8. INTERPRETAZIONE DEI DATI ED ELABORAZIONI

8.1 VALIDAZIONE DEI DATI ANALITICI

Tutti i risultati delle analisi dei suoli superficiali e profondi, delle acque superficiali e sotterranee e del percolato sono state inserite, dopo l'emissione del referto e previo validazione, nel Sistema Informativo Regionale delle Bonifiche. Attualmente sono ancora in corso di caricamento i risultati dell'ultima campagna di campionamenti effettuata nel mese di ottobre sulle acque sotterranee, campagna che fa già parte del prosieguo dell'attività di monitoraggio prevista dal piano.

Sul Sistema sono state inserite tutte le informazioni relative a: punti indagati e campioni prelevati, descrizioni stratigrafiche delle carote prelevate, piezometri installati e misure freatimetriche.

La validazione condotta sui dati analitici ha previsto una prima fase direttamente presso i laboratori con le modalità previste dalle procedure del sistema qualità ed una seconda fase il cui obiettivo è stato quello di individuare quei risultati analitici che presentavano valori "potenzialmente anomali", la cui origine potesse eventualmente essere imputata ad errori nelle altre fasi di processo e nell'informatizzazione dei dati. La correttezza di tali dati è stata verificata ripercorrendo la catena dei passaggi che hanno dato luogo a quei dati, correggendo a posteriori gli eventuali errori qualora possibile.

A tale proposito è stato scartato il dato di Cromo VI, riscontrato in un campione di acqua superficiale prelevato nel corso della campagna di luglio 2004 nel punto X01, in quanto non compatibile con il valore di Cromo totale, ritenuto più attendibile.

Per quanto riguarda tutti gli altri risultati analitici, l'attività di validazione ha portato a ritenere tutti i valori ottenuti accettabili, in quanto non sussistevano motivazioni oggettive per non prendere in considerazione i dati "potenzialmente anomali".

Va segnalato che il valore riscontrato nella stazione S16 nello strato più superficiale del suolo per il parametro idrocarburi pesanti (C>12), anche se nella discussione successiva e nella cartografia viene riportato tra i superi, è dovuto ad un incidente occorso in fase di inizio perforazione e non è imputabile ad uno stato reale di inquinamento del suolo.

8.2 SUOLO SUPERFICIALE E PROFONDO

8.2.1 Interpretazione dei dati analitici

La valutazione dei risultati analitici relativi alla matrice suolo, indagata nell'ambito della caratterizzazione delle aree pubbliche, è stata svolta tenendo conto della diversa destinazione d'uso delle zone, così come fornita dal Comune della Spezia e dal Comune di Lerici e riportata nella Tav. 8.0.

In generale, l'area di competenza pubblica risulta prevalentemente essere destinata ad uso verde e residenziale e, pertanto, la maggior parte dei suoli indagati sono soggetti al limite di Tabella 1, Col. A del DM 471/99, ad eccezione dei punti S01, S02, S04, SUP072, SUP075, SUP077, SUP082 (situati nel lotto III) e dei punti S19 e SUP014 (lotto I) che, trovandosi in area a destinazione industriale, sono invece soggetti al limite di Col. B.

La discussione svolta è stata supportata dalla cartografia illustrata al cap. 7.1 e dai grafici di seguito presentati, nei quali, per ogni parametro, è stata riportata la distribuzione del rapporto fra la concentrazione rilevata e il valore limite riportato in Tabella 1, Col. A DM 471/99 (valori dunque adimensionali).

In tali grafici, le ordinate rappresentano i piani di profondità delle diverse sezioni delle carote (C1, C2, C3, …..), su cui si distribuiscono i valori e le ascisse rappresentano il valore del rapporto tra la concentrazione determinata e la CLA di colonna A della Tabella 1 del DM 471/99.

Il valore di ascissa pari ad 1 identifica la concentrazione di inquinante pari alla CLA colonna A e, sulla base del rapporto numerico tra il valore di CLA colonna B e di CLA colonna A dell'inquinante considerato, viene visualizzato il valore dell'ascissa per cui risulta superato anche il valore di CLA di colonna B.

Sulla base di questo vengono identificate tre aree:

- valori di ascissa < di 1: area caratterizzata da concentrazioni minori al limite della colonna A;
- valori di ascissa compresi tra 1 e il valore del rapporto CLA Col. B/CLA Col. A (dipende dallo specifico inquinante considerato, ad esempio per il parametro piombo, i cui valori di CLA sono rispettivamente 100 e 1000 mg/kg, tale valore è pari a 10 mentre per l'arsenico, i cui valori di CLA sono rispettivamente 20 e 50 mg/kg, è pari a 2,5): area caratterizzata da concentrazioni maggiori del limite della colonna A, ma minori del limite della colonna B;

- valori di ascissa maggiori del valore del rapporto CLA Col. B/CLA Col. A: area caratterizzata da concentrazioni maggiori del limite della colonna B.

Ai fini di una più immediata visualizzazione, i valori di concentrazione inferiori al limite di colonna B sono indicati in colore azzurro, con una crocetta se inferiori anche al limite di quantificazione strumentale, altrimenti con un quadratino. Vengono, infine, indicati in colore rosso i superamenti del valore limite delle aree industriali (Col. B).

Con un solo grafico pertanto si hanno informazioni, per ciascun parametro, sia sulla distribuzione dei superi in senso verticale, sezione per sezione, che sull'entità di tali superi: è possibile quindi confrontare l'andamento della contaminazione passando dalle sezioni superficiali a quelle più profonde.

Inoltre, per ogni inquinante significativo, vengono riportati in specifiche tabelle i livelli di concentrazione che, per ogni sezione analizzata di ciascuna stazione, superano i valori limite, riferiti alle due diverse destinazione d'uso dei punti. Tali tabelle sono state realizzate tenendo conto dei cinque lotti in cui è stato suddiviso il Sito Nazionale di Pitelli e dei punti cosiddetti "bianchi".

Infine, in All. 8.3 insieme alle stratigrafie dei sondaggi geognostici effettuati sono riportati, per ciascun campione, i parametri organici e inorganici che superano il limite di riferimento (Col. A o Col. B a seconda della destinazione d'uso prevista per l'area in cui ricade il punto sondato) e, per ogni parametro, la concentrazione riscontrata espressa come valore normalizzato al limite adottato. Relativamente al parametro arsenico è stato stabilito (si veda cap. 8.2.3) un valore di fondo naturale dell'area pari a 50 mg/Kg, peraltro coincidente con il limite di Col. B del DM 471/99, che è diventato il limite di riferimento adottato nella realizzazione delle rappresentazioni grafiche proposte.

Piombo

E' il parametro inorganico più critico che presenta il maggior numero di superamenti delle CLA del DM 471/99.

Nello strato superficiale, ben 83 stazioni su 126 (pari a circa il 66%) superano il limite della Col. A e, di queste, 16 superano il limite della Col. B con valori anche molto elevati. I valori massimi, superiori a 10 volte la CLA di colonna B si sono riscontrati nella stazione SUP030, facente parte del lotto I, (vicino all'impianto industriale ex PbO, oggi denominato Penox) e nella stazione SUP095, ubicata nel quinto lotto (vicino alla zona ove si trovava la ciminiera ex Pertusola), rispettivamente pari a 13.862 mg/kg e pari a 14.590 mg/kg.

