324	0.5	< 0.01	3.5	< 5
PZ 60	< 10	8.1	3513	27.79	< 0.5	< 1	< 1	1026	2805	4.6	< 0.01	4.8	< 5
PZ 78	< 10	3.7	1062	11.42	< 0.5	< 1	1	11	88	1.4	< 0.01	1.8	< 5
PZ 81	< 10	7.7	2227	25.76	< 0.5	< 1	< 1	< 10	504	1.9	< 0.01	3.3	< 5
PZ 86	< 10	2.7	133	0.17	< 0.5	< 1	< 1	303	184	0.6	0.10	0.5	< 5

Il chimismo degli ioni maggiori indica che le acque campionate in condizioni dinamiche appartengono alle stesse facies idrochimiche riportate per le acque campionate in statico, suggerendo come caratteristica di base del corpo idrico la presenza di acque variamente saline. Questo è illustrato graficamente nella Figura 3.3-1. che rappresenta le abbondanze relative degli ioni maggiori nei due campionamenti di marzo e aprile 2012.

Dalla Figura 3.3-1 si nota come, in termini di caratteristiche degli ioni maggiori, ovvero della facies idrochimica, le acque campionate in marzo e aprile 2012 siano indistinguibili. Questa osservazione, e l'analogia con il chimismo delle acque campionate in statico, suggerisce che il corpo idrico all'interno della Cassa di Colmata non subisca significative variazioni per apporti esterni, e sia caratterizzato da una serie di processi interni che ne mantengono fondamentalmente costante il bilancio delle specie maggiori presenti nella acque.

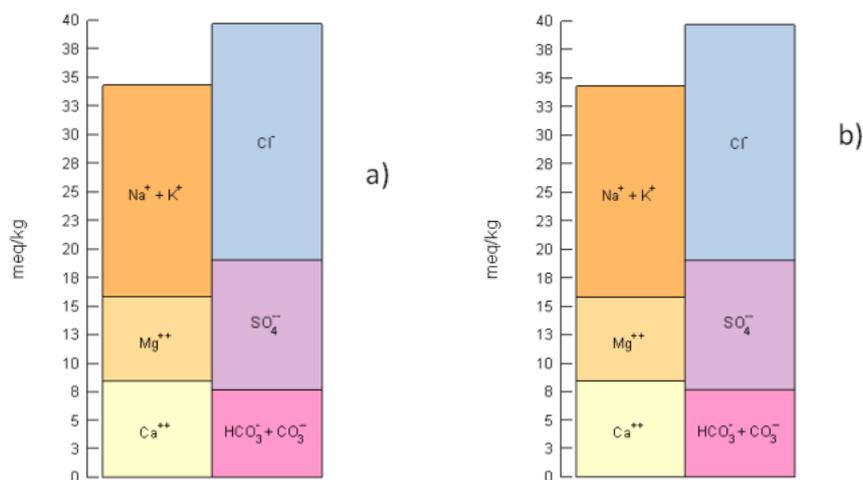


Figura 3.3-1 - Abbondanza relativa di cationi e anioni maggiori nelle acque campionate in condizioni dinamiche nei campionamenti di marzo (a) e aprile (b) 2012.

Se gli ioni maggiori non mostrano una variabilità significativa, dalle Tabelle 3.3-1 e 3.3-2 si nota come i due campionamenti di marzo e aprile 2012 differiscano drasticamente per i contenuti di ferro, manganese, alluminio, arsenico. Infatti le concentrazioni di queste specie sono più basse nel campionamento di aprile rispetto a quello di marzo. Questa variabilità riprende quanto già osservato per il campionamento effettuato a quote diverse in condizioni statiche.

In particolare gli analiti che superano i VS del D.Lgs. 152/2006 nei due campionamenti sono rispettivamente:

SO₄²⁻, Al, B, As, Fe, Mn (marzo 2012)

SO₄²⁻, B, Fe, Mn (aprile 2012)

Il quadro complessivo delle concentrazioni misurate rispetto ai corrispondenti VS del D.Lgs. 152/2006 è illustrato graficamente nelle Figure 3.3-2 e 3.3-3 per i campionamenti di marzo e aprile, con evidenziati gli analiti oggetto di valutazione nel precedente Piano di Caratterizzazione. Nel caso di concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità strumentale, LR, per completezza del quadro è stato utilizzato LR/2 (come indicato in: “Trattamento dei dati inferiori al limite di rilevabilità nel calcolo dei risultati analitici”, Rapporti ISTISAN 04/15; D.Lgs. 152/06 e successive modifiche).

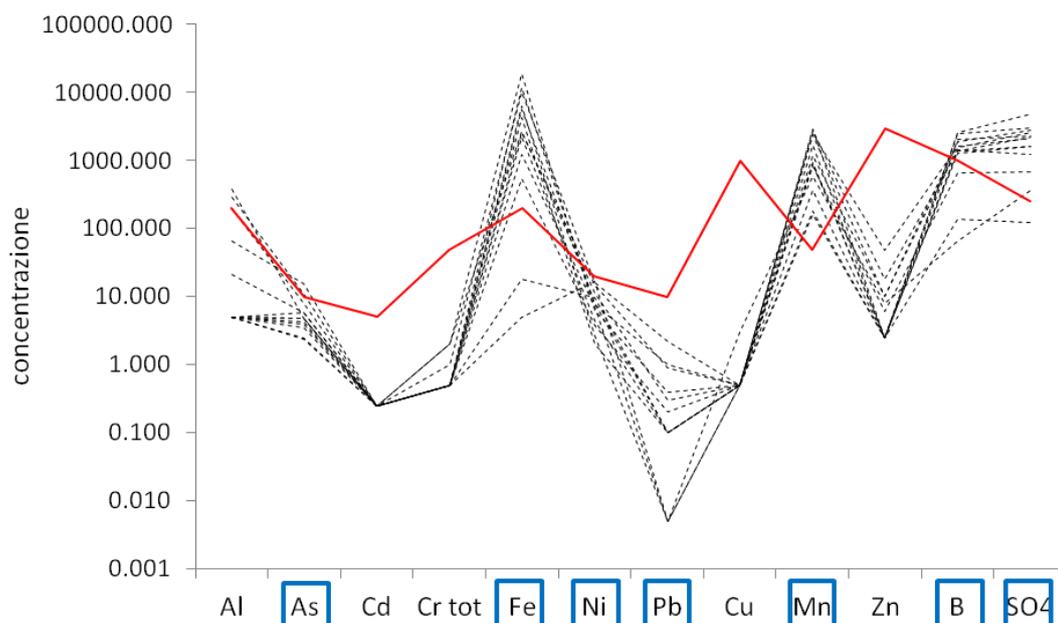


Figura 3.3-2 - Campionamento di marzo 2012. Andamento della concentrazione delle specie già analizzate nel precedente Piano di Caratterizzazione (evidenziate dai riquadri azzurri) e altri parametri di interesse nelle acque dei piezometri rispetto ai VS del D.Lgs. 152/2006 (linea rossa continua).

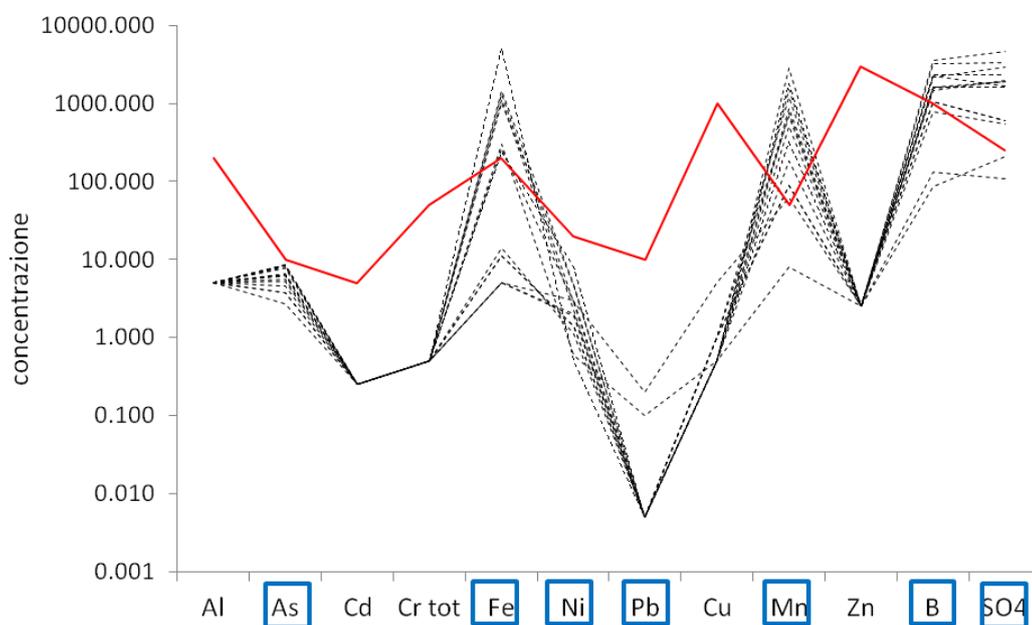


Figura 3.3-3 - Campionamento di aprile 2012. Andamento della concentrazione delle specie già analizzate nel precedente Piano di Caratterizzazione (evidenziate dai riquadri azzurri) e altri parametri di interesse nelle acque dei piezometri rispetto ai VS del D.Lgs. 152/2006 (linea rossa continua).

Dalle figure si nota come nei due campionamenti di marzo e aprile 2012 sia cambiato il quadro di distribuzione dei metalli in traccia. Questi risultati saranno discussi nel Capitolo 4.

3.4 Caratteristiche isotopiche delle acque

Nelle acque campionate nel marzo 2012 sono state eseguite analisi isotopiche di ossigeno, idrogeno e stronzio. In aggiunta, sono state misurate le caratteristiche isotopiche dell'acqua di mare nelle due stazioni ubicate in prossimità della cassa di colmata come discusso nel Capitolo 2. I risultati sono riportati nella Tabella 3.4-1.

Tabella 3.4-1 – Campionamento dinamico, marzo 2012: dati isotopici di O-H-Sr.

	$\delta^{18}\text{O}$	δD	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\delta^{87}\text{Sr}$
PZ 1	-4.99	-29.5	0.709659	0.682
PZ 11	-5.45	-32.4	0.708967	-0.293
PZ 13	-4.45	-26.2	0.709094	-0.114
PZ 20	-1.54	-9.6	0.709185	0.014
PZ 25	-5.30	-29.0	0.709092	-0.117
PZ 33	-4.20	-25.0	0.709140	-0.049
PZ 37	-5.47	-32.8	0.709118	-0.080
PZ 47	-5.37	-33.0	0.709125	-0.071
PZ 54	-2.44	-14.8	0.709156	-0.027
PZ 60	-4.42	-27.0	0.709144	-0.044
PZ 78	-4.42	-26.2	0.709137	-0.054
PZ 81	-4.75	-31.7	0.709152	-0.032
PZ 86	-5.94	-34.3	0.709161	-0.020
M 1	-3.79	-22.7	0.709176	0.001
M 2	0.81	7.1	0.709156	-0.027

Le composizioni isotopiche sono espresse tramite la notazione δ , dopo normalizzazione rispetto ad uno standard di riferimento tramite l'espressione generale:

$$\delta_{campiono} = \frac{R_{campiono} - R_{standard}}{R_{standard}} * 1000$$

dove R rappresenta un dato rapporto isotopico. Nel caso di ossigeno ed idrogeno si ha che $R = {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$ e $R = {}^2\text{H}/{}^1\text{H}$, rispettivamente, e lo standard è rappresentato da V-SMOW (Vienna standard mean oceanic water) definendo le notazioni $\delta^{18}\text{O}$ e δD . Nel caso dello stronzio $R = {}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$ e lo standard è rappresentato dalla composizione media dell'acqua di mare attuale (standard MSS, $R = 0.709175$), definendo il parametro $\delta^{87}\text{Sr}$. Ossigeno e idrogeno non variano le loro caratteristiche isotopiche a seguito dei processi di interazione acqua-sedimento, e la variabilità osservata riflette quindi fenomeni di mescolamento tra acque di diversa natura e/o processi di evaporazione. Queste sistematiche trovano quindi una applicazione specifica nel processo di interazione tra acque dolci e acqua di mare. Gli isotopi dello stronzio risentono sia dei processi di interazione acqua-sedimento che di fenomeni di mescolamento; in particolare sono traccianti della componente marina, in quanto l'acqua di mare è caratterizzata da una concentrazione elevata di stronzio (in media: 8100 $\mu\text{g}/\text{l}$) e da una composizione isotopica ben definita.

L'elaborazione dei dati isotopici sarà argomento del Capitolo 4; tuttavia, dalla analisi della Tabella 3.4-1 si nota come i valori di $\delta^{18}\text{O}$ varino da -1.54‰ a -5.37‰; il primo valore approssima al valore misurato dell'acqua di mare (0.81), mentre il termine più negativo è indice del contributo di acque di origine meteorica.

I valori di $\delta^{87}\text{Sr}$ variano tra +0.682 e -0.293, e mostrano il contributo allo Sr del soluto da parte di una sorgente relativamente radiogenica per quanto concerne il termine positivo, verosimilmente rappresentata da silicati, e non-radiogenica per quanto riguarda il termine negativo, rappresentata da carbonati. In aggiunta, la prevalenza dei campioni mostra valori prossimi a zero, suggerendo l'importanza della componente marina.

3.5 Caratteristiche chimiche del materiale in sospensione nelle acque dei piezometri

Nelle acque dei piezometri PZ33 e PZ47, durante i campionamenti in condizioni statiche a quote diverse (26 gennaio 2012), sono stati rinvenuti flocculi in sospensione macroscopicamente visibili. Nel contesto della definizione delle dinamiche che controllano la distribuzione degli analiti nel corpo idrico presente nella Cassa di Colmata, ed in relazione al “Protocollo per la definizione dei valori di fondo per le sostanze inorganiche nelle acque sotterranee” (ISPRA, 2009) e all’Allegato 2 al Titolo V del D.Lgs. 152/2006 è stata determinata la composizione chimica del materiale in sospensione. Questa è riportata nella Tabella 3.5-1.

Tabella 3.5-1. Caratterizzazione geochimica del materiale in sospensione (flocculi) nei piezometri PZ33 e PZ47

	Ca	Mg	Na	K	Al	As	B	Be	Cd	Co	Cr
	mg/kg										
PZ 33	62431	27473	55570	11473	498	17.9	180	<0.2	<0.2	5.9	4.6
PZ 47	67020	25593	50000	10476	8394	31.7	139	0.45	<0.2	8.4	27.1

	Cu	Fe	Hg	Li	Mn	Ni	P	Pb	Sc	Sn	V	Zn
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
PZ 33	11.4	172421	1.1	10.3	721	5.5	7005	5.1	<1	<1	7.8	38.6
PZ 47	64.9	72501	1.0	20.3	1609	36.4	1910	12.2	2.6	3.1	28.1	58.4

Dalla analisi si nota come il materiale in sospensione sia caratterizzato da concentrazioni elevate di ferro (rappresentativo di ossidi e idrossidi di Fe), alluminio (rappresentativo di idrossidi di Al ed in parte adsorbito su idrossidi di ferro), ed una serie di metalli e metalloidi tra cui arsenico. Questi dati introducono il ruolo fondamentale degli ossidi e idrossidi di ferro e del loro ciclo nel determinare la distribuzione tra acque e matrice solida di una serie di elementi in tracce contaminanti. A questi cicli sono indirettamente attribuibili le variazioni di concentrazione delle specie già osservate.

3.6 Monitoraggio in continuo della falda freatica in alcuni piezometri selezionati

Sulla base delle variazioni di temperatura, conducibilità e concentrazione di alcune specie osservate nei differenti piezometri e riportate in precedenza, sono state selezionate due stazioni per eseguire un monitoraggio in continuo (con registrazione dei dati ogni 30 minuti e in un intervallo di tempo fino ad un massimo di 15 giorni) di conducibilità elettrica, temperatura e livello piezometrico.

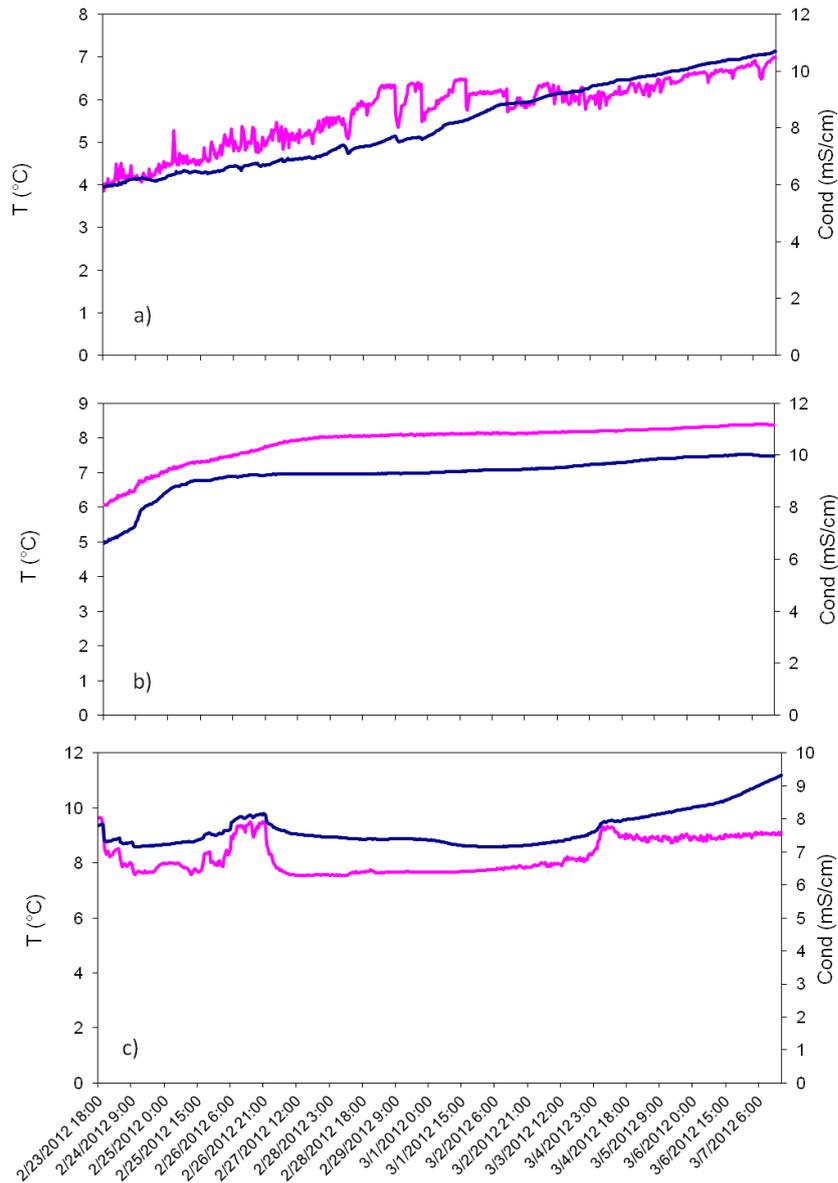


Figura 3.6-1 - Andamento della conducibilità elettrica (mS/cm, linea blu) e della temperatura (°C, linea rosa) nei piezometri PZ13 (a), PZ47 (b) e PZ81 (c) durante il monitoraggio in continuo effettuato tra la fine di febbraio e l'inizio di marzo 2012.