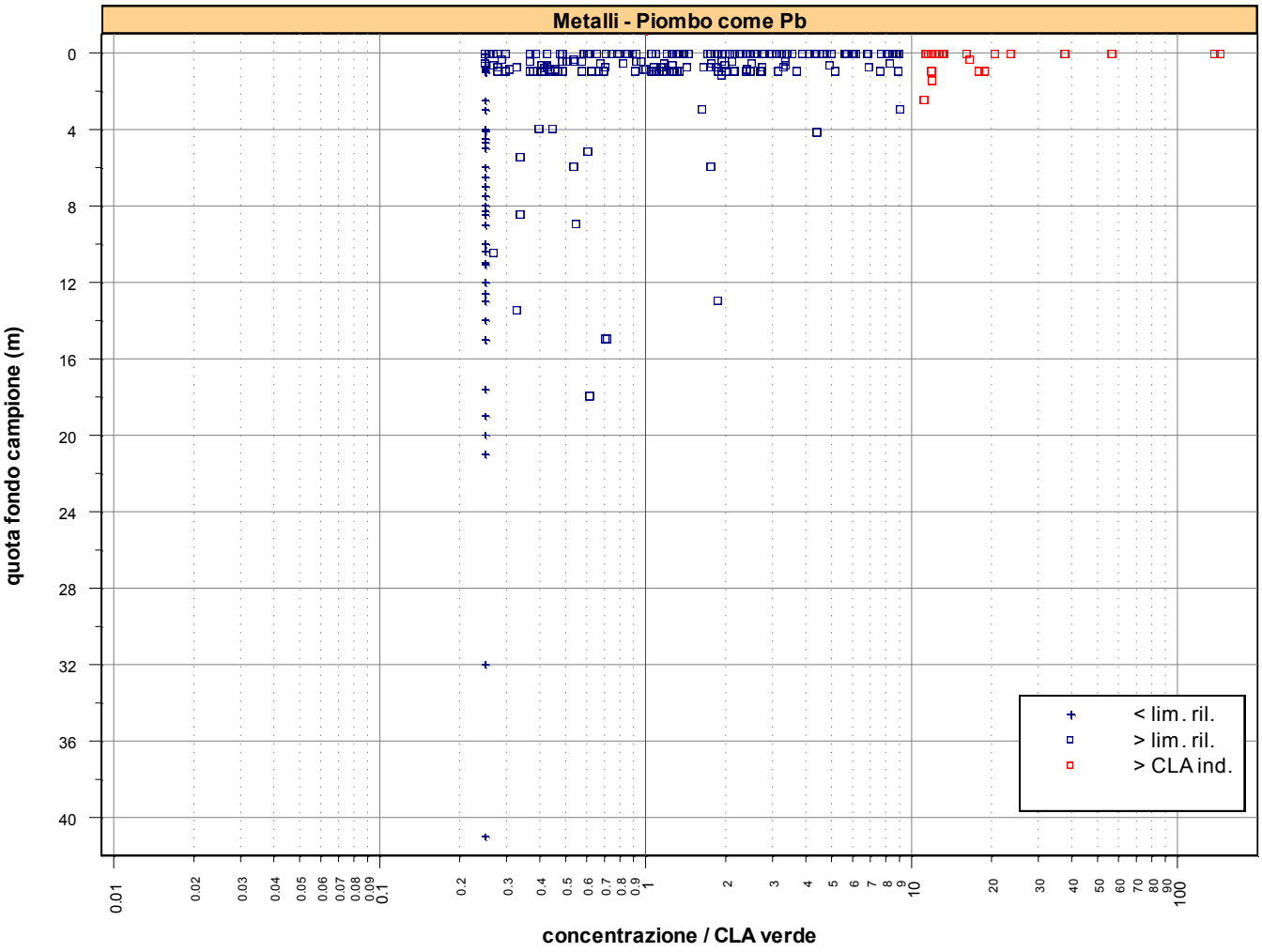
Anche lo strato C2 presenta un elevato numero di superamenti della colonna A (55 punti su 125 esaminati, pari a circa il 44%), quattro dei quali superano anche la CLA colonna B.

E' opportuno inoltre segnalare come i punti cosiddetti "bianchi" presentino concentrazioni non trascurabili nei due strati C1 e C2, con 8 campioni che superano il limite di colonna A e tra i quali si distinguono i punti SUP096 e SUP104 con valori che si attestano intorno ai 770 mg/kg.

Negli strati profondi (C3 e C5) si evidenziano 7 superi del limite di colonna A, dei quali uno localizzato nello strato più profondo (12.5-13 m da p.c.) del punto S21. Infine, i punti S01 e S18 nello strato C3 (rispettivamente 1-1.5 e 1-2.5 m da p.c.) superano anche il limite per le aree industriali.

Va tenuto presente che il punto S23, che risulta contaminato, è localizzato in zona di riporto rifiuti, in un'area limitrofa alla strada.

Di seguito si riportano le tabelle dei punti in cui si evidenziano superamenti, suddivise per lotti.


Metalli - Piombo come Pb
quota fondo campione (m)
0
4
8
12
16
20
24
28
32
36
40
concentrazione / CLA verde
0.01
0.02
0.03
0.04
0.05
0.06
0.07
0.08
0.09
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
< lim. ril.
> lim. ril.
> CLA ind.

Punti in cui il parametro Piombo supera il limite DM 471/99 (Col. A: 100 mg/kg)

Lotto I

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
S08	C1	417
S13	C1	132
S13	C3	177
S14	C1	229
S14	C2	373
SUP001	C1	249
SUP003	C1	141
SUP005	C1	279
SUP006	C1	878
SUP007	C1	887
SUP008	C2	115
SUP009	C1	469
SUP010	C1	1332
SUP011	C1	187
SUP012	C1	342
SUP012	C2	117
SUP014*	C1	140
SUP014*	C2	249
SUP015	C1	281
SUP015	C2	108
SUP016	C1	326
SUP017	C1	886
SUP017	C2	118
SUP018	C1	172

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
SUP019	C1	1272
SUP019	C2	127
SUP020	C1	1327
SUP021	C1	3799
SUP021	C2	118
SUP022	C1	1164
SUP023	C1	201
SUP023	C2	252
SUP024	C1	692
SUP024	C2	332
SUP025	C1	301
SUP026	C1	121
SUP026	C2	106
SUP029	C1	110
SUP030	C1	13862
SUP030	C2	132
SUP055	C1	390
SUP055	C2	276
SUP080	C1	439
SUP085	C1	857
SUP085	C2	202
SUP086	C1	623
SUP086	C2	135

*punti ricadenti in area a destinazione commerciale e industriale (limite Col. B: 1000 mg/kg)

Lotto II

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
S20	C1	141
S20	C2	194
S21	C2	273
S21	C5	188
S22	C2	111
S22	C3	164
S23	C1	505
S23	C2	1197
S23	C3	912
SUP032	C1	1142
SUP032	C2	272
SUP033	C1	816
SUP033	C2	242
SUP034	C1	1194
SUP034	C2	108

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
SUP036	C1	218
SUP036	C2	101
SUP037	C1	2373
SUP037	C2	144
SUP039	C1	227
SUP042	C1	609
SUP043	C1	295
SUP043	C2	186
SUP046	C1	1191
SUP046	C2	195
SUP047	C1	570
SUP074	C1	904

Lotto III

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
S01*	C1	106
S01*	C3	1202
S02*	C1	146
S03	C3	444
SUP081	C1	359
SUP084	C1	242
SUP088	C1	127
SUP089	C1	139
SUP089	C2	110

*Punti ricadenti in area a destinazione commerciale e industriale (limite Col. B: 1000 mg/kg)

Lotto IV

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
S17	C1	187
S18	C1	209
S18	C2	1894
S18	C3	1123
SUP031	C1	311
SUP035	C1	183,5
SUP035	C2	113
SUP038	C1	504
SUP038	C2	200
SUP044	C1	2072
SUP045	C1	576
SUP049	C1	434
SUP049	C2	277
SUP050	C2	213
SUP051	C1	563
SUP051	C2	218
SUP054	C1	259
SUP054	C2	166
SUP057	C1	1281
SUP057	C2	898
SUP059	C1	467
SUP059	C2	216
SUP060	C1	485

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
SUP061	C1	438
SUP061	C2	495
SUP062	C1	1618
SUP062	C2	1798
SUP063	C1	826
SUP063	C2	241
SUP064	C1	248
SUP064	C2	128
SUP065	C1	1316
SUP065	C2	695
SUP066	C2	318
SUP067	C1	240
SUP067	C2	189
SUP068	C1	602
SUP070	C1	258
SUP070	C2	129
SUP073	C1	313
SUP076	C1	177
SUP078	C1	391
SUP079	C1	134
SUP079	C2	177
SUP091	C1	195
SUP091	C2	117

Lotto V

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
SUP092	C1	313
SUP092	C2	339
SUP093	C1	5705
SUP093	C2	834
SUP094	C1	685
SUP094	C2	337
SUP095	C1	14590
SUP095	C2	1666

Bianchi

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
SUP096	C1	196
SUP096	C2	767
SUP099	C2	178
SUP101	C2	127
SUP103	C2	195
SUP104	C1	773
SUP104	C2	519
SUP105	C1	135

Zinco

E' il parametro inorganico che dopo il Piombo presenta il maggior numero di superamenti del limite colonna A del DM 471/99.

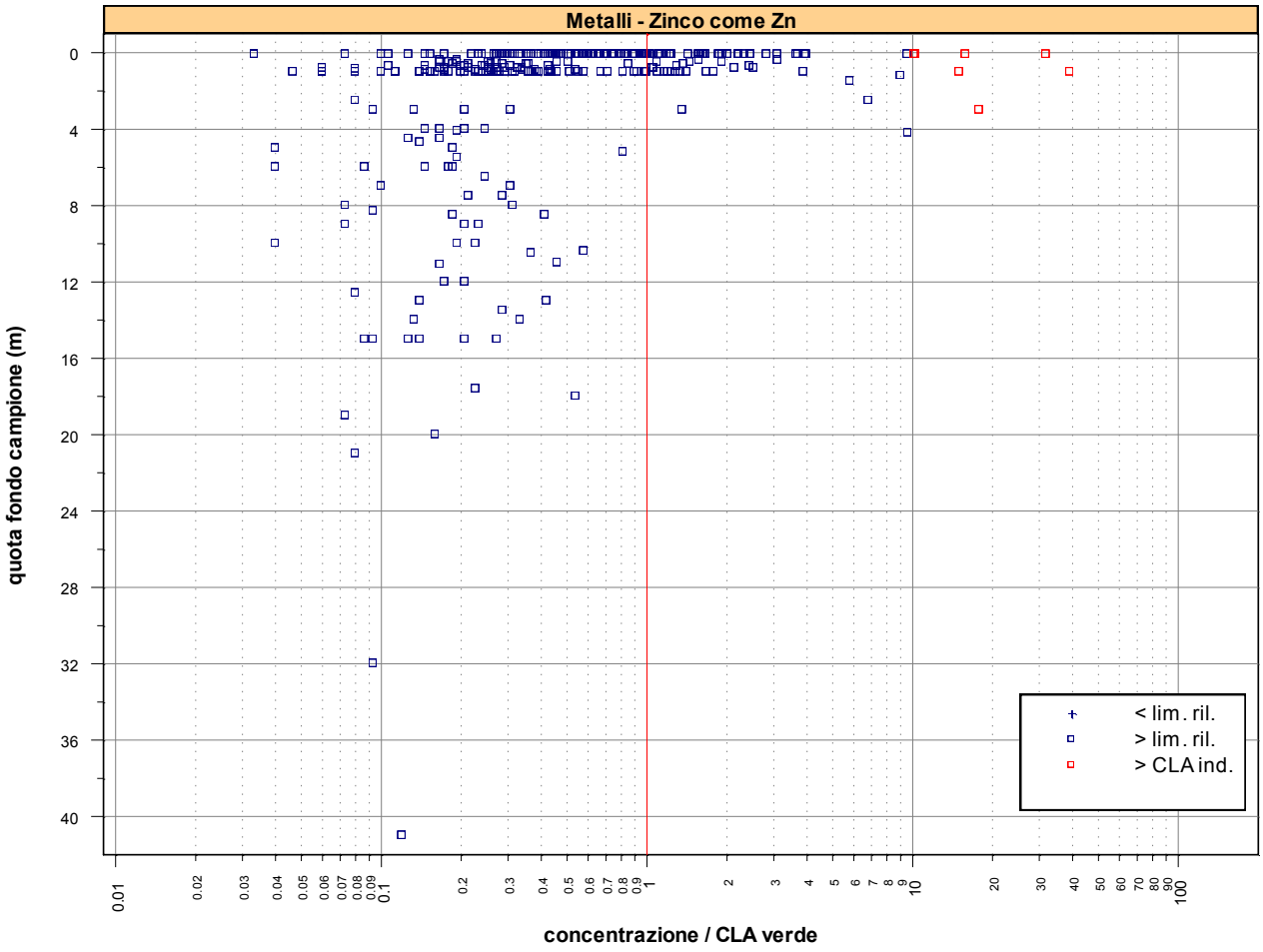
In particolare, nello strato più superficiale C1, 41 stazioni superano la CLA colonna A e di questi 4 superano la CLA colonna B, con valori anche molto elevati nel lotto IV (S17: 2379 mg/kg e S18: 4767 mg/kg).

Anche lo strato C2 presenta inquinamento da Zinco con 25 superamenti della colonna A e di questi 2 superano la CLA colonna B (S18: 5873 mg/kg, localizzato nel lotto IV e S23: 2251 mg/kg, localizzato nel lotto II).