In particolare, in base ai dati preliminari, sono stati scelti il piezometro PZ13 ed il PZ47 che avevano evidenziato una sensibile stratificazione in termini di salinità nella colonna d'acqua ed il PZ81 posizionato nel settore sud della cassa, più vicino all'argine a mare. Il giorno 23 febbraio 2012 è iniziato il primo monitoraggio proseguito per 13 giorni e i cui risultati sono illustrati graficamente nelle Figure 3.6-1 e 3.6-2.

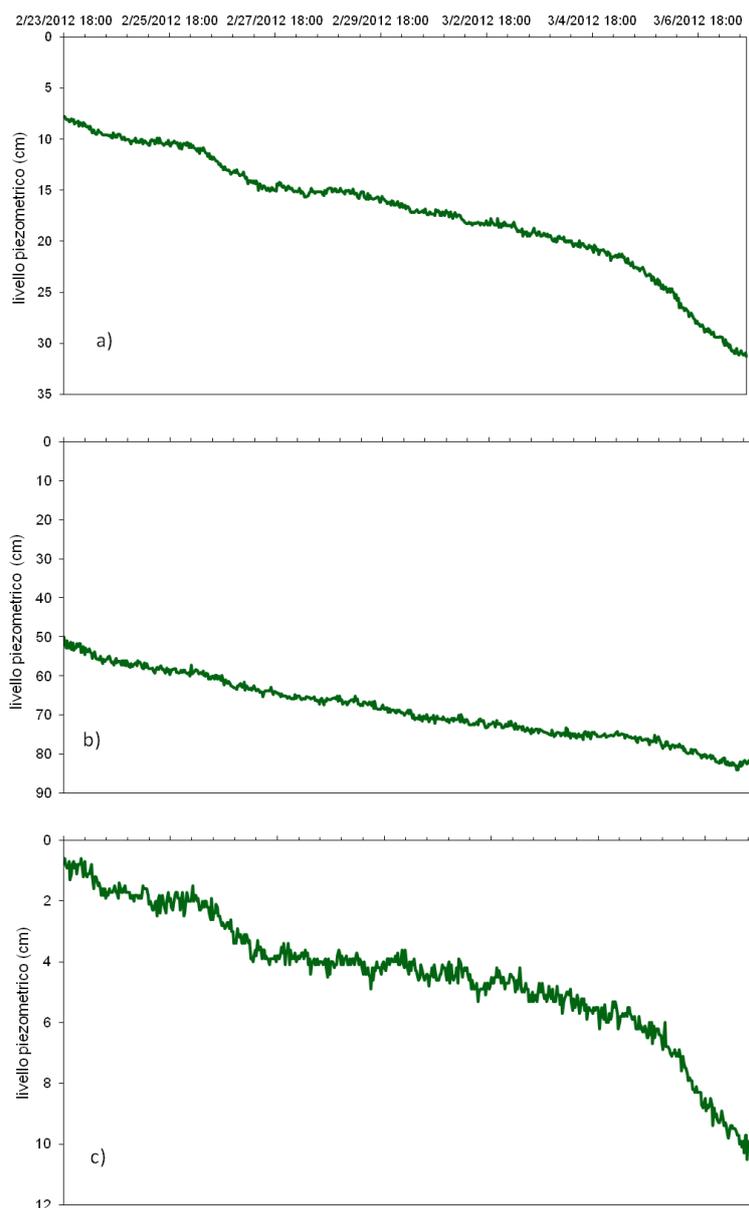


Figura 3.6-2 - Andamento del livello piezometrico (cm dal p.c.) nei piezometri PZ13 (a), PZ47 (b) e PZ81 (c) durante il monitoraggio in continuo effettuato tra la fine di febbraio e l'inizio di marzo 2012.

I piezometri PZ13 e PZ47 evidenziano un progressivo aumento della conducibilità elettrica e temperatura dell'acqua mentre il livello piezometrico si abbassa: nel primo caso di 20 cm, nel secondo di circa 30 cm. Il piezometro PZ81, viceversa, mostra valori di conducibilità e temperatura pressoché costanti durante tutto il monitoraggio, con un aumento solo negli ultimi giorni mentre il livello piezometrico tende ad abbassarsi progressivamente ma molto lentamente (solo 9 cm).

Il giorno 14 maggio 2012 è iniziato l'ultimo monitoraggio in continuo sui piezometri PZ13 e PZ81, che si è protratto per i 15 giorni successivi (Figura 3.6-3). Si è deciso di non monitorare il piezometro 47 che nel precedente monitoraggio aveva mostrato un andamento simile al PZ13 per i diversi parametri osservati.

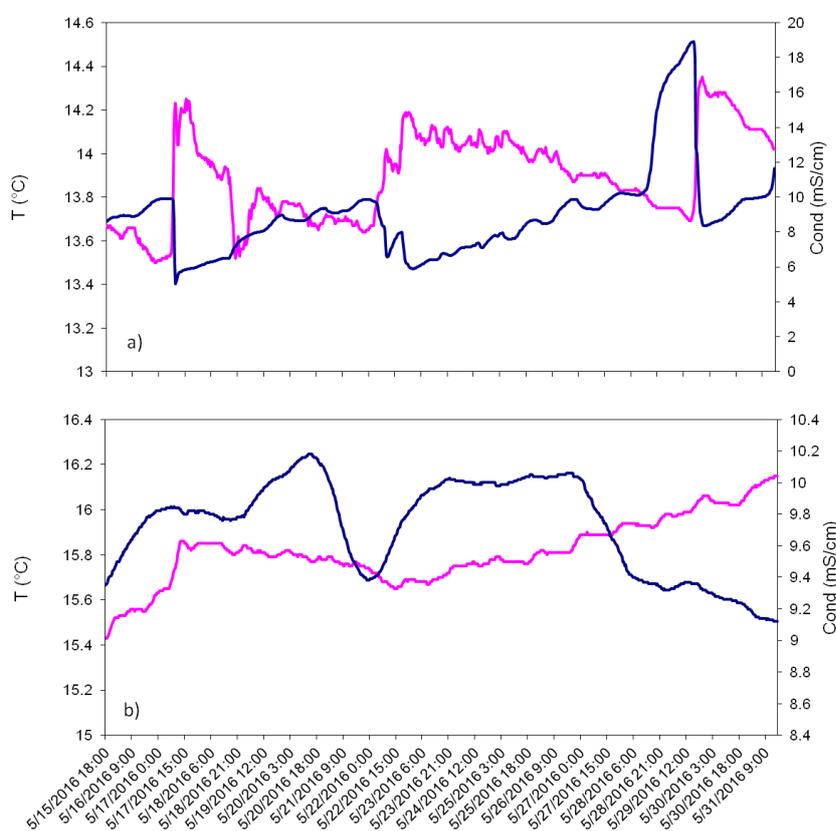


Figura 3.6-3 - Andamento della conducibilità elettrica (mS/cm, linea blu) e della temperatura (°C, linea rosa) nei piezometri PZ13 (a) e PZ81 (b) durante il monitoraggio in continuo effettuato nella seconda metà di maggio 2012.

Come si può notare dalle figure, gli aumenti di temperatura nel piezometro PZ13 sono accompagnati da una diminuzione della conducibilità elettrica e da un aumento del livello piezometrico (Figura 3.6-4). Questo farebbe supporre l'arrivo nel piezometro di un'acqua meno salina rispetto a quella residente, con cui poi andrebbe a miscelarsi.

Si nota che il piezometro PZ81 mostra oscillazioni relativamente modeste nei valori di conducibilità e del livello piezometrico; la temperatura si mantiene più o meno costante. Da notare che il livello piezometrico in questo monitoraggio si mantiene al di sopra del piano campagna.

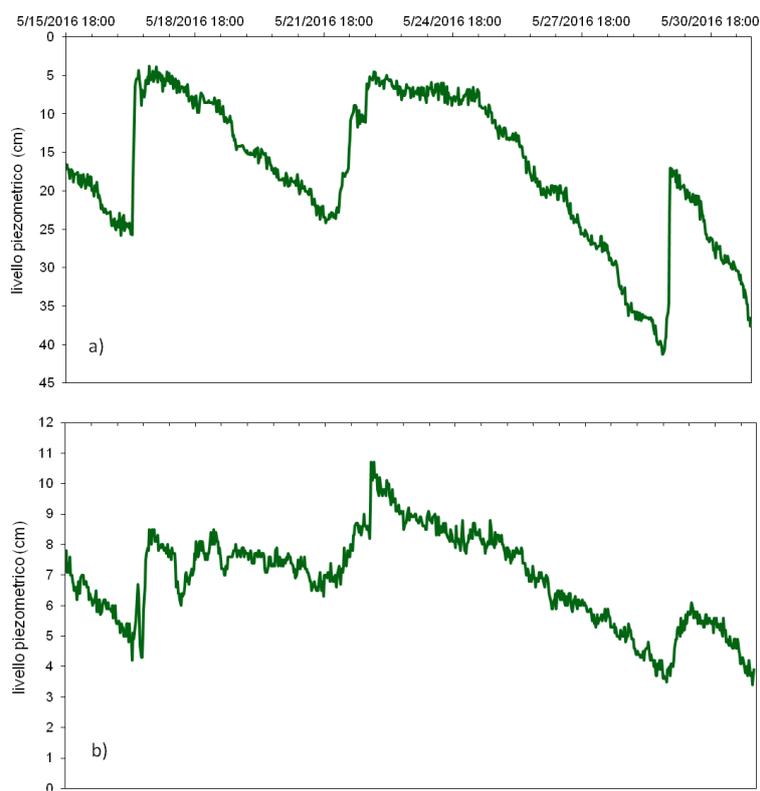


Figura 3.6-4 - Andamento del livello piezometrico (cm dal p.c.) nei piezometri PZ13 (a) e PZ81 (b) durante il monitoraggio in continuo effettuato nella seconda metà di maggio 2012.

Nel loro insieme, i risultati del monitoraggio in continuo indicano come porzioni diverse della Cassa di Colmata si differenzino in termini di variazioni di conducibilità elettrica, temperatura e livello piezometrico a scala temporale. I processi connessi comprendono mescolamenti tra acque a diversa salinità e temperatura, e variazioni delle condizioni di ossigenazione in funzione delle oscillazioni della tavola d'acqua. Le variazioni negli

equilibri tra le specie che ne derivano costituiscono la complessa dinamica interna alla Cassa di Colmata.

3.7 Gruppo dei composti organici

I risultati analitici per i composti organici sono riportati nelle Tabelle 3.7-1 e 3.7-2 per i campionamenti di marzo e aprile 2012, rispettivamente. In nessuno dei campioni analizzati vengono superati i VS del D.Lgs. 152/2006.

Tabella 3.7-1 – Campionamento in dinamico, marzo 2012: composti organici.

	PCB tot	triclorometano	1,2,3- tricloropropano	1,2- dibromoetano	benzo(a)pirene	benzo(g,h,i)pirene
	pg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
D. Lgs. 152/06	10000	0.15	0.001	0.001	0.01	0.01
PZ 1	<200	<0.03	<0.001	<0.001	<0.01	<0.01
PZ 11	<200	<0.03	<0.001	<0.001	<0.01	<0.01
PZ 13	<200	<0.03	<0.001	<0.001	<0.01	<0.01
PZ 20	<200	<0.03	<0.001	<0.001	<0.01	<0.01
PZ 25	<200	<0.03	<0.001	<0.001	<0.01	<0.01
PZ 33	<200	<0.03	<0.001	<0.001	<0.01	<0.01
PZ 37	<200	<0.03	<0.001	<0.001	<0.01	<0.01
PZ 47	<200	<0.03	<0.001	<0.001	<0.01	<0.01
PZ 54	<200	<0.03	<0.001	<0.001	<0.01	<0.01
PZ 60	<200	<0.03	<0.001	<0.001	<0.01	<0.01
PZ 78	<200	<0.03	<0.001	<0.001	<0.01	<0.01
PZ 81	<200	<0.03	<0.001	<0.001	<0.01	<0.01
PZ 86	<200	<0.03	<0.001	<0.001	<0.01	<0.01

Tabella 3.7-2 – Campionamento in dinamico, aprile 2012: composti organici.

	PCB tot	triclorometano	1,2,3- tricloropropano	1,2- dibromoetano	benzo(a)pirene	benzo(g,h,i)pirene
	pg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
D. Lgs. 152/06	10000	0.15	0.001	0.001	0.01	0.01
PZ 1	<200	<0.03	<0.001	<0.001	<0.01	<0.01
PZ 11	<200	<0.03	<0.001	<0.001	<0.01	<0.01
PZ 13	<200	<0.03	<0.001	<0.001	<0.01	<0.01
PZ 20	<200	<0.03	<0.001	<0.001	<0.01	<0.01
PZ 25	<200	<0.03	<0.001	<0.001	<0.01	<0.01
PZ 33	<200	<0.03	<0.001	<0.001	<0.01	<0.01
PZ 37	<200	<0.03	<0.001	<0.001	<0.01	<0.01
PZ 47	<200	<0.03	<0.001	<0.001	<0.01	<0.01
PZ 54	<200	<0.03	<0.001	<0.001	<0.01	<0.01
PZ 60	<200	<0.03	<0.001	<0.001	<0.01	<0.01
PZ 78	<200	<0.03	<0.001	<0.001	<0.01	<0.01
PZ 81	<200	<0.03	<0.001	<0.001	<0.01	<0.01
PZ 86	<200	<0.03	<0.001	<0.001	<0.01	<0.01

4. DISCUSSIONE DEI RISULTATI

4.1 - Premessa

Data la complessità dei processi attivi all'interno della Cassa di Colmata, si è ritenuto che maggiore fosse il numero di informazioni disponibili sulle caratteristiche delle acque sotterranee del sito, maggiore sarebbe stata la possibilità di quantificare i fenomeni idraulici in senso stretto ed i processi idrochimici in generale per i loro effetti sul ciclo di elementi nocivi e potenzialmente nocivi. Per tali motivi, in aggiunta agli analiti le cui concentrazioni di soglia sono regolate dal D.Lgs. 152/2006 è stato determinato il chimismo dei cationi ed anioni maggiori e di una serie di parametri chimico-fisici. Inoltre, date le specifiche caratteristiche di arricchimento in ferro che caratterizzano le acque sotterranee della Cassa di Colmata ed il ruolo che questo elemento ha nei cicli di una serie di metalli e metalloidi, sono stati analizzati i precipitati costituiti da aggregati di flocculi ove presenti nella colonna d'acqua.

L'elaborazione di questi risultati analitici, precedentemente riportati nel Capitolo 3, ha permesso di caratterizzare il corpo idrico presente all'interno della Cassa di Colmata e di definire l'origine delle specie eccedenti i valori di soglia imposte dal D.Lgs. 152/2006, rivedendoli a scala sito-specifica.

4.2 Facies idrochimiche, definizione della tipologia dell'acquifero e base dei processi

Il chimismo degli ioni maggiori è rappresentato graficamente in termini delle proporzioni relative di cationi ed anioni attraverso diagrammi, disposti in corrispondenza della ubicazione dei piezometri nella Cassa di Colmata come illustrato nelle Figure 4.2-1 e 4.2-2 per quanto riguarda i campionamenti di marzo e aprile 2012, rispettivamente.

Si può notare come l'intero corpo idrico sia caratterizzato da elevate concentrazioni relative di sodio-cloruro, con l'eccezione della stazione relativa al piezometro PZ86, posto al margine sud-occidentale della Cassa di Colmata (v. Figura 2.1-1), che mostra una componente dominante calcio-bicarbonatica. Si nota inoltre come le acque sotterranee localizzate nel settore nord-orientale della Cassa di Colmata mostrino il maggiore arricchimento in ione cloruro. Infine, le acque relative al piezometro PZ25, nella zona centrale della Cassa di Colmata (v. Figura 2.1-2), mostrano un particolare arricchimento in ioni calcio.

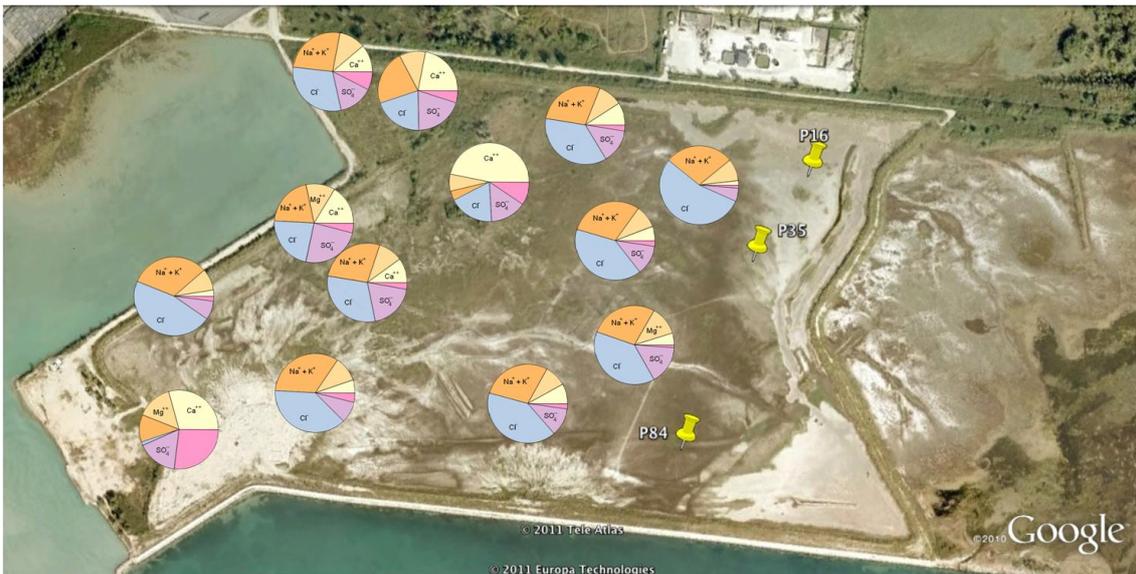


Figura 4.2-1 - Distribuzione degli ioni maggiori in corrispondenza dei piezometri nella Cassa di Colmata relativamente al mese di marzo 2012, dopo spurgo (vedi testo, Capitolo 3). Simboli: azzurro: Cl^- ; rosa: HCO_3^- ; giallo: Ca^{2+} ; viola: SO_4^{2-} ; arancio chiaro: Mg^{2+} ; arancio scuro: $Na^+ + K^+$.

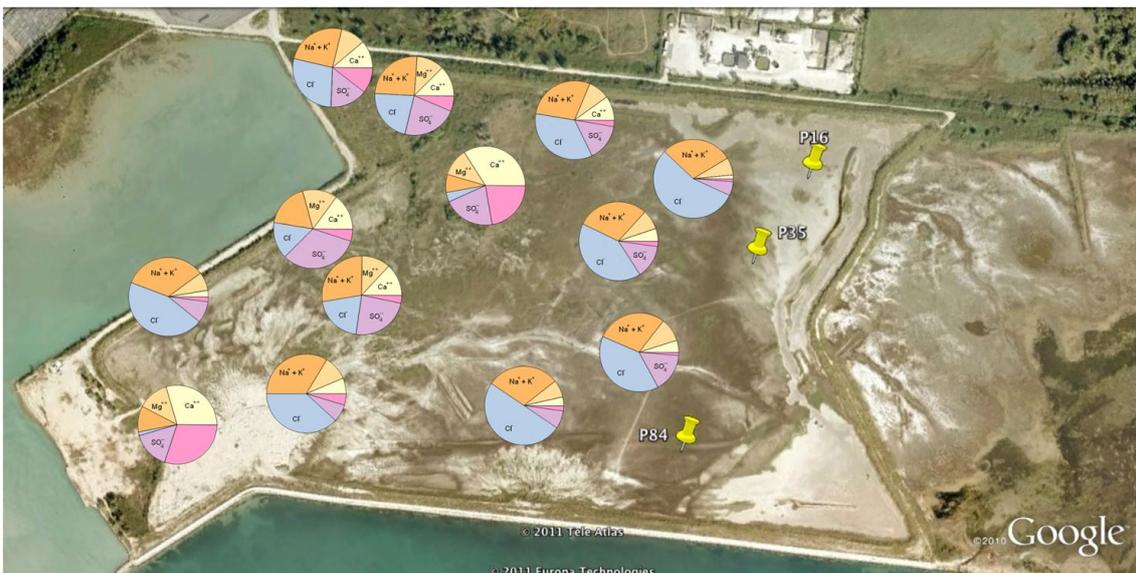


Figura 4.2-2 - Distribuzione degli ioni maggiori in corrispondenza dei piezometri nella Cassa di Colmata relativamente al mese di aprile 2012, dopo spurgo (vedi testo, Capitolo 3). Simbologia di colori come nella Figura 4.2-1

Si può notare come non ci siano significative differenze nei due campionamenti, a conferma della generale stabilità del corpo idrico in termini di concentrazioni dei principali ioni. Si nota, inoltre, una estesa salinizzazione che comprende l'intera area della Cassa di Colmata ad esclusione di aree limitate. Le caratteristiche di costanza nel

chimismo degli ioni maggiori e di salinizzazione estesa sono evidenziate dal confronto tra la quantità di solidi disciolti (TDS, in mg/kg), calcolata sulla base del chimismo, per i campionamenti di marzo e aprile, 2012 (Figura 4.2.3)

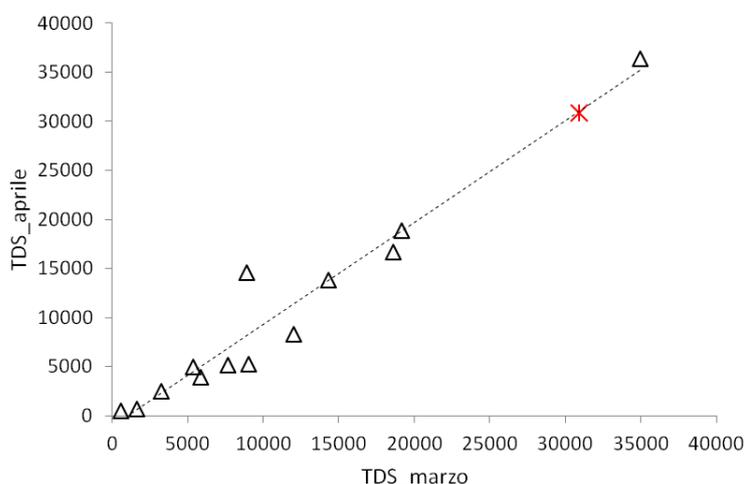


Figura 4.2-3 - Valori di TDS (mg/l) nelle acque campionate a marzo e aprile, 2012. Asterisco rosso: acqua di mare.

Dalla analisi della figura si nota come la regressione lineare, calcolata sulla base dei dati di TDS, intersechi la composizione dell'acqua di mare attuale, misurata per le specifiche esigenze di questo studio nel braccio di mare prospiciente la scogliera frangiflutti della Cassa di Colmata, settore meridionale (vedi Capitolo 2). Ciò suggerisce che la sorgente primaria del processo di salinizzazione sia l'acqua marina. Come vedremo, a questa sorgente sono attribuibili le elevate concentrazioni di alcuni analiti che eccedono i VS del D.Lgs. 152/2006.

Dalla analisi della Figura 4.2-3 si osserva, inoltre, che un campione di acqua, relativo alla stazione corrispondente al piezometro PZ20, estende la stessa correlazione a valori di TDS che eccedono l'acqua di mare. Questo sarà discusso nel seguito.

Le facies idrochimiche che caratterizzano il corpo idrico della Cassa di Colmata sono state definite attraverso il diagramma di Piper (Figura 4.2-4), che rappresenta graficamente le abbondanze molari di cationi ed anioni maggiori.

In aggiunta ai risultati analitici relativi alle acque campionate dopo spurgo nei mesi di marzo e aprile 2012, nella figura sono riportate anche le analisi relative al campionamento effettuato in statico nel mese di gennaio 2012, utili per la definizione del modello concettuale del sito. Si nota come la composizione chimica nei tre campionamenti rientri negli stessi campi di variabilità, come evidenziato in particolare dalla distribuzione dei punti nella porzione a diamante del diagramma di Piper.

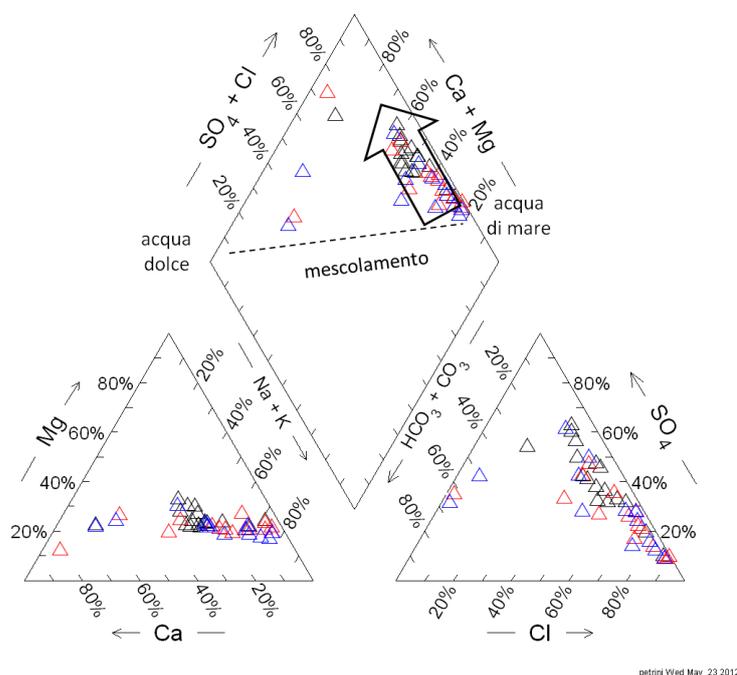


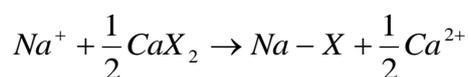
Figura 4.2-4 - Diagramma classificativo di Piper. Simboli: triangoli neri: campionamento in statico; triangoli rossi: campionamento dopo spurgo, marzo 2012; triangoli blu: campionamento dopo spurgo, aprile 2012

Dalla analisi della Figura 4.2-4 si possono trarre alcune considerazioni, illustrate graficamente nella figura stessa:

- la maggioranza dei campioni di acque appartiene alla facies solfato-clorurata-alcalina, secondariamente alla facies solfato-clorurata-alcalina terrosa, a conferma di quanto anticipato nel Capitolo 3;
- non si hanno evidenze di termini con composizione tipica di acque dolci;

- non si hanno evidenze di semplici mescolamenti conservativi tra un termine salino ed un termine non salino (che nella figura sarebbe rappresentato da una distribuzione lungo la linea a tratteggio). E' da notare tuttavia che, in questo tipo di rappresentazione, anche modesti apporti di acqua di mare (superiori al 5% circa) comportano la sovrapposizione grafica con il campo dell'acqua di mare stessa. Gli effetti di mescolamento tra acque dolci e saline saranno quindi specificatamente valutati nel Paragrafo 4.3 tramite parametri conservativi;
- la prevalenza dei campioni mostra una distribuzione interpretabile come dovuta a processi di scambio ionico tra acque marine e sedimento (indicato dalla freccia in Figura 4.2-4).

Nel caso degli ioni sodio e calcio, il processo è rappresentato da una reazione del tipo:



dove X rappresenta il sito di scambio nel sedimento, che trattiene ioni sodio e rilascia ioni calcio. L'evidenza di fenomeni di interazione tra acqua e matrice solida fornisce una base per la definizione delle sorgenti dei metalli e metalloidi nelle acque, argomento che sarà ripreso nel seguito, in particolare trattando dei dati isotopici relativi allo stronzio usato come tracciante del processo.

4.3 Salinizzazione: varietà di fenomeni e concentrazione di boro e solfato nelle acque

Come evidenziato in precedenza, l'analisi del chimismo degli ioni maggiori indica che il fenomeno di salinizzazione dei corpi idrici all'interno della Cassa di Colmata condiziona una serie di processi, tra cui gli scambi con le matrici solide, determinando effetti diretti sulla concentrazione di alcune specie in soluzione.

Il processo di mescolamento tra una componente di acqua di mare ed una componente di acque non saline può essere descritto attraverso traccianti chimici conservativi, per i quali gli scambi con il suolo e sedimento sono da considerarsi trascurabili. Le specie conservative specificatamente analizzate in questo studio sono lo ione cloruro, lo ione bromuro ed il valore di composizione isotopica dell'ossigeno, espresso come $\delta^{18}O$ (vedi

Capitolo 3). Correlando Cl^- vs. Br^- (Figura 4.3-1), si nota come i campioni definiscano una correlazione lineare, a partire dalla composizione dell'acqua di mare verso l'origine.

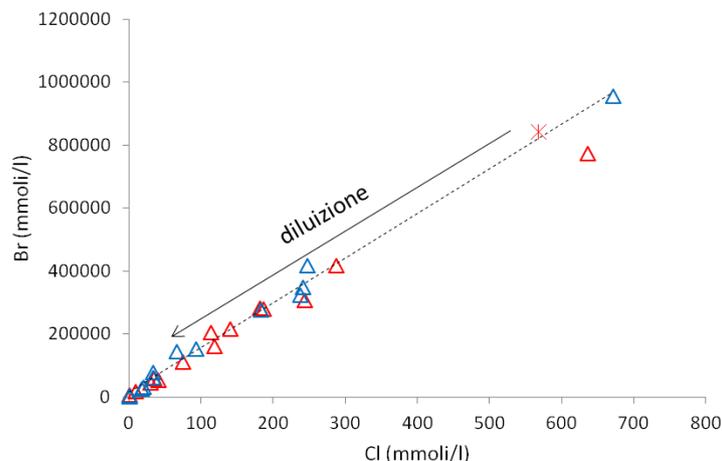


Figura 4.3-1 - Diagramma di correlazione tra le concentrazioni in ione cloruro e bromuro (mmoli/l). Triangoli rossi: campionamento dopo spurgo, marzo 2012; triangoli blu: campionamento dopo spurgo, aprile 2012.

Tale andamento descrive un processo di diluizione progressiva da parte di una componente rappresentata da acque a bassa salinità, la cui origine sarà discussa di seguito sulla base dei dati isotopici di ossigeno.

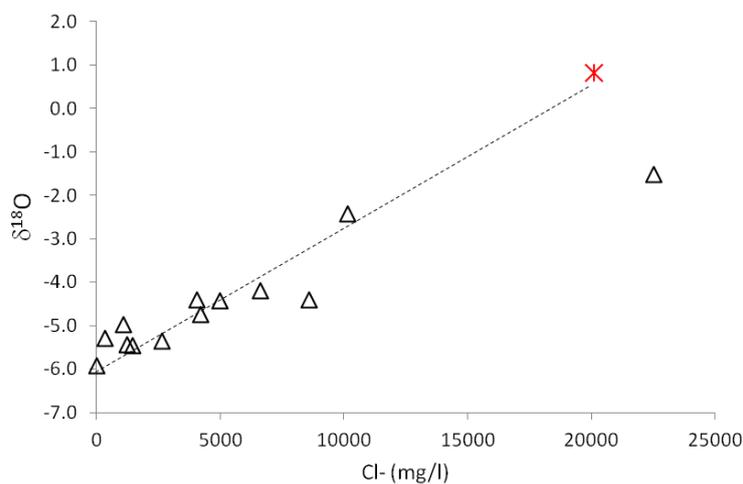


Figura 4.3-2 - Diagramma Cl^- vs. $\delta^{18}\text{O}$ limitatamente alla campionatura di marzo, 2012. Asterisco rosso: acqua di mare attuale.

In aggiunta ai risultati analitici relativi alle acque campionate dopo spurgo nei mesi di marzo e aprile 2012, nella figura sono riportate anche le analisi relative al campionamento effettuato in statico nel mese di gennaio 2012, utili per la definizione del modello concettuale del sito. Si nota come la composizione chimica nei tre campionamenti rientri negli stessi campi di variabilità, come evidenziato in particolare dalla distribuzione dei punti nella porzione a diamante del diagramma di Piper.

Dalla figura si osserva che il campione di acqua relativo al piezometro PZ20, caratterizzato da valori di TDS e concentrazioni di cloruro e bromuro superiori all'acqua di mare, si discosta in maniera evidente dalla distribuzione dei rimanenti campioni verso la componente marina.

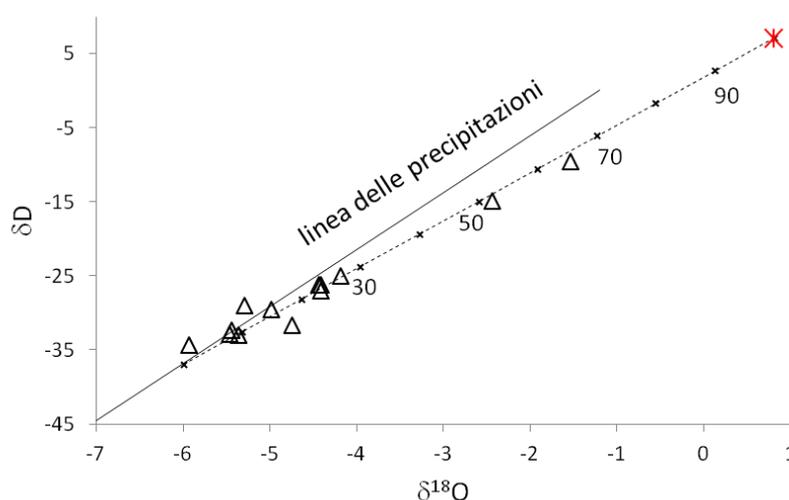


Figura 4.3-3 - Correlazione tra composizione isotopica dell'ossigeno e dell'idrogeno nelle acque, limitatamente al campionamento del marzo 2012. La linea a tratteggio rappresenta il mescolamento binario tra una componente di acqua di mare e le precipitazioni locali. E' indicata la frazione di acqua di mare (%). Asterisco rosso: acqua di mare attuale.

Dall'andamento dei rapporti isotopici di ossigeno e idrogeno nelle acque del campionamento di marzo 2012 (Figura 4.3-3) si nota come i campioni si distribuiscano sulla linea calcolata per il mescolamento binario tra una componente di acqua marina ed un termine non salino, compatibile con la media delle composizioni isotopiche delle precipitazioni locali per l'intero ciclo stagionale (-6.0 ± 0.4).

Si nota, inoltre, che il campione di acqua relativo al piezometro PZ20 non mostra alcuna deviazione rispetto al trend di mescolamento, a differenza di quanto osservato in precedenza sulla base della concentrazione di cloruro e bromuro. Questa osservazione apre un nuovo aspetto nello studio della salinizzazione del corpo idrico della Cassa di Colmata che prevede il ruolo della deposizione e lisciviazione di sali marini, con implicazioni sulla concentrazione di altri analiti.

All'interno del corpo idrico che caratterizza la Cassa di Colmata si configura quindi una dinamica che comprende il ruolo relativo di acque non saline e saline e processi di deposizione di sali.

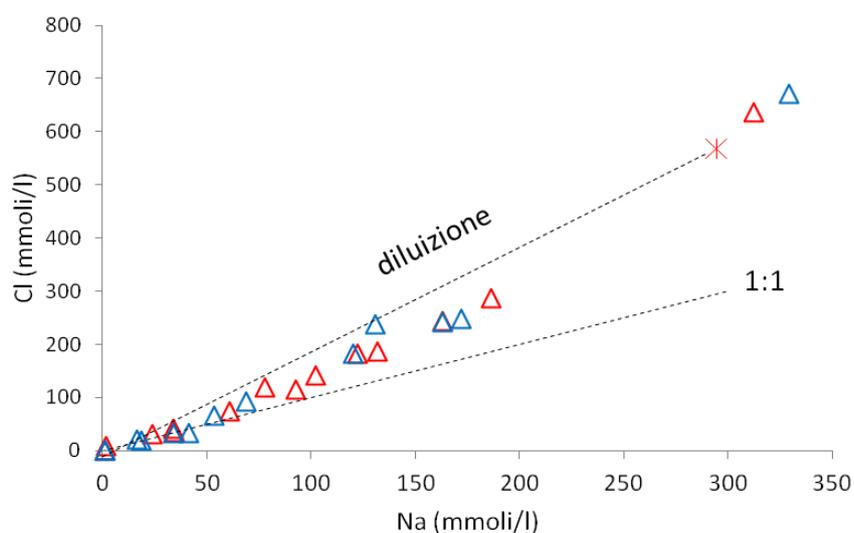


Figura 4.3-4 - Correlazione tra i contenuti di sodio e cloruro, in mmoli/l. Sono indicati gli andamenti associati a processi di diluizione e dissoluzione di salgemma ($Na:Cl=1:1$).

Dal diagramma di correlazione tra lo ione sodio e cloruro (Figura 4.3-4) si nota come i campioni di acque di entrambe le serie di campionamento abbiano una distribuzione lineare intermedia tra l'andamento associato ad un processo di diluizione di acqua di mare e il ruolo della dissoluzione di salgemma, rappresentato dalla correlazione a rapporto molare costante $Na/Cl=1$. Ciò conferma che i sali di deposizione marina hanno un ruolo nel processo di salinizzazione. Le stesse osservazioni di campagna all'interno della Cassa di Colmata evidenziano estesi effetti di deposizione di salgemma, e probabilmente gessi, come riportato nella Figura 4.3-5.