Anche qui, come per il Piombo, è opportuno segnalare, tra i punti che presentano dei superi, i "bianchi" dove si sono rilevati 6 campioni inquinati (valore massimo riscontrato nel punto SUP104 con 368 mg/kg).

Relativamente agli strati profondi si sono riscontrati 5 superamenti negli strati C3 dei quali quello più rilevante è rappresentato dal punto S23 (2675 mg/kg nello strato 1-3 m da p.c.), localizzato nel secondo lotto, che supera il limite per le aree industriali pari a 1500 mg/kg ma che, come già precedentemente specificato, è stato realizzato in zona di riporto rifiuti.

Di seguito si riportano le tabelle dei punti in cui si evidenziano superamenti, suddivise per lotti.



Punti in cui il parametro Zinco supera il limite DM 471/99 (Col. A: 150 mg/kg)

Lotto I

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/Kg)
SUP007	C1	151
SUP010	C1	154
SUP014*	C1	184
SUP014*	C2	185
SUP015	C1	334
SUP016	C1	350

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/Kg)
SUP017	C1	154
SUP018	C1	170
SUP021	C1	151
SUP023	C1	251
SUP023	C2	206

*Punti ricadenti in area a destinazione commerciale e industriale (limite Col. B: 1500 mg/kg)

Lotto II

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/Kg)
S20	C1	302
S20	C2	1355
S22	C1	168
S22	C2	180
S22	C3	204
S23	C1	1433
S23	C2	2251
S23	C3	2675
S24	C2	252

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/Kg)
SUP033	C1	289
SUP039	C1	179
SUP046	C1	240
SUP074	C1	167

Lotto III

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/Kg)
S01*	C1	424
S01*	C3	873
S02*	C1	303
S02*	C2	165

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/Kg)
S03	C3	1442
S04*	C2	268
SUP075*	C2	466

*Punti ricadenti in area a destinazione commerciale e industriale (limite Col. B: 1500 mg/kg)

Lotto IV

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/Kg)
S17	C1	2379
S18	C1	4767
S18	C2	5873
S18	C3	1025
SUP035	C1	247
SUP038	C1	333
SUP038	C2	195
SUP044	C1	557
SUP049	C1	592
SUP049	C2	379
SUP050	C2	218
SUP051	C1	282
SUP054	C1	184
SUP054	C2	160

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/Kg)
SUP059	C1	548
SUP059	C2	201
SUP060	C1	237
SUP062	C1	1523
SUP062	C2	583
SUP063	C1	369
SUP063	C2	175
SUP065	C1	465
SUP065	C2	321
SUP068	C1	186
SUP070	C1	244
SUP076	C1	166
SUP091	C1	332
SUP091	C2	158

Lotto V

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/Kg)
SUP092	C2	366
SUP093	C1	598
SUP094	C1	280
SUP094	C2	164
SUP095	C1	1544
SUP095	C2	236

Bianchi

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/Kg)
SUP096	C1	235
SUP096	C2	193
SUP103	C2	288
SUP104	C1	368
SUP104	C2	212
SUP105	C1	215

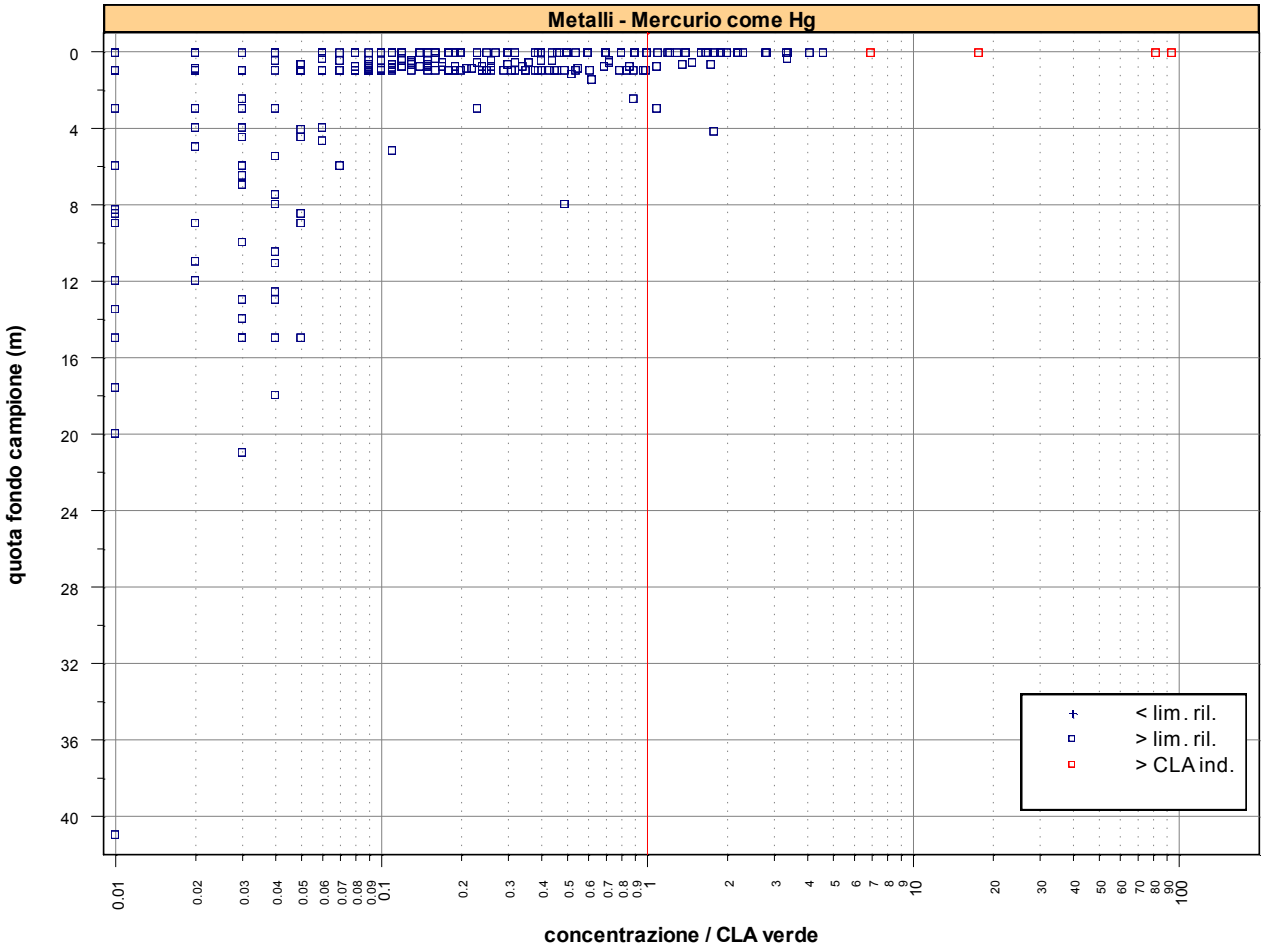
Mercurio

Molto significativa è anche la presenza di Mercurio con superamento dei livelli delle CLA del DM 471/99.