Queste osservazioni sono confermate dai calcoli di speciazione acquosa, che indicano condizioni di saturazione o prossime alla saturazione per gesso e salgemma, in particolare per le acque del piezometro PZ20, che hanno quindi le caratteristiche di acque residuali interessate da forte evaporazione. Il processo di evaporazione, probabilmente diffuso in vari settori della Cassa di Colmata, interesserebbe prevalentemente il corpo idrico nell'area nord-orientale. Inoltre, l'evaporazione giustifica le concentrazioni misurate nel campione PZ20 eccedenti i valori dell'acqua di mare per alcune delle specie, come evidenziato in precedenza.



Figura 4.3-5 - Evidenze di campagna di depositi ed incrostazioni di salgemma.

Gli scambi ionici tra acqua e matrice solida associati alla salinizzazione, introdotti nel Paragrafo 4.2 sulla base delle osservazioni relative al diagramma di Piper, possono essere quantificati per quanto riguarda calcio e sodio in termini di deviazioni rispetto ad un semplice mescolamento tra acqua dolce ed acqua di mare, considerando il cloruro esclusivamente di origine marina e con comportamento conservativo nel processo di mescolamento stesso. In questo modo la frazione di acqua di mare (f) è data dalla relazione:

$$f = m_{Cl} / 566$$

con m_{Cl} = moli di cloruro nel campione e 566 la concentrazione molare di Cl nell'acqua di mare. La variazione (in moli) della concentrazione di un certo elemento dovuta a reazioni di scambio con la matrice solida ($m_{reazione}$) che costituisce l'acquifero si ottiene dalla relazione:

$$m_{reazione} = m_{campione} - m_{mescolamento}$$

dove $m_{mescolamento}$ rappresenta il ruolo del semplice mescolamento, data dalla seguente relazione:

$$m_{mescolamento} = f * m_1 + ((1 - f) * m_2)$$

Con m_1 ed m_2 = concentrazione dell'elemento nella componente di acqua di mare e dolce, rispettivamente.

Applicando il metodo alle acque raccolte nei campionamenti di marzo e aprile 2012 si ottengono i risultati mostrati graficamente nella Figura 4.3-6.

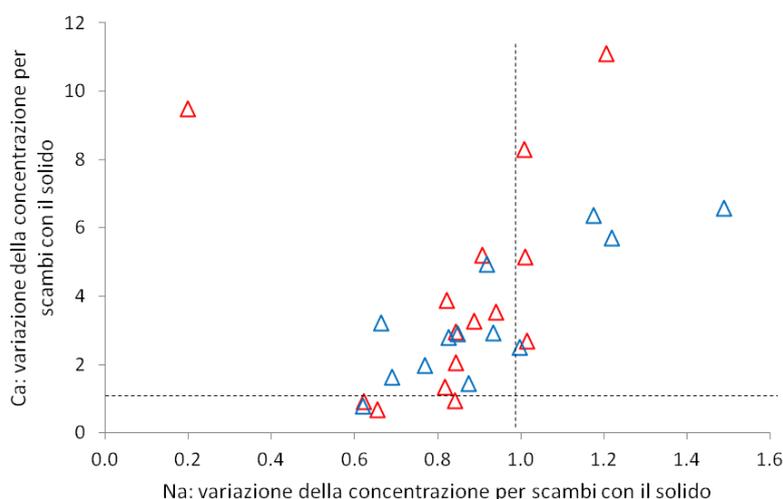


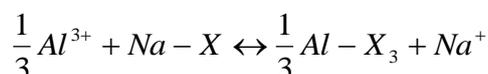
Figura 4.3-6 - Effetti degli scambi acqua-matrice solida per sodio e calcio. I campioni con valori del parametro >1 incrementano la concentrazione dell'elemento per scambi con il solido, rispetto alla variazione data dal solo mescolamento tra acqua di mare e acqua dolce.

Dalla figura si nota come, in gran parte dei campioni, la concentrazione di calcio aumenti per scambi con il solido rispetto al solo mescolamento tra acqua di mare e acqua dolce, in particolare il campione relativo ai piezometri PZ25 (isolato nella figura), PZ11 e PZ37. A causa di questo processo, alcuni campioni di acque acquistano sodio, anche se l'entità

dello scambio rispetto al calcio è inferiore di un ordine di grandezza. Si nota inoltre come l'andamento degli scambi vari per alcune delle stazioni di campionamento nelle due serie.

Questa osservazione ha delle implicazioni importanti sulle sorgenti di alcuni metalli nelle acque della Cassa di Colmata; in particolare il rilascio di ferro, costituente importante delle rocce carbonatiche presenti nel materiale di tombamento della cassa. Questo argomento verrà ripreso trattando dei dati isotopici dello stronzio.

Le variazioni nel contenuto di sodio associato ai fenomeni di salinizzazione hanno implicazioni anche sul ciclo dell'alluminio e sul suo rilascio dai siti di scambio alla fase acquosa. Configurando la relazione generale sui processi di scambio per sodio e alluminio si ha:



la legge di azione di massa implica:

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

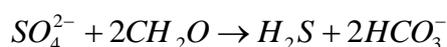
Ne deriva che a variazioni di sodio dovuti a salti di salinità corrisponderanno variazioni 1000 volte superiori nei contenuti di alluminio. Il rilascio di Al alla fase acquosa porta alla precipitazione di gibbsite $[Al(OH)_3]$, come vedremo. La questione dei contenuti di alluminio nelle acque della Cassa di Colmata in relazione al D.Lgs. 152/2006 sarà ripresa nel Paragrafo successivo; ma si evidenzia come sia associata alla salinizzazione.

L'insieme dei dati indica quindi che il fenomeno della salinizzazione ha un ruolo dominante nelle acque sotterranee presenti nella Cassa di Colmata; sia attraverso processi di mescolamento, che tramite ridissoluzione di sali di origine marina e fenomeni di evaporazione delle acque prima della loro infiltrazione nel suolo. Questi processi giustificano le concentrazioni di una serie di specie chimiche eccedenti i VS del D.Lgs. 152/2006 (boro e solfati), senza la necessità di invocare sorgenti antropiche di inquinamento.

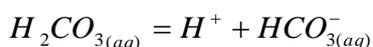
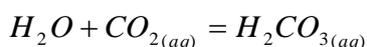
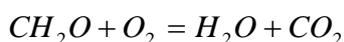
4.4 Condizioni di ossido-riduzione, speciazione e ruolo della materia organica

Le caratteristiche ossido-riduttive dei corpi idrici rivestono un ruolo importante nel ciclo di elementi caratterizzati da più stati di ossidazione, quali zolfo, ferro, manganese, arsenico e cromo.

Nel caso delle acque sotterranee nella Cassa di Colmata, si è visto che la componente di origine marina abbia un ruolo dominante nel determinare le caratteristiche del soluto per una serie di elementi. In particolare, l'acqua di mare ha un elevato contenuto in solfato che può ridursi in presenza di materia organica (genericamente indicata con CH_2O nel seguito) con produzione di idrogeno solforato (H_2S) secondo la reazione:



e produzione di ione bicarbonato. La presenza di idrogeno solforato è stata riscontrata nelle acque campionate da alcuni dei piezometri (PZ86, PZ54, PZ11, PZ32 e, in misura minore, PZ37, PZ60, PZ81 nel primo campionamento di marzo 2012, ad esempio), dal tipico odore. Ciò suggerisce che alcune porzioni dell'acquifero hanno condizioni anossiche o prossime all'anossia, con attività microbica legata a batteri solfato-riduttori. Il ruolo importante della materia organica è indicato anche dalle concentrazioni misurate di ione bicarbonato, nell'intervallo 274-1135 mg/l e 276-1020 mg/l nei campionamenti di marzo e aprile 2012, rispettivamente. I valori più elevati di concentrazione sono giustificabili solo attraverso processi di degrado (ossidazione) e respirazione della materia organica con produzione di CO_2 gassoso, trasferimento alla fase acquosa, produzione di acido carbonico e dissociazione a formare ione bicarbonato. Sinteticamente:

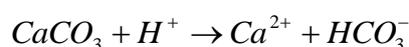


anche attraverso il ruolo combinato della calcite:



secondo le proprie costanti di equilibrio e con tamponamento del pH da parte della frazione carbonatica del sedimento.

I valori di fugacità della anidride carbonica (PCO_2 , atm) calcolati sulla base degli equilibri nel sistema dei carbonati variano tra $10^{-1.30} - 10^{-1.91}$ e $10^{-1.31} - 10^{-1.85}$ nelle acque campionate a marzo e aprile 2012, rispettivamente, a conferma che gli originari contributi al bilancio idrologico della Cassa di Colmata da parte di acqua di mare e delle precipitazioni meteoriche in equilibrio con l'atmosfera ($PCO_2=10^{-3.5}$ atm) hanno subito modificazioni per apporti di CO_2 durante lo stazionamento nel corpo idrico, variabili nei diversi settori della Cassa stessa. L'aumento di CO_2 in fase acquosa ha come conseguenza un aumento della acidità delle acque. I valori di pH misurati, relativamente costanti, indicano l'effetto tampone verso condizioni di neutralità da parte dei carbonati presenti nel sedimento di tombamento della Cassa di Colmata:



rappresentando un ulteriore processo di dissoluzione per le litologie calcaree e rilascio di altre specie, in particolare ferro, alle acque.

Le caratteristiche ossido-riduttive e di pH che caratterizzano il corpo idrico della Cassa di Colmata, in aggiunta alle caratteristiche di chimismo viste in precedenza, hanno effetti sulla stabilità delle specie di elementi di interesse. Ciò è descrivibile attraverso diagrammi Eh-pH.

Per quanto riguarda in particolare gli elementi i cui VS sono regolati dal D.Lgs. 152/2006, il diagramma Eh-pH relativamente ai solfati, ottenuto sulla base delle attività medie delle specie in fase acquosa calcolate alla temperatura media di 10 °C, e è riportato nella Figura 4.4-1.

Dalla figura si nota come il solfato sia presente sia sotto forma di ione disciolto che come specie all'interno di composti solidi di $KFe^{3+}_3(SO_4)(OH)_6$ (minerale jarosite), indicando, per questa fase, condizioni di sovra-saturazione delle acque in alcuni dei campioni analizzati.

Il dettaglio dei calcoli di speciazione indica che le condizioni di saturazione in jarosite caratterizzano in particolare le acque dei piezometri PZ13, PZ33, PZ47, PZ81. Questa osservazione ha delle implicazioni importanti sul ciclo del ferro, componente del minerale, suggerendo la presenza di precipitati in dipendenza dalle condizioni di ossido-riduzione e variazioni del contenuto in solfato. L'argomento sarà sviluppato nel seguito della Discussione, nel contesto della valutazione delle concentrazioni misurate oltre i VS.

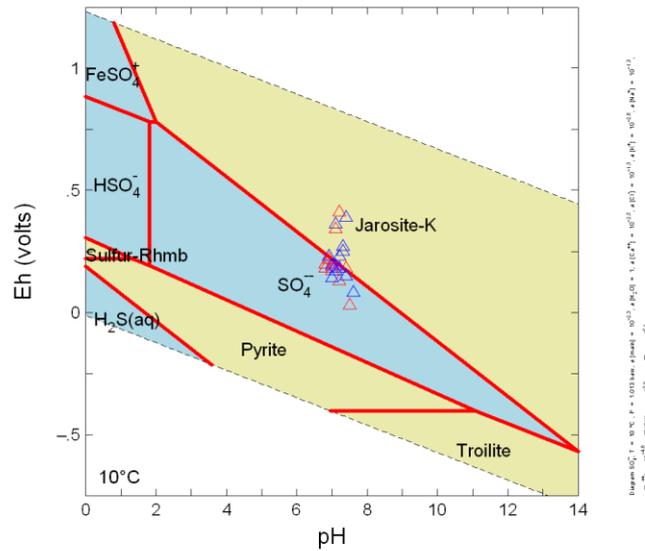


Figura 4.4-1 - Diagramma Eh-pH per il solfato, configurato sulla base del chimismo medio delle acque della Cassa di Colmata. Simboli: triangoli rossi: campionamento di marzo 2012; triangoli blu: campionamento di aprile 2012, e: azzurro: campo di stabilità delle fasi in soluzione; giallo: campo di stabilità di solidi.

In analogia con quanto indicato in precedenza, ed in relazione al diagramma Eh-pH per le specie del ferro (Figura 4.4-2), si osserva come questo elemento sia prevalentemente presente sotto forma di ossidi (e idrossidi) in associazione al particolato in sospensione e non in soluzione nella forma bivalente, solubile.

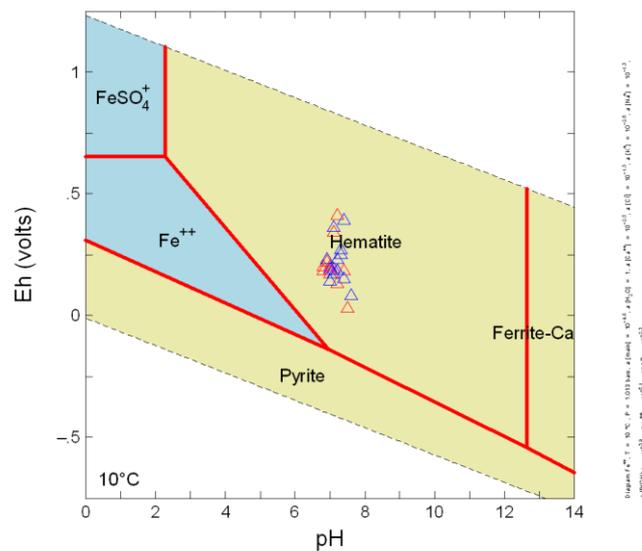


Figura 4.4-2 - Diagramma Eh-pH per il ferro. Note come in Figura 4.4-1.

Le dimensioni delle particelle, a livello di colloidi, sono tali da poter attraversare il diametro di 0.45 μm dei pori dei filtri utilizzati durante il campionamento.

In particolare, i calcoli di speciazione indicano una molalità per il Fe^{2+} effettivamente in soluzione bassa e variabile tra 10^{-4} e 10^{-10} , a favore quindi di altre forme quali precipitati e composti con solfato e cloruro.

Relativamente all'arsenico, dal diagramma Eh-pH (Figura 4.4-3) si osserva come la specie dominante sia costituita da arseniati, nei quali arsenico è nella forma As^{5+} . In particolare, i campioni si distribuiscono in prossimità delle condizioni di equilibrio per la reazione di dissociazione:



in accordo con le condizioni di pH. Come vedremo con maggiore dettaglio più avanti, le specie dell'arsenico in soluzione hanno la tendenza ad essere adsorbite sulla superficie di idrossidi di ferro (ad esempio goethite, condividendo gli ossigeni con il Fe^{3+} ottaedrico nella struttura del minerale). All'aumentare del pH la tendenza all'adsorbimento decresce; di conseguenza la concentrazione di arsenico nelle acque della Cassa di Colmata varierà in dipendenza dal ciclo del ferro e dalle condizioni di pH, che dipendono a loro volta dalla quantità di CO_2 disciolto e dal ruolo dei carbonati come specie tampone. Con questa sintesi si intende sottolineare l'interdipendenza dei processi attivi nella Cassa di Colmata nel determinare la concentrazione dei contaminanti.

Nel diagramma Eh-pH per il manganese (Figura 4.4-4) si nota come questo elemento sia presente prevalentemente come specie disciolta Mn^{2+} , a differenza di quanto osservato per il ferro. L'analisi di dettaglio della speciazione in fase acquosa del manganese mostra la presenza, sempre come specie disciolte, di composti con il solfato (MnSO_4), bicarbonato (MnHCO_3^+) e cloruro (MnCl^+), anche se in concentrazioni minori. La mancanza di evidenze di formazione di colloidi da parte del manganese ha implicazioni sulla distribuzione di altri elementi le cui soglie di concentrazione sono regolate dal D.Lgs. 152/2006, in particolare per quanto riguarda il nichel, per le sue caratteristiche di forte affinità con ossidi di manganese tramite fenomeni di adsorbimento.

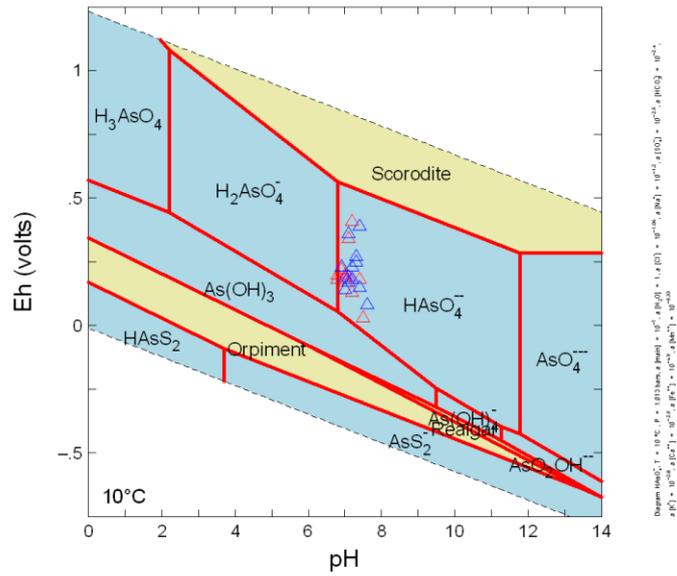


Figura 4.4-3 - Diagramma Eh-pH per l'arsenico. Note come in Figura 4.4-1.

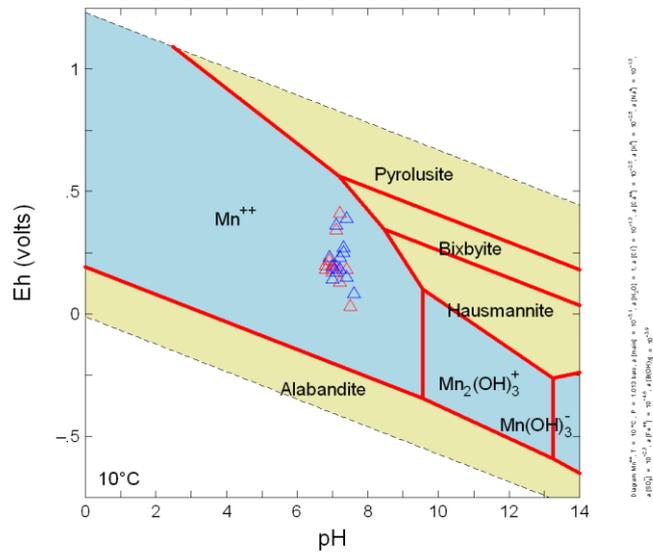


Figura 4.4-4 - Diagramma Eh-pH per il manganese. Note come in Figura 4.4-1.

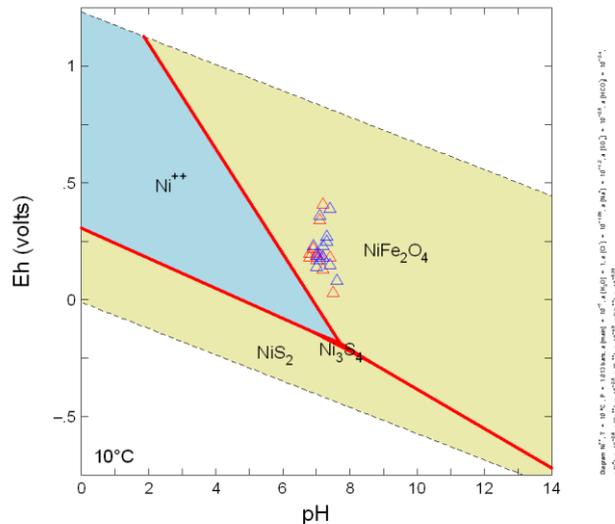


Figura 4.4-7 - Diagramma Eh-pH per il nichel. Note come in Figura 4.4-1.

4.5 Le dinamiche del corpo idrico della Cassa di Colmata, il ferro ed il ciclo degli elementi potenzialmente nocivi

L'analisi dei dati elaborati nei paragrafi precedenti della Discussione ha evidenziato come all'interno del corpo idrico che caratterizza la Cassa di Colmata siano attivi una serie di processi, che coinvolgono apporti di acque a diversa salinità, interazioni tra la fase acquosa e la matrice solida, reazioni di precipitazione-dissoluzione di fasi minerali e fenomeni di rimineralizzazione della materia organica mediati dalla attività batterica. E' da sottolineare che questo quadro non si discosta dai complessi equilibri che caratterizzano gli acquiferi costieri in assenza di pressione antropica.

I log di conducibilità elettrica effettuati nel mese di gennaio 2012 nei diversi piezometri, riportati nel Capitolo 3, registrano la naturale tendenza al raggiungimento delle condizioni di equilibrio in termini di salinità nelle varie porzioni del corpo idrico dal momento dell'ultima perturbazione associata al campionamento effettuato nel corso del 2009 in relazione al Piano di Caratterizzazione, integrata sui diversi cicli stagionali. Questi dati si correlano con i risultati analitici di chimismo delle acque campionate a quota nei diversi orizzonti (gennaio 2012), prima delle procedure di spurgo antecedenti il primo campionamento dinamico del marzo 2012.

I log di conducibilità elettrica del gennaio 2012 mostrano un generale incremento della salinità con la profondità; in aggiunta, nel caso dei piezometri PZ13, 47, 78, 81 si

osservano complesse stratificazioni nella colonna d'acqua, con interfacce ben definite tra volumi a diversa salinità.

Queste variazioni di salinità hanno effetti importanti sul ciclo del ferro. I dati di speciazione rappresentati in termini di pH ed Eh hanno evidenziato infatti come il ferro si trovi in queste acque prevalentemente sotto forma di colloidali. Le particelle colloidali hanno una superficie elettricamente carica (a causa di difetti reticolari, cariche non saturate, ioni adsorbiti) che è compensata nella fase acquosa adiacente la particella stessa da una distribuzione di cariche (definita strato doppio diffuso) tale per cui la somma delle cariche dello strato doppio diffuso e della superficie della particella è zero, ed il sistema è elettricamente neutro. La presenza di uno strato diffuso di cariche genera effetti repulsivi tra le particelle, che rimangono quindi come entità discrete nella soluzione. L'estensione dello strato doppio diffuso a partire dalla superficie della particella può essere calcolata, ma questo esula dagli scopi del presente studio. E' tuttavia da notare che l'aumento della forza ionica della soluzione, ovvero l'aumento di salinità, riduce l'estensione dello strato doppio diffuso con una relazione del tipo:

$$k^{-1} = 3.09/\sqrt{I}$$

dove k rappresenta lo spessore dello strato diffuso (in Angstrom) ed I la forza ionica della soluzione.

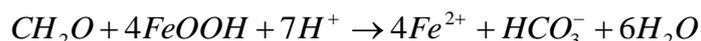
L'aumento di salinità comporta quindi una contrazione dello strato diffuso di cariche e permette ai colloidali di avvicinarsi fino a creare flocculi, che precipitano.



Figura 4.5-1 - Flocculazione di ossidi-idrossidi di ferro nel bailer, in corrispondenza del livello salino del PZ33.

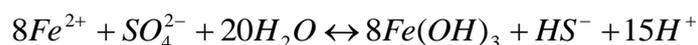
Questi effetti sono macroscopicamente visibili nelle acque della Cassa di Colmata attraverso i campionamenti a diverse quote: nel caso in cui il campionatore raggiunga il livello salino, si incontrano orizzonti diffusi di flocculi di idrossidi ferro ed altri composti così come visualizzato in Figura 4.5-1 relativamente al piezometro PZ33.

Gli idrossidi di ferro che si formano (schematicamente $FeOOH$) possono dissolversi per processi di riduzione mediati dalla materia organica, che abbiamo visto ha un ruolo importante negli equilibri in fase acquosa nella Cassa di Colmata, con reazioni del tipo



e rilascio di ioni Fe alle acque.

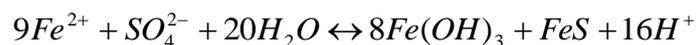
Il destino del Fe^{2+} in fase acquosa è controllato anche dal processo di riduzione dei solfati, precedentemente evidenziato, per il quale alla riduzione del solfato corrisponde l'ossidazione del ferro e nuova precipitazione di idrossidi:



con la reazione che procede verso reagenti o prodotti in funzione delle condizioni al contorno. Nelle porzioni della Cassa di Colmata favorevoli alla riduzione del solfato sono comuni le condizioni di equilibrio con solfuri



e combinando le due reazioni:



I processi di flocculazione-ridissoluzione (controllati da salinità, variazione delle condizioni ossido-riduttive, ruolo della materia organica), il ruolo della riduzione del solfato e la formazione di solfuri generano un complesso ciclo del ferro per fenomeni interni alla Cassa di Colmata stessa. Queste considerazioni sono rafforzate dai risultati di un esame speditivo eseguito dal punto di vista microbiologico che ha messo in evidenza la presenza, in associazione ai flocculi, di batteri filamentosi quasi certamente Fe precipitanti (es. *Gallionella ferruginosa*) e di possibili solfato-riduttori. Questo quadro giustifica l'estrema variabilità in termini di concentrazione di ferro nei campionamenti di marzo e aprile 2012, come evidenziato nel Capitolo 3: osservando le variazioni dei log di conducibilità elettrica negli stessi piezometri precedentemente al primo spurgo e campionamento (marzo 2012) e immediatamente prima del secondo spurgo e

campionamento (aprile 2012) (Figura 4.5-2), si osserva come le condizioni del profilo indisturbato originario non si siano ripristinate completamente, con le implicazioni appena descritte sul ciclo e concentrazione di ferro.

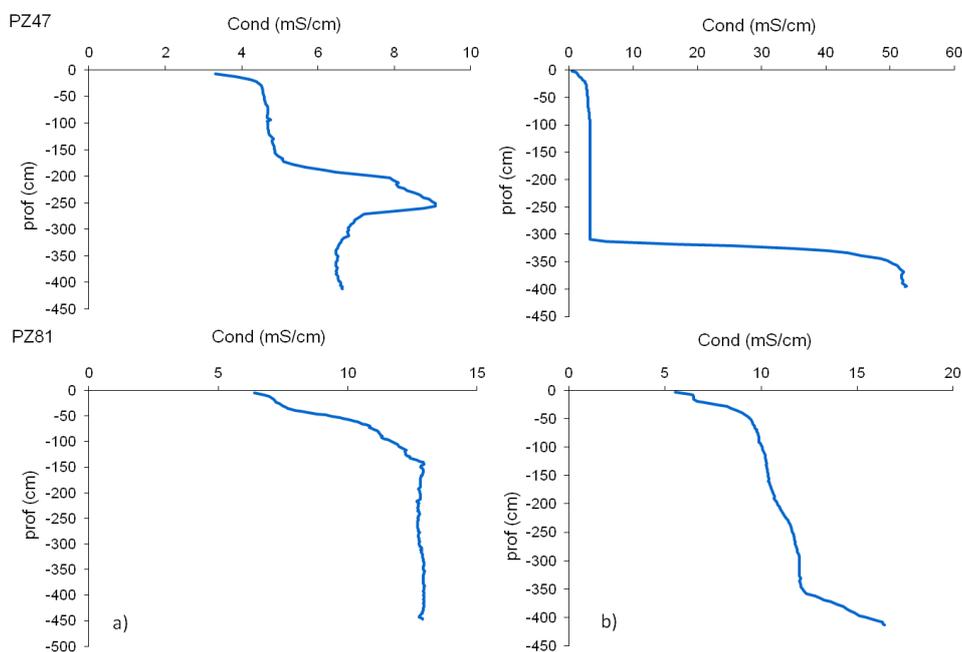


Figura 4.5-2 - Log CTD per i piezometri PZ47 e PZ81 in condizioni indisturbate (a) e dopo il primo spurgo precedente al campionamento di aprile 2012 (b).

La Figura 4.5-2 evidenzia inoltre come la porzione inferiore del corpo idrico sia più salinizzata, con valori di conducibilità elettrica tipici di acqua di mare (50 mS/cm). Ciò è visibile particolarmente dalla evoluzione del profilo del piezometro PZ47.

Le analisi relative ai campionamenti effettuati in statico a quote diverse mostrano gli effetti delle variazioni di salinità lungo i profili dei piezometri relativamente alla concentrazione di ferro, come illustrato nella Figura 4.5-3 nella quale si nota come l'aumento di salinità (espresso come per cento della componente di acqua di mare, calcolata come descritto in precedenza) con la profondità porti ad un aumento della concentrazione di ferro, anche se con gradienti diversi nei diversi piezometri. In questo contesto, il confronto con i VS del D.Lgs. 152/2006 per quanto riguarda il Fe richiede una specifica valutazione di sito in funzione della formazione di precipitati con la salinizzazione.

Il ciclo del ferro attraverso la formazione di colloidali e flocculi di ossidi e idrossidi e la loro dissoluzione, regola la distribuzione di una serie di altri elementi i cui VS sono riportati nel D.Lgs. 152/2006.

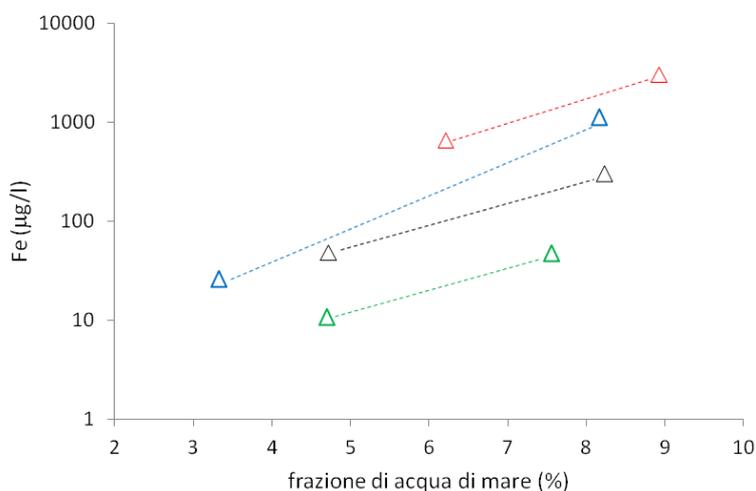


Figura 4.5-3 - Andamento della concentrazione di ferro al variare della componente salina (espressa come frazione di acqua di mare) a diverse quote nello stesso piezometro. Simboli: rosso: PZ11; nero: PZ13; blu: PZ47; verde: PZ54.

Infatti, la superficie delle particelle di ferro per le sue proprietà di distribuzione delle cariche ha la proprietà di adsorbire altri metalli e metalloidi presenti in soluzione. E' al di fuori degli scopi del presente studio entrare nel merito dei processi di adsorbimento, tuttavia se ne ricorda la dipendenza dal pH e la forte tendenza all'adsorbimento delle specie dell'arsenico.

L'analisi del chimismo dei flocculi mette in evidenza il ruolo di questi composti sul ferro e altri analiti (Figura 4.5-4). In aggiunta alla presenza di arsenico, nichel, manganese e zinco, dalla figura si nota come i flocculi contengano elevate quantità di alluminio, potassio, magnesio, calcio, sodio e fosforo evidenziando come il loro ciclo di formazione-dissoluzione influenzi il chimismo di queste specie nelle acque sotterranee della Cassa di Colmata. Si osserva, inoltre, che la composizione dei flocculi è simile nei due piezometri studiati, indicando che le loro caratteristiche e gli effetti connessi sulle acque possano essere generalizzati. La presenza di alluminio è attribuibile alla formazione di soluzioni solide di questo elemento negli idrossidi di ferro, e alla presenza di co-precipitati di gibbsite.

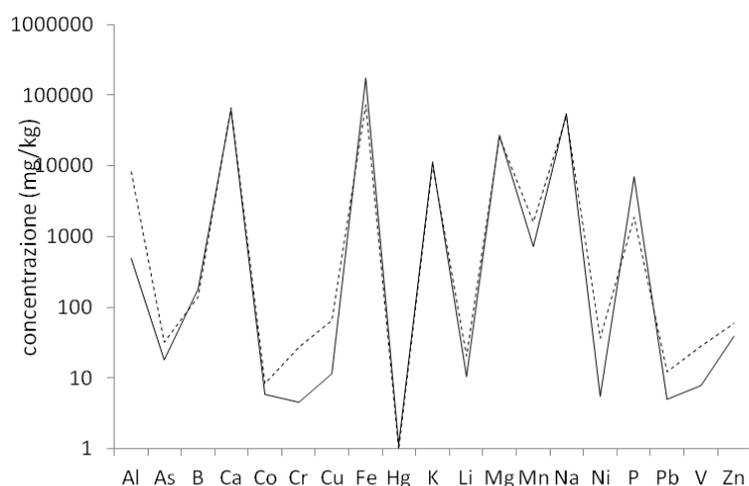


Figura 4.5-4 - Rappresentazione della composizione chimica dei flocculi. Simboli: tratteggio: PZ47; continua: PZ33.

Il processo di adsorbimento di metalli pesanti sulla superficie delle particelle, ad esempio idrossidi di ferro, differisce concettualmente dai fenomeni di scambio ionico visti in precedenza. Nell'adsorbimento, infatti, la matrice colloidale non trattiene e rilascia alla fase acquosa una uguale proporzione di specie. Dato il chimismo delle acque della Cassa di Colmata, è possibile modellizzare le proporzioni di metalli adsorbiti da parte di idrossidi di ferro. Questo dato, in aggiunta alle effettive caratteristiche chimiche dei flocculi discusse in precedenza, fornisce un possibile quadro evolutivo in termini di distribuzione di metalli e metalloidi i cui VS sono determinati dal D.Lgs. 152/2006 tra fase acquosa e solido.

Il calcolo indica che la quantità di idrossidi di Fe presente nei flocculi (ottenuta sulla base del contenuto in ferro ed espressa come FeOOH, goethite) può adsorbire oltre 300 mg/kg di arsenico. I valori effettivamente misurati di arsenico nei flocculi variano da 18 a 32 mg/kg, indicando che la capacità di rimozione di arsenico dalla fase acquosa da parte dei flocculi stessi è di un ordine di grandezza superiore. La variazione della abbondanza di flocculi induce, quindi, una ampia variabilità nella concentrazione di arsenico nelle acque, sia a scala temporale che spaziale nelle varie porzioni della Cassa di Colmata. Come effettivamente osservato.

Si può, quindi, concludere che l'arsenico è presente all'interno della Cassa di Colmata (della sua origine sarà discusso successivamente), ma che la presenza di forme ossidate

di ferro e altri composti ne abbatta le concentrazioni nella fase acquosa o ne provoca il rilascio.

Gli idrossidi di ferro hanno capacità adsorbenti per una serie di altri elementi, oltre arsenico. In generale, considerando ad esempio il chimismo del piezometro PZ81, risulta che la frazione adsorbita e non effettivamente in soluzione è: As, 100%; B, 35%; Ca, 66%; Ni, 99%.

Questi dati sottolineano come il ciclo del ferro abbia un ruolo dominante nel determinare i valori di concentrazione nelle acque per vari elementi.

Per le complesse dinamiche che ne condizionano il ciclo, le concentrazioni di ferro nel corpo idrico che caratterizza la Cassa di Colmata evolvono nel tempo. Ciò è evidente dal confronto tra le concentrazioni di Fe misurate nei campioni di marzo e aprile 2012, rispettivamente, riportate nella Figura 4.5-5.

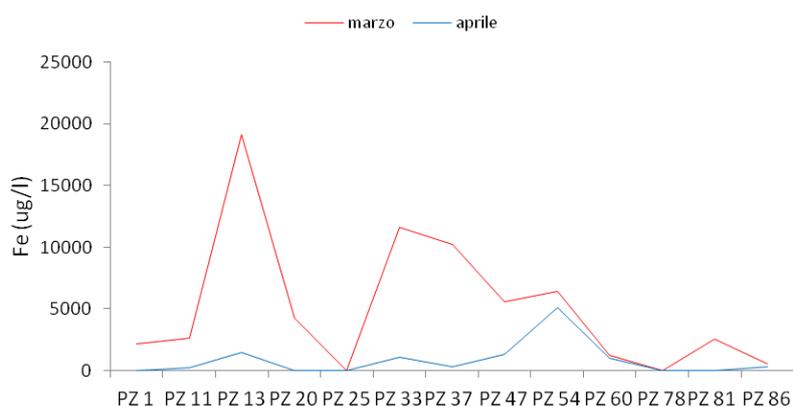


Figura 4.5-5 - Concentrazione di ferro nei campionamenti di marzo e aprile 2012, a confronto.

4.6 Monitoraggio dei livelli piezometrici e della conducibilità elettrica a confronto con l'escursione mareale

Allo scopo di investigare i possibili effetti della marea sulle dinamiche del corpo idrico all'interno della Cassa di Colmata e sui processi coinvolti nel ciclo degli elementi analizzati, è stato eseguito un confronto fra le informazioni ottenute dalle registrazioni in continuo delle oscillazioni del livello piezometrico, accoppiate alle variazioni della conducibilità elettrica ed all'oscillazione della marea. Si sono, inoltre, tenuti in considerazione anche gli eventuali apporti di acqua dolce provenienti dalle precipitazioni,

i cui valori giornalieri sono stati registrati dall'OSMER FVG nel sito più vicino alla Cassa, quello di Monfalcone. In particolare, il confronto tra l'andamento del ciclo mareale e l'andamento del livello piezometrico in ciascuno dei tre piezometri considerati (PZ13, PZ47 e PZ81) ha permesso di valutare qualitativamente la risposta idraulica dell'acquifero alla "forzante marea". Ci si poteva, infatti, attendere che se ci fosse stata una buona conducibilità idraulica all'interno del terrapieno, questa avrebbe trasmesso il segnale di marea entro il materiale di riporto con o senza un ritardo di fase, come già accennato. Le serie temporali acquisite in due differenti periodi, e già illustrate nella loro completezza nel capitolo dei risultati, sono state qui analizzate considerando singolarmente ogni giornata. Emerge con chiarezza come non vi sia, per nessuno dei 3 piezometri, una risposta idraulica netta del segnale registrato dalla sonda CTD al trend giornaliero della marea, neppure sul lungo periodo, cioè considerando complessivamente le due settimane di osservazione. Questo suggerirebbe una conducibilità idraulica (K) molto bassa in corrispondenza del perimetro della Cassa che non favorirebbe l'intrusione di acqua marina all'interno, a meno che non vi sia un pompaggio forzato (o spurgo) delle acque dai piezometri con un richiamo di acqua marina, come già evidenziato dai log CTD pre e post-spurgo illustrati nella Fig. 4.5-2.