Nello strato superficiale C1, 29 stazioni superano la CLA colonna A e di questi 4 superano la CLA colonna B con valori anche molto elevati che in due stazioni, superano più di 10 volte il limite di 5 mg/kg. In particolare, i valori massimi sono stati riscontrati nella stazione SUP094 pari a 94,2 mg/kg e nella stazione SUP095 pari a 81,9 mg/kg, ubicate entrambe nel lotto Lerici (V), la seconda prossima alla zona ove si trovava la ciminiera ex Pertusola.

Lo strato C2 presenta invece 5 superamenti della colonna A, localizzati nei lotti IV e V, ma nessun supero della colonna B.

Nello strato C3 dei punti S03 (1-4.2 m da p.c.) e S23 (1-3 m da p.c.) si sono riscontrati gli unici due superamenti del limite di colonna A, con valori comunque inferiori al limite previsto per le aree industriali.



Punti in cui il parametro Mercurio supera il limite DM 471/99 (Col. A: 1 mg/kg)

Lotto I

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
SUP019	C1	1,4
SUP021	C1	2,2
SUP022	C1	2
SUP029	C1	1,6

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
SUP030	C1	2,2
SUP085	C1	1,4
SUP086	C1	1,1

Lotto II

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
S23	C3	1,09
SUP032	C1	2,2
SUP033	C1	1,9
SUP037	C1	3,4

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
SUP040	C1	1,8
SUP046	C1	1,6
SUP047	C1	2,8
SUP074	C1	4,09

Lotto III

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
S03	C3	1,79

Lotto IV

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
S17	C1	3,35
SUP038	C1	4,6
SUP038	C2	1,74
SUP044	C1	1,7
SUP045	C1	1,3
SUP051	C1	1,7

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
SUP060	C1	17,7
SUP062	C1	2,3
SUP065	C1	1,9
SUP065	C2	1,09
SUP068	C1	1,2
SUP073	C1	1,22

Lotto V

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
SUP092	C1	1,67
SUP092	C2	1,36
SUP093	C1	6,94
SUP093	C2	1,48

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
SUP094	C1	94,2
SUP095	C1	81,9
SUP095	C2	3,37

Bianchi

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
SUP104	C1	2,82

Arsenico

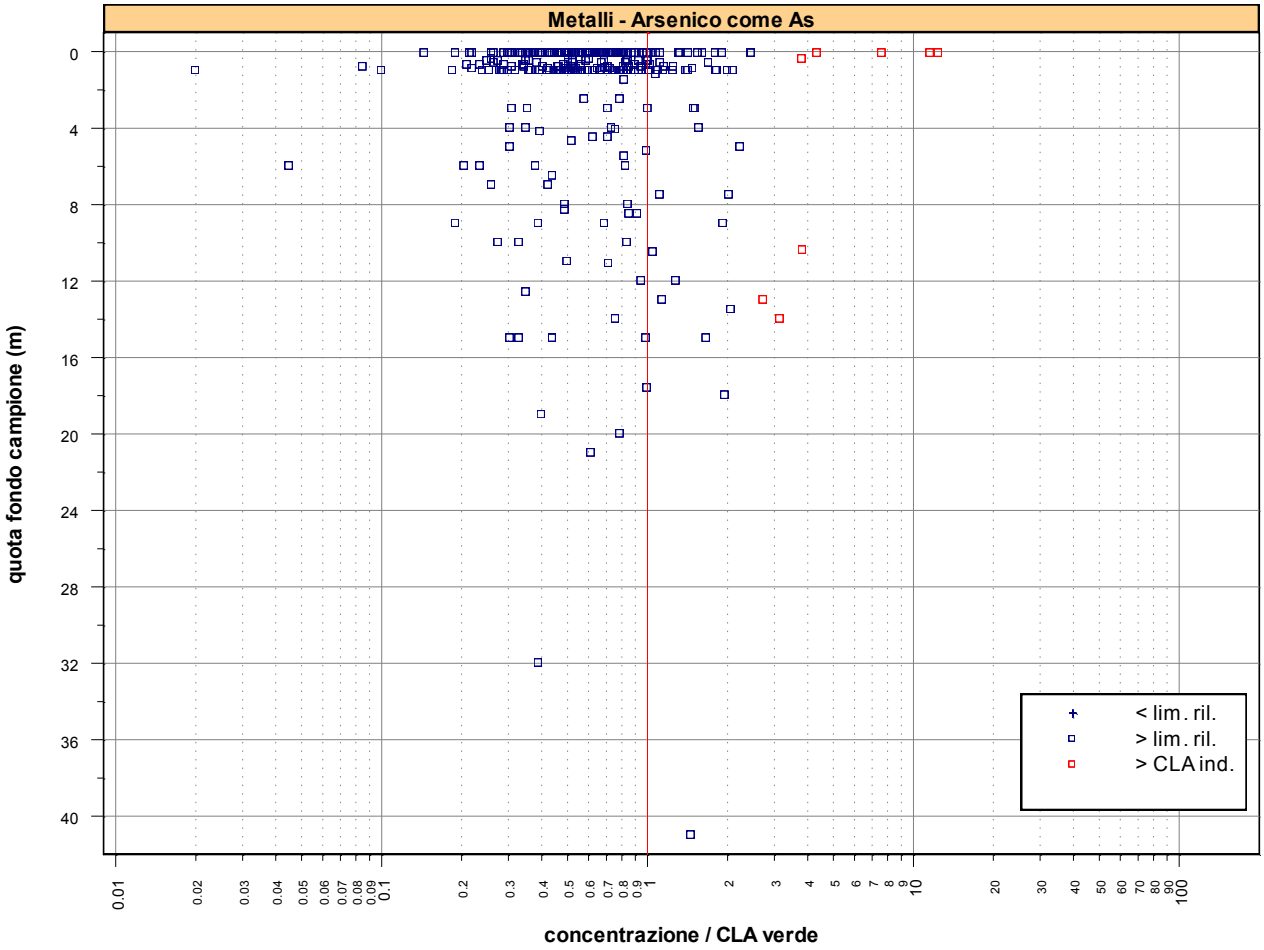
Per quanto riguarda la determinazione dell'arsenico nello strato più superficiale, si sono rilevati superamenti del limite per le aree verdi e residenziali in 16 punti e in 4 di questi, localizzati nel lotto V (SUP093, SUP094 e SUP095) e nel lotto I (S05), viene superato anche il limite di colonna B (50 mg/kg). I valori massimi sono stati riscontrati nella stazione SUP094, pari a 249 mg/kg e nella stazione SUP095, pari a 232 mg/kg, ubicate entrambe nel lotto Lerici (V), la seconda prossima alla zona ove si trovava la ciminiera della ex Pertusola.

Lo strato C2 evidenzia 19 punti su 125 che superano il limite di colonna A ed uno solo (SUP095: 76,4 mg/kg) il limite di colonna B.

Come si osserva dal grafico sotto riportato, a differenza dei parametri precedentemente analizzati, l'Arsenico è stato rilevato in concentrazioni superiori al limite anche in campioni prelevati dagli strati più profondi. In particolare, si evidenziano 17 superamenti, distribuiti in 10 punti differenti; le situazioni più critiche sono rappresentate dal punto S20 che nei due strati C4 (5.2-10.4 m da p.c.) e C5 (10.4-14 m da p.c.), con valori pari rispettivamente a 76,8 mg/kg e 63,1 mg/kg, supera il limite di colonna B e dal punto S21 che nello strato C5 (12.5-13 m da p.c.) evidenzia il valore di 54,7 mg/kg. Inoltre, si osserva la presenza di arsenico anche a profondità più elevate, sempre nel punto S20, strato C7 (17.6-18 m da p.c.) e nel punto S24, strato C6 (40-41 m da p.c.).

I superamenti totali di arsenico rispetto alla colonna A sono 52.

L'andamento delle concentrazioni di Arsenico, anche ad elevate profondità, sarà oggetto di un approfondimento specifico (cap. 8.2.3) nel quale, a seguito di considerazioni ed approfondimenti di tipo geologico e idrogeologico, supportati da un'analisi statistica, verrà individuato un valore di fondo naturale.



Punti in cui il parametro Arsenico supera il limite DM 471/99 (Col. A: 20 mg/kg)

Lotto I

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
S05	C1	152,6
S05	C2	28,5
S12	C2	25
S12	C3	44,7
S12	C4	22,3
S13	C4	25,6
S19*	C5	33,4

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
SUP004	C1	31
SUP025	C1	22,4
SUP025	C2	36,5
SUP026	C2	21,9
SUP029	C2	22,4
SUP055	C2	22

*Punto ricadente in area a destinazione commerciale e industriale (limite Col. B: 50 mg/kg)

Lotto II

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
S20	C2	21,5
S20	C4	76,8
S20	C5	63,1
S20	C7	39,2
S21	C3	31,3
S21	C5	54,7
S22	C4	21
S23	C2	36,3
S23	C3	29,9
S23	C5	22,8

S24	C3	30,4
S24	C6	29,2
SUP032	C1	49,1
SUP037	C1	28,6
SUP043	C2	23,2
SUP046	C1	32,3
SUP046	C2	40,1
SUP074	C1	26,6
SUP074	C2	23

Lotto III

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
S02*	C1	21,6

*Punto ricadente in area a destinazione commerciale e industriale (limite Col. B: 50 mg/kg)

Lotto IV

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
S17	C1	20,7
S17	C4	38,6
S18	C4	40,6
S18	C5	41,3
SUP031	C2	25,1

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
SUP045	C1	38,3
SUP045	C2	29,6
SUP058	C1	49,4
SUP059	C2	28
SUP063	C2	21,6

Lotto V

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
SUP092	C2	20,5
SUP093	C1	87,1
SUP093	C2	34

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
SUP094	C1	232
SUP095	C1	249
SUP095	C2	76,4

Bianchi

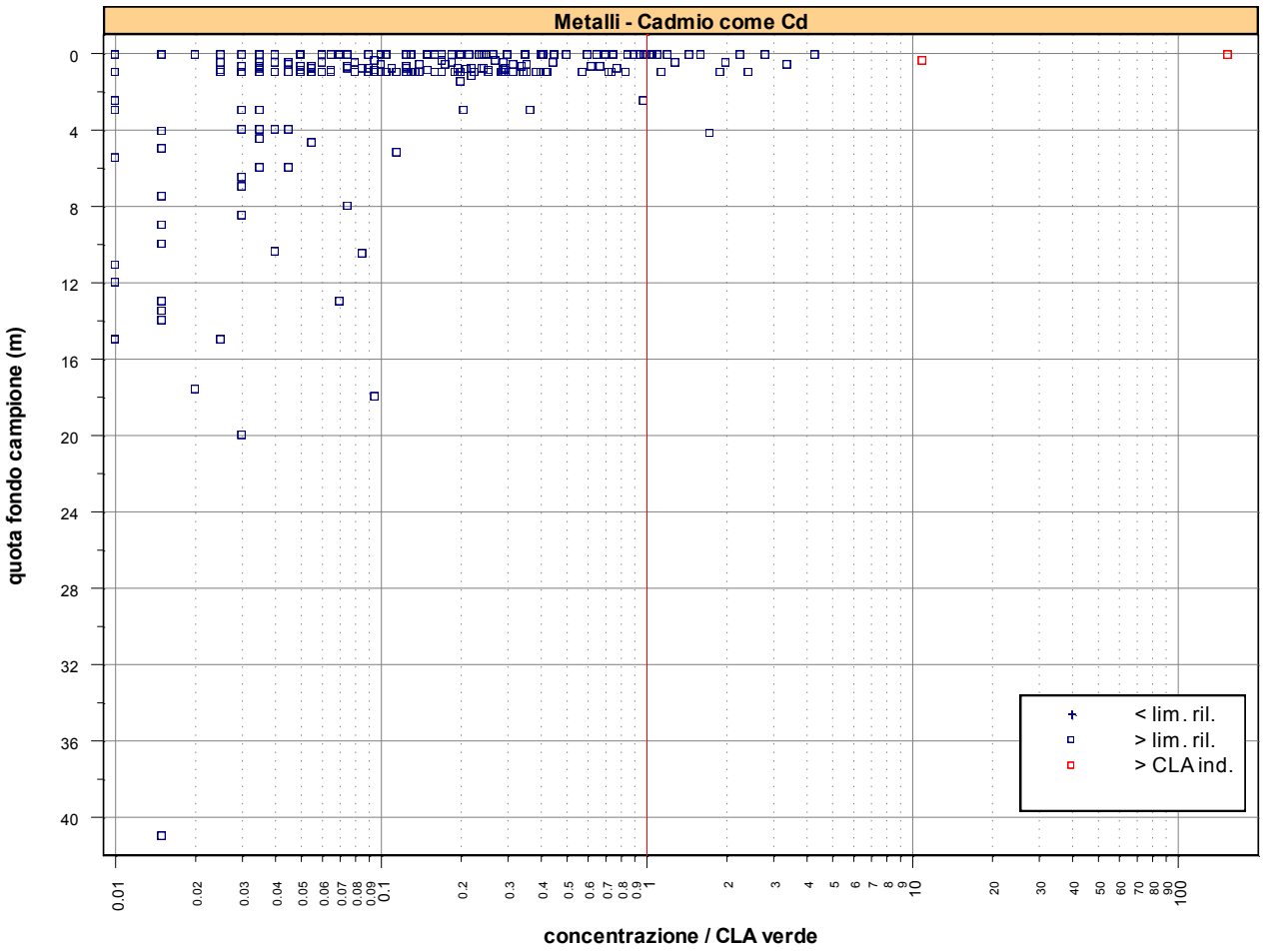
Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
SUP097	C1	36,1
SUP104	C1	26,3
SUP104	C2	42,1

Cadmio

Significativa è anche la presenza di Cadmio nello strato più superficiale che supera in 11 stazioni, distribuite nei diversi lotti, il limite della colonna A; il punto SUP095 (lotto V), con un valore pari a 308 mg/kg, risulta essere decisamente superiore a 10 volte il limite di colonna B (15 mg/kg).