Le registrazioni in continuo eseguite fra la fine di febbraio e l'inizio di marzo 2012 in corrispondenza dei piezometri 13, 47 e 81 sono indicative di un periodo secco invernale con temperatura anche molto rigide, costantemente inferiori allo zero, condizioni che hanno caratterizzato l'area di studio a partire dall'inizio di gennaio fino ai primi giorni del mese di aprile (Fig. 4.6-1).

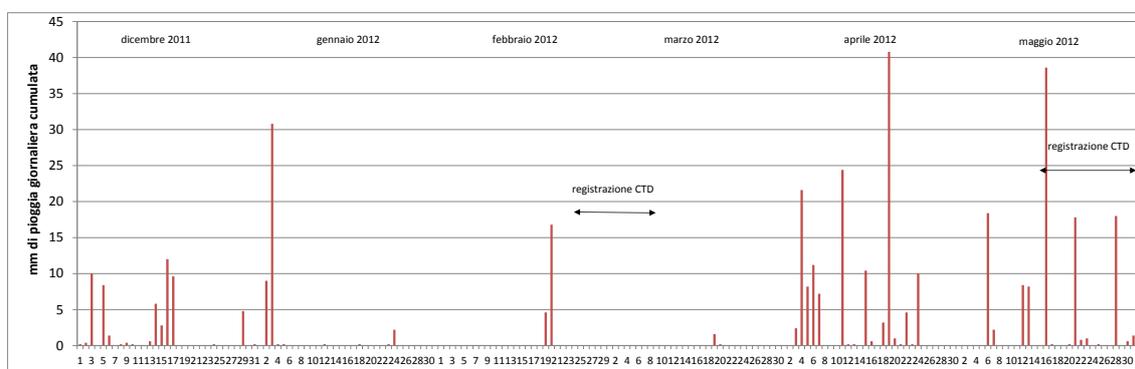


Figura 4.6-1 - Precipitazioni, espresse come mm di pioggia giornaliera cumulata, a Monfalcone nel periodo dicembre 2011- maggio 2012 (dati OSMER FVG).

Le precipitazioni più significative si sono infatti verificate il giorno 3/01 (30,8 mm) e, successivamente, nei giorni 19/02 (4,6 mm) e 20/02 (16,8 mm). Appena all'inizio di aprile le piogge si sono manifestate con maggior frequenza ed abbondanza. I tre piezometri hanno evidenziato un comportamento simile sia in termini di variazioni del livello piezometrico sia in relazione alla conducibilità elettrica (Fig. 4.6-2 e 4.6-3).

Mentre per il primo si osserva un decremento costante nel periodo di osservazioni che si traduce in un abbassamento globale del livello piezometrico di ca. 20 cm per il PZ13, ca. 30 cm per il PZ47 e ca. 9 cm per il PZ81, nel caso della conducibilità l'incremento è, viceversa, costante. Più visibile nel PZ13 (da 6 a 11 mS/cm) e meno nei piezometri 81 (da ca. 7 a ca. 9 mS/cm) e 47 (da ca. 7 a 10 mS/cm). L'assenza totale di precipitazioni associata anche ad una certa ventilazione operata dalla bora, molto intensa nel periodo, ha probabilmente favorito i processi di evaporazione delle acque che determinano da una parte un decremento del livello freatico piezometrico e dall'altra una "concentrazione" dei soluti con inevitabile aumento della conducibilità. Inoltre, le variazioni appena descritte per i due parametri non appaiono influenzate dall'escursione di marea, particolarmente accentuata nel periodo di registrazione. Solamente nei due ultimi giorni di registrazione (7 e 8/03), quando l'escursione di marea in sizigie si avvicina al metro, il decremento del livello nei piezometri 13 e 47 è più accentuato, suggerendo una possibile influenza della marea non certamente però da relazionare al periodico cambiamento di fase bassa/alta marea.

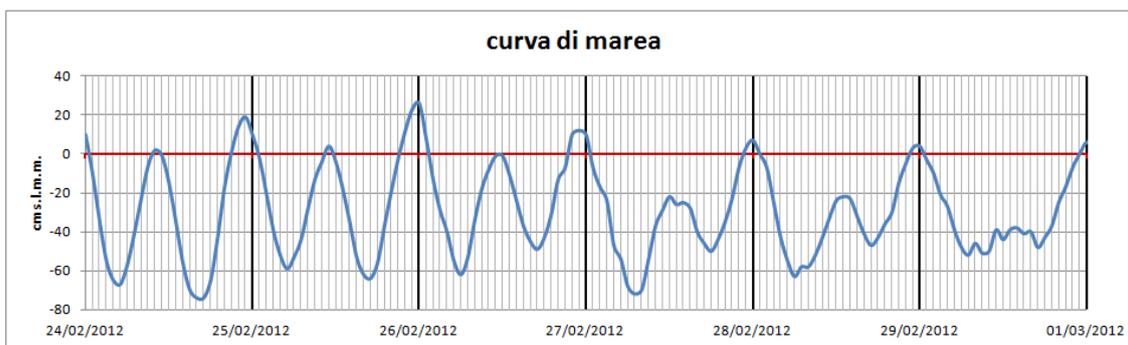
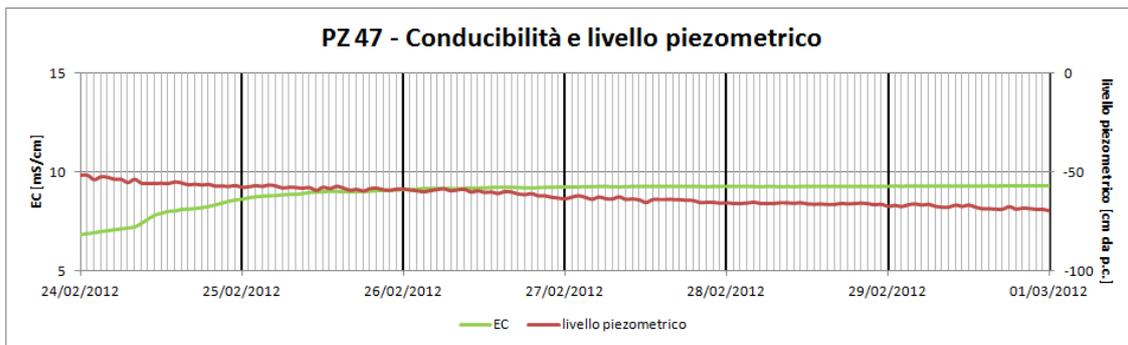
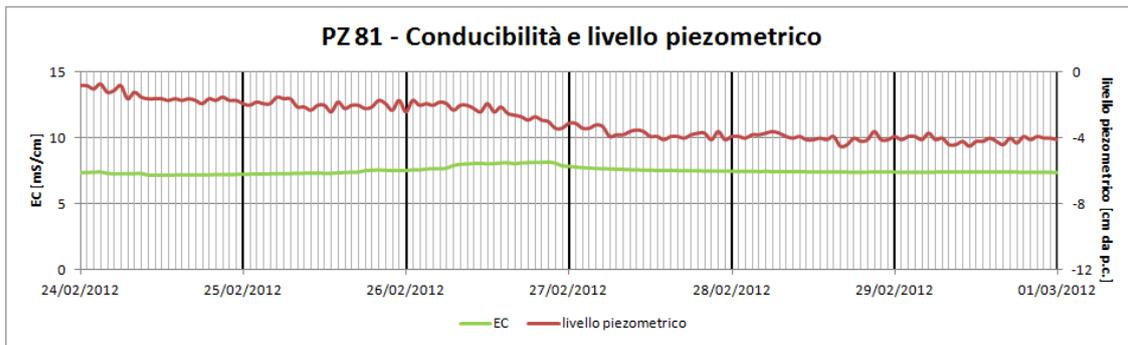
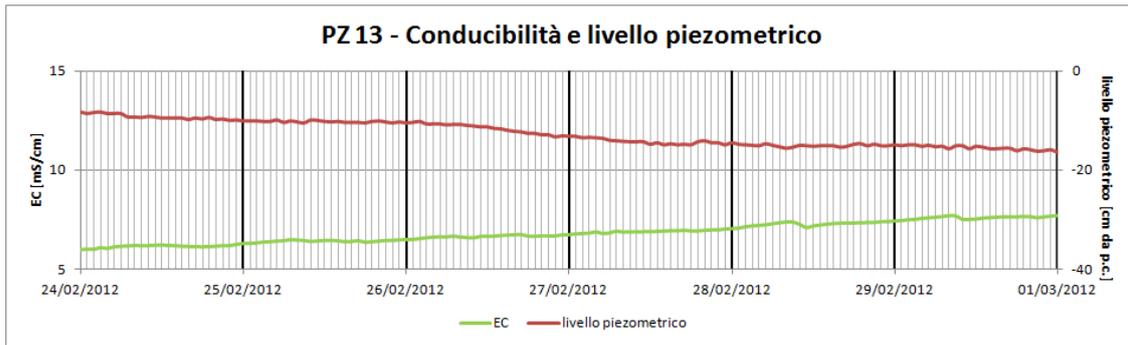


Figura 4.6-2 - Andamenti del livello piezometrico e della conducibilità registrati in continuo nei piezometri 13, 81 e 47 nel periodo 24/02/2012-08/03/2012 (in grafico le prime sei giornate). E' riportato l'andamento della marea registrato dal mareografo presente all'entrata del Porto di Monfalcone (v. testo).

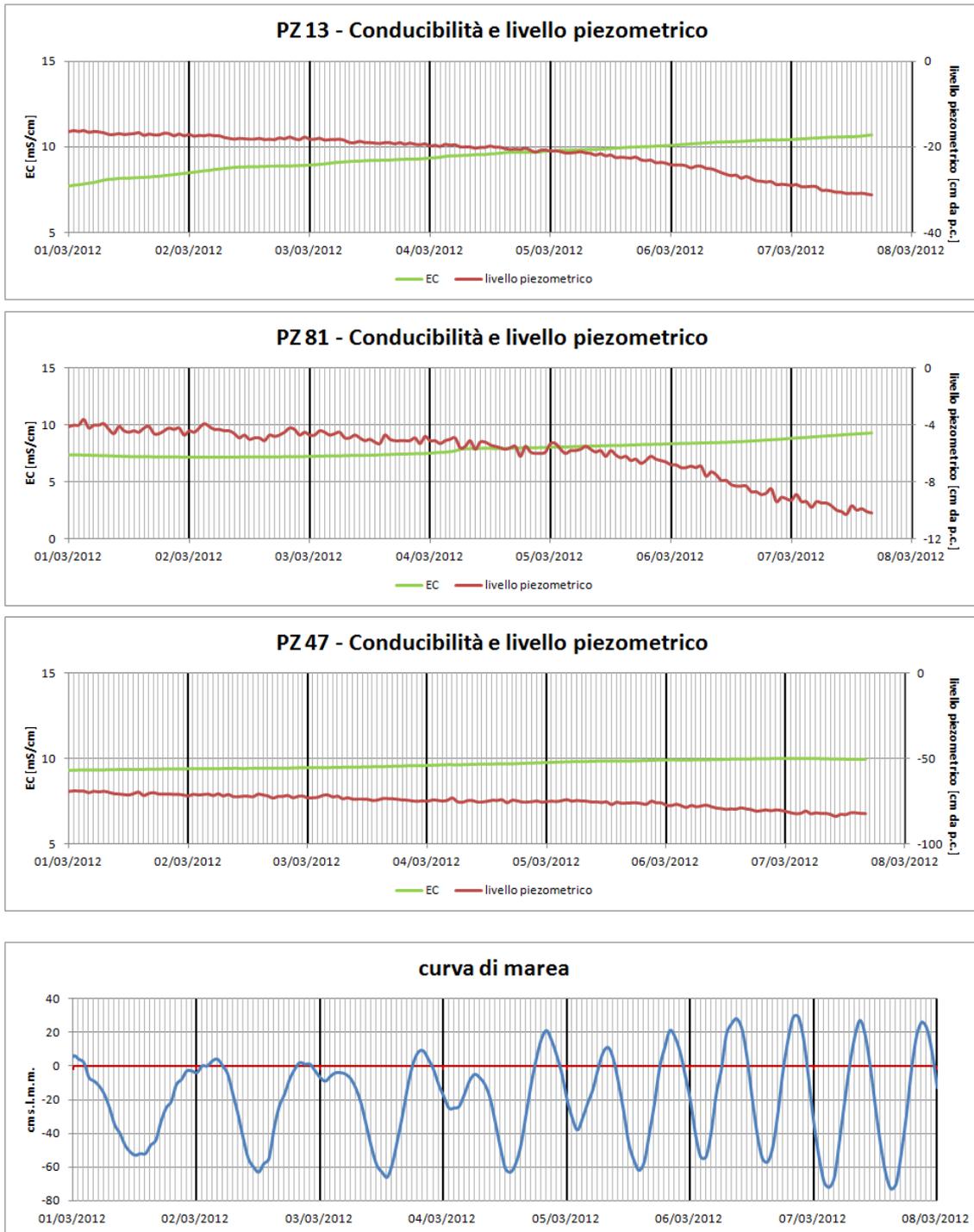


Figura 4.6-3 - Andamenti del livello piezometrico e della conducibilità registrati in continuo nei piezometri 13, 81 e 47 nel periodo 24/02/2012-08/03/2012 (in grafico le ultime sette giornate). E' riportato l'andamento della marea registrato dal mareografo presente all'entrata del Porto di Monfalcone (v. testo).

Nelle registrazioni acquisite nel mese di maggio, si può invece osservare come, per entrambi i piezometri (PZ13 e PZ81), gli effetti delle variazioni del livello piezometrico siano da mettere in relazione agli apporti meteorici (Fig. 4.6-4, 4.6-5 e 4.6-6). In particolare, nel periodo di osservazione, ci sono stati tre eventi meteorici significativi con precipitazioni nell'ordine di 38,6 mm (16/05), 17,8 mm (21/05) e 18 mm (28/05), rispettivamente. In corrispondenza di ciascuno di questi eventi, il livello piezometrico ha risposto con una variazione significativa in positivo, più evidente nel PZ13 (fino a ca. 20 mm di escursione), a cui si associa una diminuzione del valore di conducibilità elettrica, fino ad un massimo di 5 mS/cm, per effetto dell'apporto di acqua dolce piovana (ca. 0,5 mS/cm) che diluisce l'acqua preesistente. La presenza di terreni prevalentemente sabbiosi o sabbiosi limosi, come evidenziato dai log stratigrafici riportati nel Piano di Caratterizzazione, permette un veloce drenaggio nel sottosuolo delle piogge. La risposta in termini di livello piezometrico è meno marcata nel PZ81 ed è impercettibile per la conducibilità, che rimane quasi costante, per effetto della stagnazione delle acque sulla superficie della Cassa in corrispondenza del piezometro in questione. Il log stratigrafico corrispondente evidenzia materiali caratterizzati da una relativa abbondanza di limi argillosi, più fini e meno permeabili, per tutta la profondità del piezometro. Successivamente all'evento meteorico, c'è la tendenza, in particolare nel PZ13, ad un graduale ripristino delle condizioni originarie, con un progressivo ma lento abbassamento del livello piezometrico ed un graduale incremento dei valori di conducibilità elettrica, fino a circa 10 mS/cm.

Nel Piano di Caratterizzazione, l'analisi dei terreni sottostanti gli argini aveva evidenziato un grado di permeabilità mediamente definibile come "basso". I più permeabili sono quelli posti lungo i lati ovest e sud con valori medi di K pari, rispettivamente, a $9,07$ e $5,84 \cdot 10^{-6}$ m/s. Terreni relativamente meno permeabili sono invece quelli degli argini posti a nord e ad est, con valori medi di K attorno a $2,8 \cdot 10^{-6}$ m/s. La bassa permeabilità generale del perimetro della Cassa di Colmata è quindi confermata dal comportamento del livello piezometrico in risposta alle variazioni della marea.

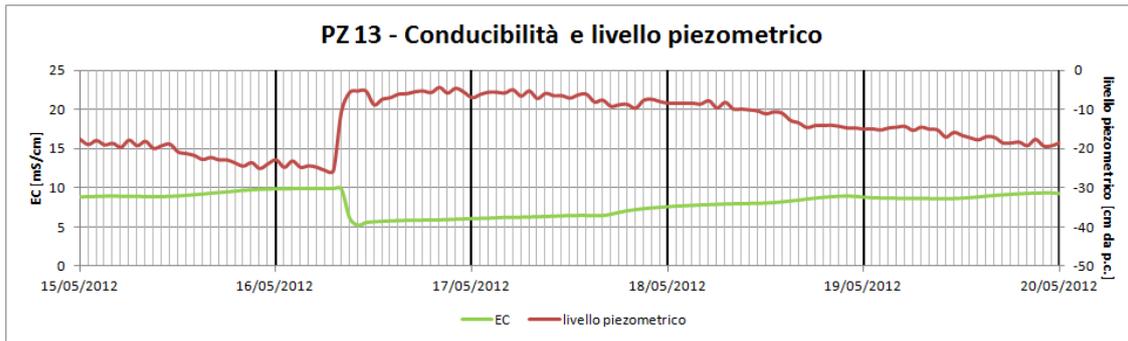


Figura 4.6-4 - Andamenti del livello piezometrico e della conducibilità registrati in continuo nei piezometri 13 e 81 nel periodo 15/05/2012-31/05/2012 (in grafico le prime 5 giornate). Sono riportate le precipitazioni giornaliere a Monfalcone e l'andamento della marea registrato dal mareografo presente all'entrata del Porto di Monfalcone (v. testo).