Relativamente allo strato 0.1-1 m da p.c. si evidenziano sette superamenti, localizzati nei lotti IV, V e nei bianchi, con un supero più consistente, pari a 21,8 mg/kg, sempre nel punto SUP095.

L'unico superamento negli strati più profondi si evidenzia nel sondaggio S03 (3,46 mg/kg) alla profondità compresa tra 1 e 4.2 m da p.c.



Punti, ordinati per lotto, in cui il parametro Cadmio supera il limite DM 471/99 (Col. A: 2 mg/kg)

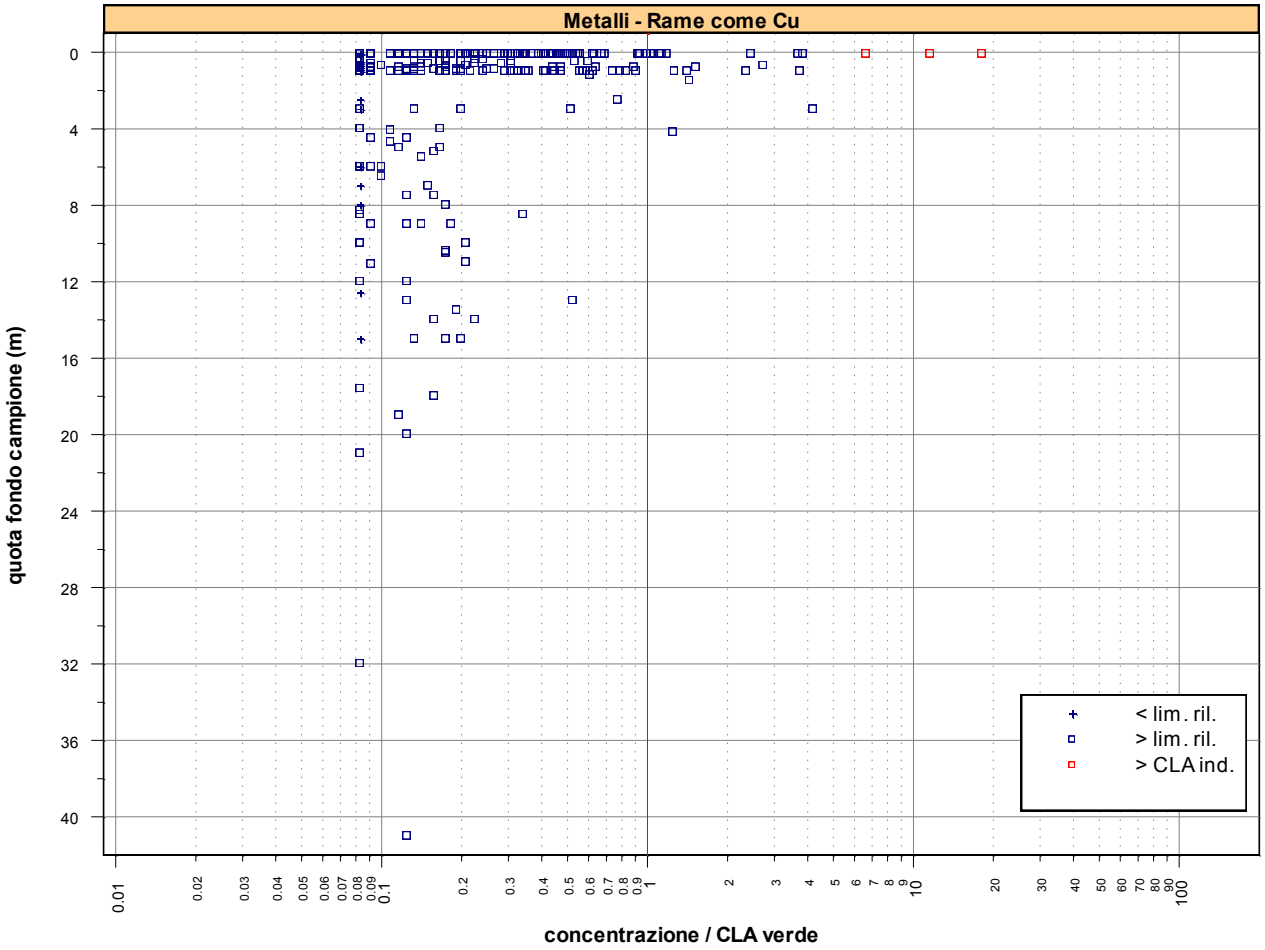
Codice Punto	Profondità	Lotto	Risultato Analisi (mg/Kg)
SUP085	C1	1	2,2
SUP086	C1	1	2,1
S23	C1	2	8,6
SUP046	C1	2	5,6
SUP074	C1	2	2,09
S03	C3	3	3,46
S18	C2	4	3,79
SUP044	C1	4	2,9
SUP050	C2	4	3,97
SUP062	C1	4	2,4
SUP068	C1	4	3,2
SUP093	C2	5	6,76
SUP094	C1	5	4,51
SUP094	C2	5	2,57
SUP095	C1	5	308,1
SUP095	C2	5	21,83
SUP096	C2	Bianco	2,28
SUP104	C1	Bianco	2,07
SUP104	C2	Bianco	4,84

Rame

Si rilevano 11 superi del limite aree verdi nello strato più superficiale, di cui 3 localizzati nei lotti IV (SUP038 e S18) e II (S23) superano anche il limite per le aree industriali (600 mg/kg).

Relativamente allo strato C2 (0.1-1 m da p.c.) si sono riscontrati 6 superi, localizzati nei lotti IV e II, che rimangono però sempre inferiori al limite di colonna B.

Negli strati più profondi si hanno 3 superi (S01- punto ricadente in area a destinazione industriale, S03 e S23) nello strato C3 e comunque contenuti entro i 4 m da p.c. e il cui valore massimo si aggira intorno a 500 mg/kg.



Punti, ordinati per lotto, in cui il parametro Rame supera il limite DM 471/99 (Col. A: 120 mg/kg)