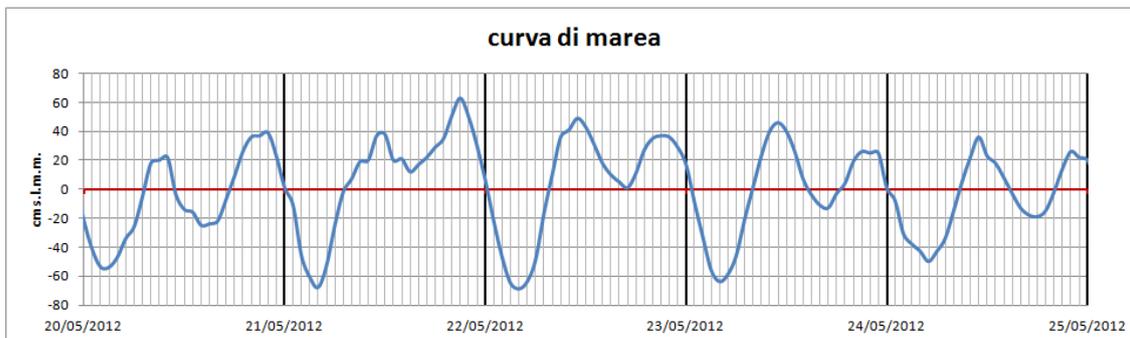
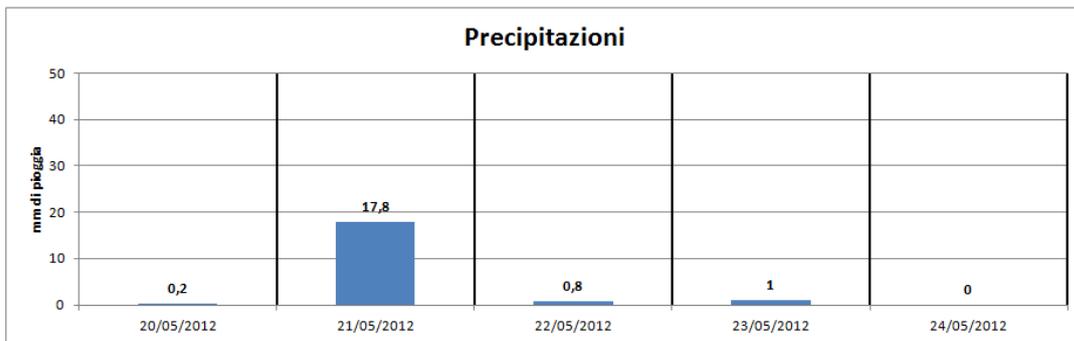
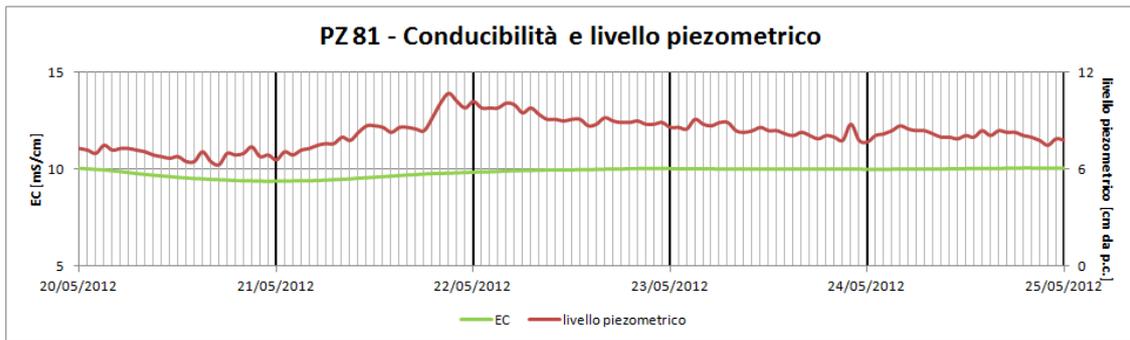
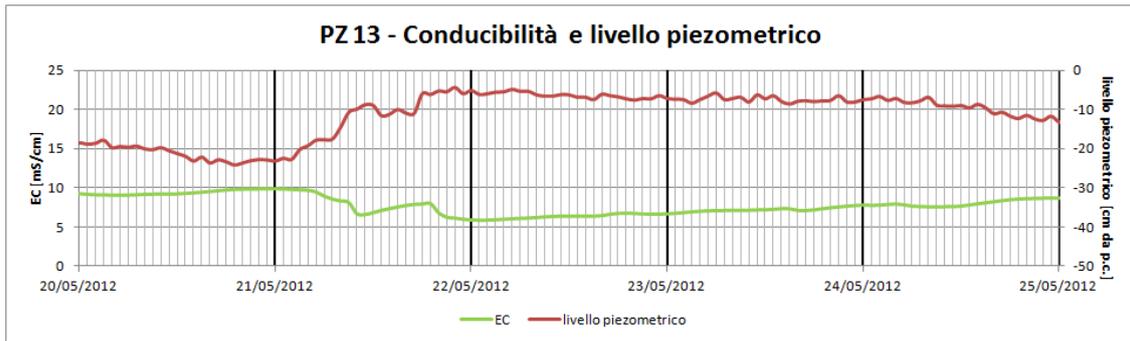


Figura 4.6-5 - Andamenti del livello piezometrico e della conducibilità registrati in continuo nei piezometri 13 e 81 nel periodo 15/05/2012-31/05/2012 (in grafico le seconde 5 giornate). Sono riportate le precipitazioni giornaliere a Monfalcone e l'andamento della marea registrato dal mareografo presente all'entrata del Porto di Monfalcone (v. testo).

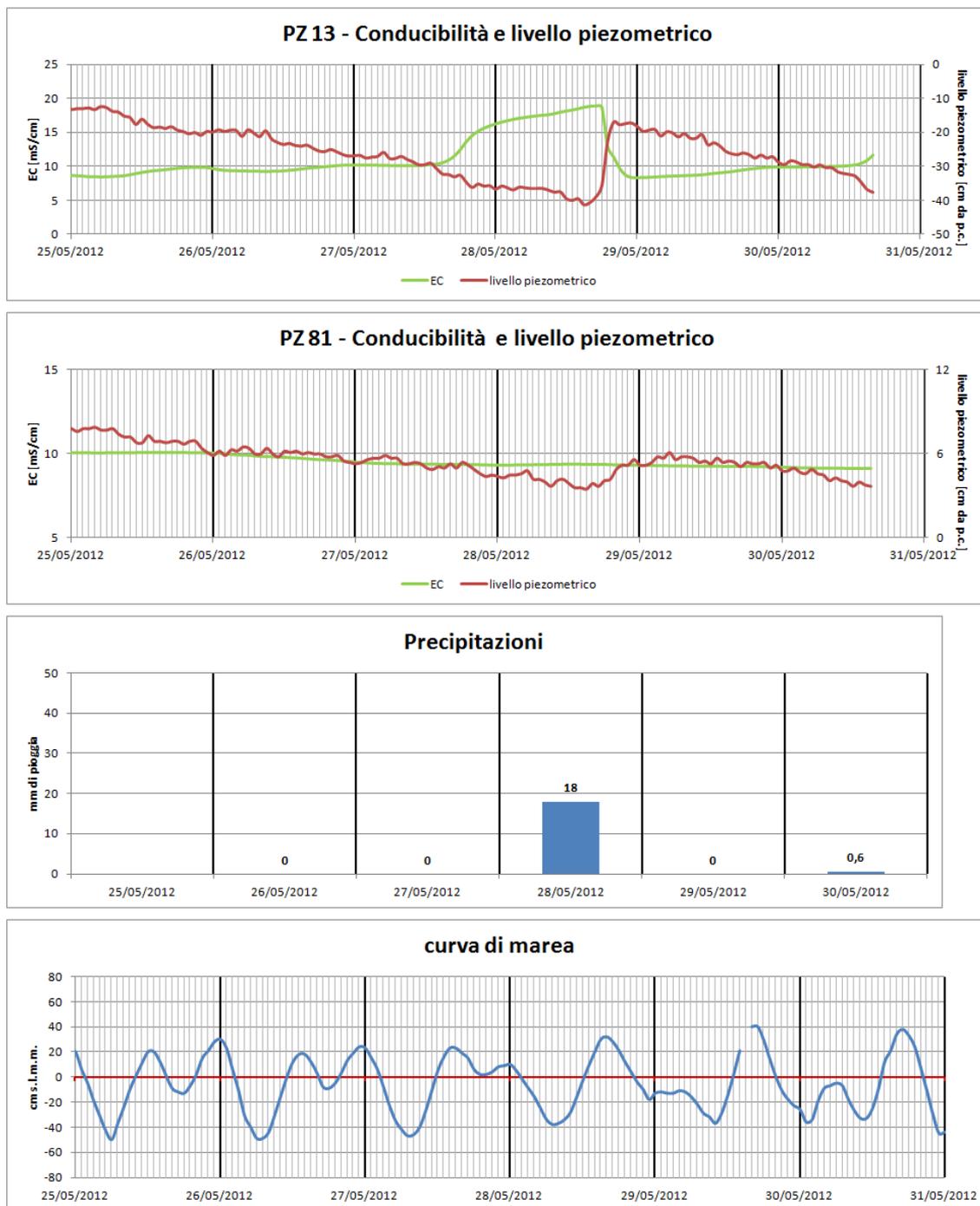


Figura 4.6-6 - Andamenti del livello piezometrico e della conducibilità registrati in continuo nei piezometri 13 e 81 nel periodo 15/05/2012-31/05/2012 (in grafico le ultime 5 giornate). Sono riportate le precipitazioni giornaliere a Monfalcone e l'andamento della marea registrato dal mareografo presente all'entrata del Porto di Monfalcone (v. testo).

4.7 Sorgenti geogeniche

I dati dei campionamenti delle acque sotterranee effettuati nelle campagne del marzo e aprile 2012 indicano concentrazioni in eccesso rispetto ai VS del D.Lgs. 152/2006 per i seguenti analiti: solfati, boro, ferro, manganese nella maggioranza delle stazioni, in particolare nel campionamento di marzo 2012; alluminio in tre stazioni nel solo campionamento di marzo 2012; arsenico in due stazioni nel solo campionamento del marzo 2012.

L'acqua di mare è una sorgente naturale di soluto che insiste nell'area della Cassa di Colmata, come evidenziato più volte in precedenza. A questa sorgente naturale, il cui apporto al corpo idrico interno alla Cassa di Colmata è variabile, sono attribuiti i contenuti elevati di solfato e boro. Come si è visto, le concentrazioni eccedenti i valori misurati nell'acqua di mare stessa che caratterizzano il piezometro PZ20 sono dovuti a processi di evaporazione/solubilizzazione di sali, e rientrano dunque nella medesima sorgente marina.

Le litologie che costituiscono il materiale di tombamento della cassa, ed i loro derivati per alterazione-disgregazione meccanica a formare sabbie, limi e minerali di neoformazione, sono state analizzate dal punto di vista macroscopico, petrografico e geochimico. L'osservazione macroscopica dei campioni di ciottoli e ghiaie raccolti nel settore sud-occidentale della Cassa di Colmata, area degli ultimi sversamenti di materiale (periodo 2002-2003, vedi relazione dettagliata nella: "Analisi storica del sito della Cassa di Colmata nel Porto di Monfalcone, Dipartimento di Geoscienze, Università di Trieste-Ufficio del Genio Civile per le Opere Marittime di Trieste, novembre 2010), rivela la presenza di frammenti di litologie originarie di formazioni geologiche dei domini alpini e dinarici, come nei sedimenti che caratterizzano l'intera area costiera orientale della Regione Friuli Venezia Giulia (FVG) e la Bassa Pianura Friulana. Questi prodotti derivano prevalentemente dai processi deposizionali del Pleistocene superiore, e sono caratterizzati essenzialmente da depositi sabbioso-pelitici intercalati ad orizzonti ghiaiosi di origine principale dal sistema fluviale Isonzo-Natisone-Torre, su cui si sono sovrapposti depositi lagunari-costieri con geometrie variabili determinate dalla evoluzione della linea di costa e dagli eventi climatici quaternari.

Le caratteristiche dei materiali immessi nella Cassa di Colmata nei ripetuti episodi di tombamento riflettono questa provenienza. La distribuzione dei materiali più fini all'interno della Cassa di Colmata, in particolare nella porzione nord-orientale, è conseguenza delle dinamiche di refluito applicate al materiale derivante dal dragaggio.

Tra i materiali di tombamento si riconoscono i litotipi della Fm. delle Arenarie della Val Gardena (AVG) nelle diverse varietà di facies (Figura 4.7-1), con i caratteristici livelli di peliti rosse;



Figura 4.7-1 - Fm. Arenarie della Val Gardena, Cassa di Colmata, settore sud-occidentale.

vulcaniti, fortemente alterate e con evidenze di ossidazione del ferro (Figura 4.7-2 a e b);



Figura 4.7-2a - Vulcanite con evidenze di ossidi di ferro e mineralizzazioni a solfuri, Cassa di Colmata, settore sud-occidentale.



Figura 4.7-2b - Vulcanite, Cassa di Colmata, settore sud-occidentale.

calcari e dolomie delle formazioni alpine (Figura 4.7-3), ricchi in ferro, con chiare evidenze di progressiva ossidazione a partire dalla superficie esposta all'atmosfera ed estesa all'interno.



Figura 4.7-3 - Carbonati, Cassa di Colmata, settore sud-occidentale.

Sui ciottoli campionati sono state effettuate sezioni sottili per l'analisi petrografica ed il riconoscimento mineralogico, che mettono in evidenza estesi processi di alterazione della matrice silicatica, che rivestono un ruolo importante nello studio della origine di una serie di elementi, in particolare alluminio. Nelle breccie si riconosce in particolare la presenza di calcedonio, idrossidi di ferro, Al-silicati quali feldspati, glauconite,

fillosilicati (abbondante clorite); si distinguono, inoltre, porzioni di arenarie e, in alcuni, casi un esteso reticolo di venature riempite di cementi, successive alla litificazione.

Queste litologie, nel loro insieme, sono sorgenti naturali di metalli e metalloidi: ciò è evidenziato sia dalla stessa analisi macroscopica dei campioni, che mostrano estese evidenze di ossidazione di ferro a contatto con l'atmosfera e per azione delle precipitazioni meteoriche, che dalle analisi chimiche effettuate in fluorescenza a raggi X (XRF) su campioni selezionati, supportate da dati di letteratura.

I risultati delle analisi XRF su campioni di ghiaie e di frazione fine (<63 µm) sono riportati di seguito (limitatamente ad alcuni elementi di interesse).

Elemento	intervallo di concentrazione (ppm)
FeO	25000 - 43000
MnO	500 - 700
Cr	60 - 560
Ni	15 - 90
Pb	5 - 30
As	10 – 100 (fino a 400000 in alcuni orizzonti della Fm. delle AVG*)
Zn	320 – 610
Pb	(fino a 2200 in alcuni orizzonti della Fm. delle AVG*)
*dati di letteratura	

Considerando i valori riportati si nota come le litologie che caratterizzano il materiale di tombamento della Cassa di Colmata rappresentino una sorgente geogenica per i metalli e metalloidi le cui concentrazioni nelle acque superano i VS del D.Lgs. 152/2006. Le interazioni acqua-matrice solida, rappresentano il principale meccanismo di rilascio dal solido alla fase acquosa, cui seguono i cicli descritti in precedenza.

La variazione della composizione isotopica dello stronzio rappresenta l'insieme di questi processi: nella Figura 4.7-4 è riportata la curva della distribuzione di probabilità cumulativa per il rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, espresso come $\delta^{87}\text{Sr}$ (vedi Capitolo 3), con

l'interpretazione dei dati in termini delle sorgenti del soluto attive nella Cassa di Colmata.

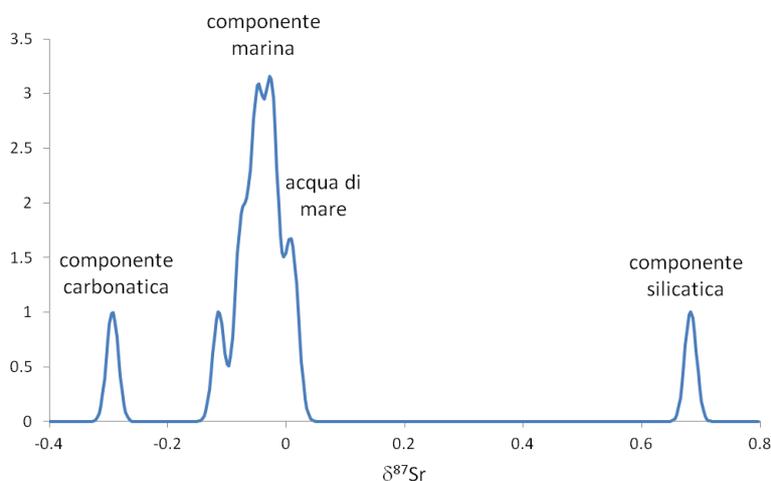


Figura 4.7-4 - Curva di distribuzione del parametro $\delta^{87}\text{Sr}$ nelle acque sotterranee del campionamento di marzo 2012 e nei campioni di acqua di mare.

Dalla figura si deduce che la maggioranza delle acque risente dell'insieme dei processi connessi con la salinizzazione ed interazione con una componente di origine marina. In aggiunta, si identifica una componente rappresentativa delle fasi silicatiche che caratterizzano le litologie di riempimento della Cassa di Colmata, suggerendo che l'interazione acqua-sedimento rappresenta un processo attivo di alterazione della matrice solida associata a lisciviazione. Infine, è evidenziato il ruolo di una componente carbonatica, indicando che anche le corrispondenti litologie calcaree contribuiscono al rilascio di elementi alle acque.

Il ruolo variabile degli scambi con i carbonati è evidente dalla correlazione tra la frazione di calcio scambiata dalle acque con il sedimento ed il parametro $\delta^{87}\text{Sr}$, illustrata nella Figura 4.7-5.

Poiché i carbonati e silicati presenti nella Cassa di Colmata sono rocce serbatoio per una serie di metalli, le evidenze di scambio con la fase acquosa indicate dai dati isotopici suggeriscono che queste siano le sorgenti di una serie di elementi, in particolare alluminio, ferro, manganese, arsenico, nichel, misurati nelle acque.

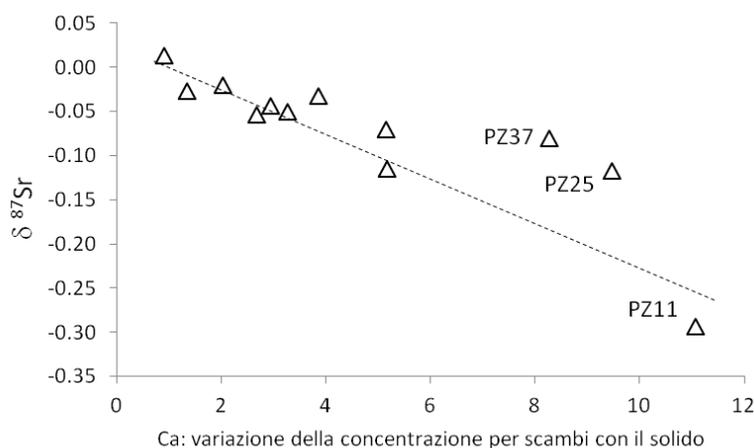
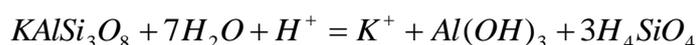


Figura 4.7-5 - Andamento del parametro $\delta^{87}\text{Sr}$ con la frazione di calcio scambiata dalle acque con il sedimento.

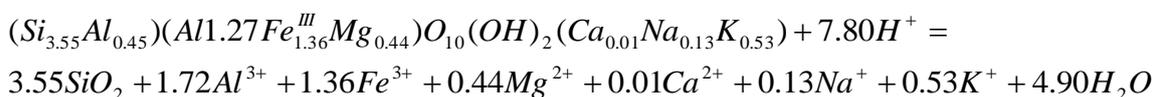
Nel dettaglio per l'alluminio, la dissoluzione incongruente di minerali Al-silicatici, presenti nelle fasi minerali che caratterizzano il riempimento della Cassa di Colmata, durante processi di alterazione connessi con l'interazione acqua-sedimento, porta al rilascio di Al alla fase acquosa ma anche alla formazione di fasi argillose. Ad esempio nella trasformazione dei feldspati detritici in gibbsite, caolinite, muscovite- illite, il processo comprende la formazione di $\text{Al}(\text{OH})_3$ (gibbsite) negli stadi iniziali ed a valori di pH circa neutri come quelli che caratterizzano il corpo idrico all'interno della Cassa di Colmata. La reazione è del tipo:



E' da notare che i calcoli di speciazione precedentemente riportati, relativamente ai campioni contenenti Al (anche in eccesso rispetto ai VS del D.Lgs. 152/2006) indicavano la formazione di gibbsite.

La formazione di illite e gibbsite prodotta negli stadi avanzati del processo di alterazione di Al-silicati richiede una attenzione aggiuntiva. Infatti, l'illite rappresenta la principale fase argillosa nei sedimenti della Bassa Pianura Friulana e dell'area marina costiera. La netta prevalenza di illite e caolinite sugli altri minerali argillosi, come la clorite o la montmorillonite, è stata segnalata già da Brambati (1968) che individua nell'area del Golfo di Trieste (supposta area di provenienza del materiale dragato e sversato nella Cassa) una "provincia illitica" distinguendola dalle aree più occidentali dove la

montmorillonite compare in percentuali più rimarchevoli relazionate alle zone d'influenza di corsi d'acqua diversi dal fiume Isonzo. Questa fase minerale può dissolversi e rilasciare quindi Al alla fase acquosa, come ad esempio nel caso della idrolisi di illite naturale (illite du Puy, Oligocene)



È ragionevole dunque supporre che la sorgente di Al nelle acque sia rappresentata da fasi argillose colloidali prodotte dalla alterazione di silicati di Al.

Le analisi mineralogiche effettuate su sabbie e limi tramite diffrazione a raggi X (XRD) confermano la presenza di carbonati (calcite, dolomite); silicati (quarzo, feldspati, miche, granati, argille); ossidi (cromite, magnetite); pirite e altri solfuri (Figura 4.7-6), a conferma delle ipotesi fatte in precedenza in particolare riguardo l'origine di Al. Dagli spettri si notano in particolare abbondanze di quarzo comprese tra 43-89%; calcite: 4-18%; dolomite: 0-42%; feldspato (Al-silicati): 4-7%. L'abbondanza delle altre fasi non è stata determinata.

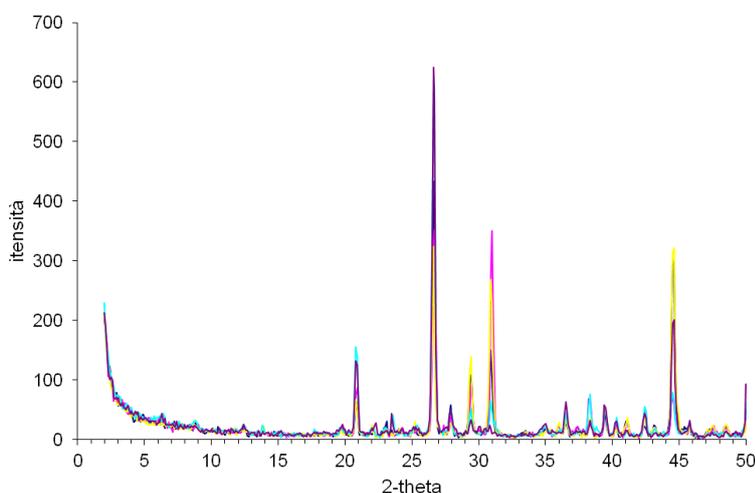


Figura 4.7-6 - Sovrapposizione di spettri XRD relativi a cinque distinti campioni di limi, settore centrale della Cassa di Colmata.

4.8 Analisi dei risultati nel contesto del D.Lgs. 152/2006

L'insieme dei dati relativi ai campionamenti delle acque all'interno della Cassa di Colmata nei mesi di marzo e aprile 2012 è stato posto in relazione con i VS del D.Lgs. 152/2006.

Nessuno dei composti organici normati (compresi gli idrocarburi clorurati) supera i VS del D.Lgs. 152/2006, dunque la contaminazione per quanto riguarda queste specie è assente.

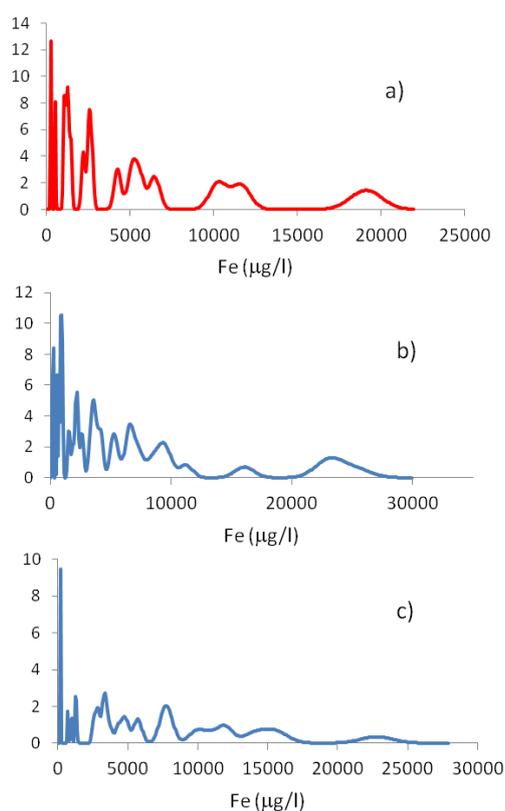


Figura 4.8-1 - Confronto tra la distribuzione di frequenza della concentrazione di ferro in acquiferi costieri del N-Adriatico. A) Cassa di Colmata; b) Bassa Pianura Friulana, falda superficiale della zona costiera; c) costa romagnola.

Come si è detto in precedenza, superano i VS i seguenti analiti: SO_4^{2-} , Al (in tre campioni del marzo 2012), As (in due campioni del marzo 2012), B, Fe, Mn. È da notare come nel campionamento di aprile 2012 gli analiti che superano i VS della normativa si riducono a SO_4^{2-} , B, Fe, Mn.

Il presente studio indica che SO_4^{2-} e B hanno origine marina. Il Fe (ed il Mn in analogia) deriva dalla interazione acqua-matrice solida rappresentata da litologie ferrifere (e manganesifere), e partecipa ad un complesso ciclo evolutivo che comprende la formazione di precipitati e loro dissoluzione in funzione della salinizzazione e del variare delle condizioni chimico-fisiche del corpo idrico. Questi cicli e sorgenti caratterizzano gli acquiferi costieri dell'intero nord-Adriatico, e giustificano l'estrema variabilità osservata.

A questo scopo, la distribuzione di probabilità della concentrazione di Fe nella Cassa di Colmata è confrontata a titolo di esempio con quella di altri acquiferi costieri in ecosistemi simili nel nord-Adriatico (Figura 4.8-1).

Si può notare come le tre aree messe a confronto risultino simili in termini di intervallo di concentrazione e distribuzione del Fe nelle acque sotterranee. Come si è detto, il comportamento del Fe influenza le abbondanze e distribuzioni di altri elementi, in particolare As e Ni, abbattendoli o rilasciandoli alla fase acquosa.

L'origine dell'As è da ricercarsi nelle litologie arsenicali che caratterizzano i depositi nell'intera Pianura Friulana, di derivazione alpina-dinarica (in particolare: Fm. della Arenarie della Vel Gardena, con lenti mineralizzate). Nei depositi della Cassa di Colmata esistono litologie con fasi Al-silicatiche, che nei processi di alterazione rilasciano Al alla fase acquosa anche sotto forma di colloidali argillosi. Questi seguono in parte il ciclo del ferro, da qui la variabilità osservata.

Anche l'origine del nichel, inferiore ai VS nelle acque campionate, è consistente con le litologie che caratterizzano il materiale di tombamento.

Riguardo al manganese, la Figura 4.8-2 mostra il confronto tra le concentrazioni misurate nelle acque della Cassa di Colmata e ambienti costieri analoghi.

Si nota come le abbondanze nella Cassa di Colmata superino per alcuni campioni l'intervallo di valori tipico per gli acquiferi costieri della Bassa Pianura Friulana, ma rientrino ampiamente nella caratterizzazione degli acquiferi salinizzati perilagunari della costa romagnola.

Anche le concentrazioni di alluminio misurate rientrano ampiamente negli intervalli degli acquiferi costieri del N-Adriatico, con concentrazioni che raggiungono 840 $\mu\text{g/l}$ nella zona costiera della Bassa Pianura Friulana e raggiungono 14000 $\mu\text{g/l}$ nelle zone costiere romagnole (DMG, dati non pubblicati).

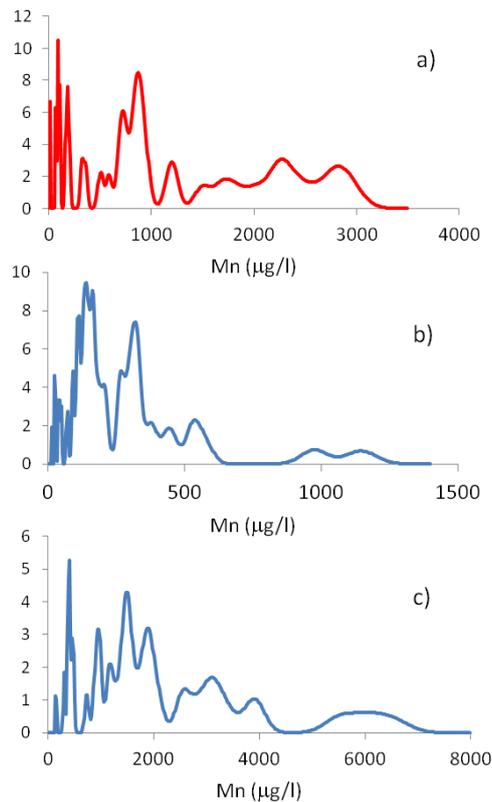


Figura 4.8-2 - Confronto tra la distribuzione di frequenza della concentrazione di manganese in acquiferi costieri del Nord Adriatico: a) Cassa di Colmata; b) Bassa Pianura Friulana, falda superficiale della zona costiera; c) costa romagnola.

4.9 Considerazioni sui risultati analitici ottenuti dal precedente Piano di Caratterizzazione nel contesto del presente studio

La Regione FVG, Direzione Regionale Ambiente, con la nota n° ALP. 9 3166 GO/RIP/1 del 23.01.2004 ha approvato l'esecuzione di un Piano di Caratterizzazione volto alla "definizione del tipo, grado ed estensione dell'eventuale inquinamento dei sedimenti e delle acque sotterranee" nella Cassa di Colmata nel Porto di Monfalcone. Nella sua attuazione, il Piano di Caratterizzazione ha compreso una serie di indagini, programmate in base al D.Lgs. 152/2006, comprendenti tra l'altro il "prelievo di campioni di acqua di falda sui quali sono state eseguite le analisi di laboratorio, finalizzate all'accertamento di sostanze potenzialmente inquinanti presenti". I lavori in campo sono terminati nel 2009; la conseguente Relazione Finale ha data 2010.

Il Piano di Caratterizzazione ha evidenziato una serie di parametri nelle acque sotterranee della Cassa di Colmata con concentrazioni eccedenti i VS del D.Lgs. 152/2006; in particolare risultano “analiti fuori norma” (Piano di Caratterizzazione, 2010; Tabella 2):

solfati, arsenico, ferro, manganese, nichel, piombo, boro, PCB, 1,2,3-tricloropropano, 1,2-dibromoetano, cloroformio, benzo(a)pirene, benzo(g,h,i)perilene.

Per quanto concerne i contaminanti organici, l’analisi della Tabella 2 del Piano di Caratterizzazione evidenzia che:

- i limiti di rilevabilità strumentale per 1,2,3-tricloropropano e 1,2-dibromoetano risultano superiori ai VS del D.Lgs. 152/2006, dunque la concentrazione effettiva di questi analiti non è nota e potrebbe risultare inferiore ai VS stessi, essendo riportata come “minore di”. Questi dati non hanno quindi alcuna significatività ai sensi del D.Lgs. 152/2006.
- Il valore di concentrazione dei PCB, se viene correttamente espresso con le approssimazioni analitiche richieste dal D.Lgs. 152/2006 (due cifre decimali), non supera il VS stesso in alcuno dei campioni di acque.
- Nel caso del benzo(a)pirene e del benzo(g,h,i)perilene solo un campione per ciascun analita supera effettivamente i VS, per quanto detto al punto precedente. I superamenti sono minimi e rientrano nell’errore analitico associato al dato.

I rimanenti analiti inorganici hanno effettivamente concentrazioni superiori ai corrispondenti VS del D.Lgs. 152/2006.

Riguardo l’origine della contaminazione, nel Piano di Caratterizzazione si premette che “la distribuzione areale delle concentrazioni mostra che i valori più elevati sono stati registrati nel settore nord della cassa, situazione questa che potrebbe indicare la provenienza di acque contaminate da zone esterne alla cassa, poste più a nord”, e nelle Conclusioni si afferma: “La distribuzione dei valori fuori norma fa ritenere che l’alterazione della falda sia da imputarsi alla contaminazione da parte di acque che tendono a fluire da Nord, dalle aree immediatamente a monte della cassa, verso Sud”.

Se queste considerazioni apparivano giustificate sulla base dello studio condotto nel Piano di Caratterizzazione, tra l’altro articolato su più temi e non focalizzato sulle acque, esse vengono riformulate sulla base del presente studio, specificatamente indirizzato sul tema della contaminazione delle acque sotterranee.

I superamenti dei VS per solfati e boro vengono confermati, e, come si è detto, sono attribuiti ad una sorgente naturale di acqua di mare attraverso un processo di salinizzazione che interessa l'intero areale della Cassa di Colmata, pur con entità variabile. In particolare, il fenomeno risulta particolarmente significativo nel settore nord-orientale della Cassa di Colmata stessa, e giustifica gli eccessi in boro e solfati in quel settore senza necessità di apporti da parte di acque che fluiscono da nord attraversando l'argine settentrionale.

Il superamento dei VS imposti dal D.Lgs. 152/2006 per arsenico sono confermati nel solo campionamento di marzo 2012 e relativamente a due soli piezometri; i superamenti per ferro e manganese sono confermati per la quasi totalità dei campioni, in particolare nel campionamento di marzo 2012; i superamenti per nichel e piombo non sono confermati da alcuna delle nuove campionature eseguite.

Tuttavia: nel presente studio è stata accertata la presenza di flocculi rappresentati da precipitati di idrossidi di ferro e altri composti (come comunemente osservato in acquiferi costieri) che rappresentano un naturale serbatoio per questi elementi. In funzione del ciclo di dissoluzione-precipitazione di questi composti si può verificare il rilascio alle acque sotterranee degli elementi osservati come eccedenti nel precedente Piano di Caratterizzazione, giustificandone i valori.

Questa sorgente di metalli e metalloidi interna alla Cassa di Colmata, e la sua dipendenza dalla salinità, rende possibile modificare l'ipotesi originaria di contaminazione per flussi di acque sotterranee da nord anche per questi elementi, cui si sostituiscono processi interni alla Cassa di Colmata stessa.

5. SINTESI CONCLUSIVA

Nei termini del D.Lgs. 152/2006, ove questo tratta la “definizione dello stato di qualità dei corpi idrici”, il presente studio ha dimostrato che le acque sotterranee presenti nella Cassa di Colmata nel Porto di Monfalcone sono caratterizzate da elementi chimico-fisici che corrispondono alle condizioni associate al tipo di corpo idrico naturale maggiormente comparabile.

Nel dettaglio:

- Lo studio conferma la presenza di specie chimiche nelle acque sotterranee della Cassa di Colmata che superano i corrispondenti valori di soglia del D.Lgs. 152/2006.
- Queste sono costituite unicamente da composti inorganici (solfati, boro, ferro, manganese in modo generalizzato; alluminio e arsenico in soli due campioni).
- La presenza di queste specie è giustificata dalle sorgenti naturali che insistono sul sito e lo caratterizzano, in particolare acqua di mare e le litologie che ne costituiscono il materiale di tombamento. Si intendono quindi come geogeniche e sito-specifiche.
- La variabilità in termini di concentrazione osservata per queste specie, sia nel precedente Piano di Caratterizzazione che nel presente studio, è connessa con i fenomeni naturali che sono attivi all'interno della Cassa di Colmata, in funzione dell'andamento della salinizzazione, delle variazioni delle caratteristiche ossido-riduttive del sistema e del ruolo della materia organica.
- Le condizioni al contorno che determinano queste dinamiche sono essenzialmente rappresentate dall'entità delle precipitazioni meteoriche e dalla loro infiltrazione nel suolo, dal mescolamento delle stesse con le acque saline presenti in profondità e da processi di evaporazione attivi in condizioni ambientali più favorevoli. I cicli di marea non hanno influenza diretta né sulle oscillazioni dei livelli piezometrici né sulla composizione chimica delle acque sotterranee che possono risentire di apporti marini solo a seguito di emungimenti forzati (es. operazioni di spurgo).

Nel complesso le caratteristiche delle acque non si discostano in maniera significativa da quelle di ecosistemi indisturbati nelle aree costiere del Mare Adriatico.

Queste conclusioni derivano dalla applicazione di un approccio integrato, che coniuga i dettami della normativa con metodologie analitiche anche innovative e modelli interpretativi aggiornati, nello spirito del D.Lgs. 152/2006 e sue integrazioni (D.Lgs. 4/2008), e nelle linee guida di ISPRA.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

AA.VV., 2010. Piano di Caratterizzazione della Cassa di Colmata nel Porto di Monfalcone. Dipartimento di Geoscienze, Università degli Studi di Trieste, Ministero delle Infrastrutture e dei Trasporti - Ufficio del Genio Civile per le Opere Marittime di Trieste, Giugno 2010, pp. 20.

BRAMBATI A., 1968. Mixing and settling of fine terrigenous material ($< 16 \mu\text{m}$) in the Northern Adriatic Sea between Venice and Trieste. Estr. da Studi Trentini di Scienze Naturali, sez. A, 45, 2, 103-117.

TUNIS G., 2010. Analisi storica del sito della Cassa di Colmata nel Porto di Monfalcone e delle aree immediatamente contermini e valutazione d'incidenza ambientale nei confronti dell'adiacente SIC "carso triestino e goriziano". Dipartimento di Geoscienze, Università degli Studi di Trieste, Ministero delle Infrastrutture e dei Trasporti - Ufficio del Genio Civile per le Opere Marittime di Trieste, Novembre 2010, pp. 21.

Siti internet:

<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/6010c.pdf>;

<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/6020a.pdf>;

http://www.apat.gov.it/site/_Files/Pubblicazioni/MetodiAnaliticiAcque/4020.pdf;

http://www.apat.gov.it/site/_Files/Pubblicazioni/MetodiAnaliticiAcque/2010.pdf;