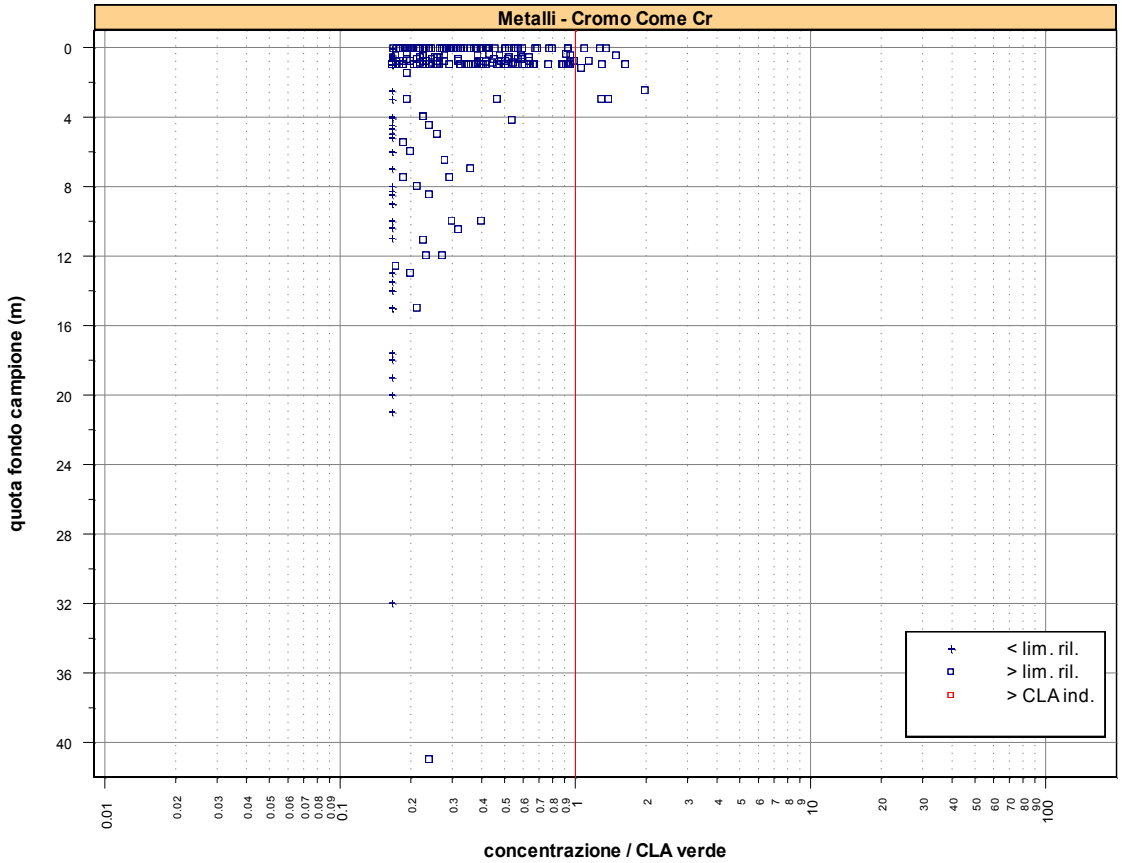
Codice Punto	Profondità	Lotto	Risultato Analisi (mg/Kg)
SUP015	C1	1	463
SUP025	C1	1	142
S21	C2	2	152
S23	C1	2	2179
S23	C2	2	283
S23	C3	2	505
S01*	C3	3	173
S02*	C1	3	134
S03	C3	3	150
SUP089	C1	3	124
S18	C1	4	1393
S18	C2	4	450
SUP038	C1	4	799
SUP038	C2	4	328
SUP044	C1	4	127
SUP049	C1	4	136
SUP049	C2	4	183
SUP051	C1	4	444
SUP051	C2	4	170
SUP105	C1	Bianco	295

*Punti ricadenti in area a destinazione commerciale e industriale (limite Col. B: 600 mg/kg)

Altri metalli

Relativamente al parametro Cromo totale si rilevano 11 superamenti complessivi (3 nello strato C1, 5 in C2 e 3 in C3), dei quali la maggioranza non supera 1,5 volte il limite di colonna A e il cui valore massimo è rappresentato da 298 mg/kg, determinato nello strato C3 (1-2.5 m da p.c.) del punto S18.

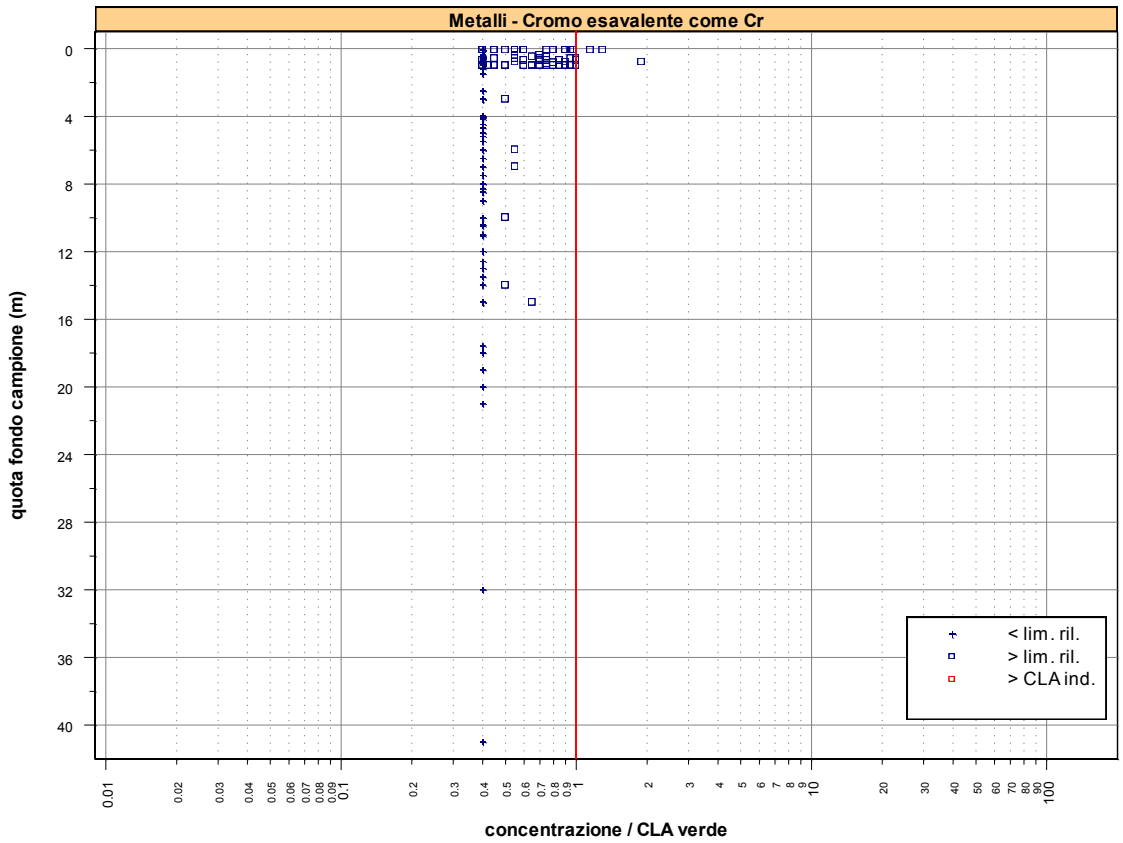
Il Cromo esavalente invece supera, solo nei due strati più superficiali, il limite per le aree ad uso verde pubblico in due punti differenti dai precedenti, il SUP031 con un supero lieve e il SUP040 in entrambi gli strati superficiali C1 e C2 (rispettivamente 2,6 mg/kg e 3,8 mg/kg).



Punti, ordinati per lotto, in cui il parametro Cromo totale supera il limite DM 471/99 (Col. A: 150 mg/kg)

Codice Punto	Profondità	Lotto	Risultato Analisi (mg/Kg)
S12	C1	1	204
S20	C2	2	160
S22	C3	2	209
S23	C3	2	195
S24	C2	2	246
SUP075*	C1	3	192
S18	C3	4	298
SUP049	C1	4	165
SUP054	C2	4	172
SUP094	C2	5	225
SUP104	C2	Bianco	196

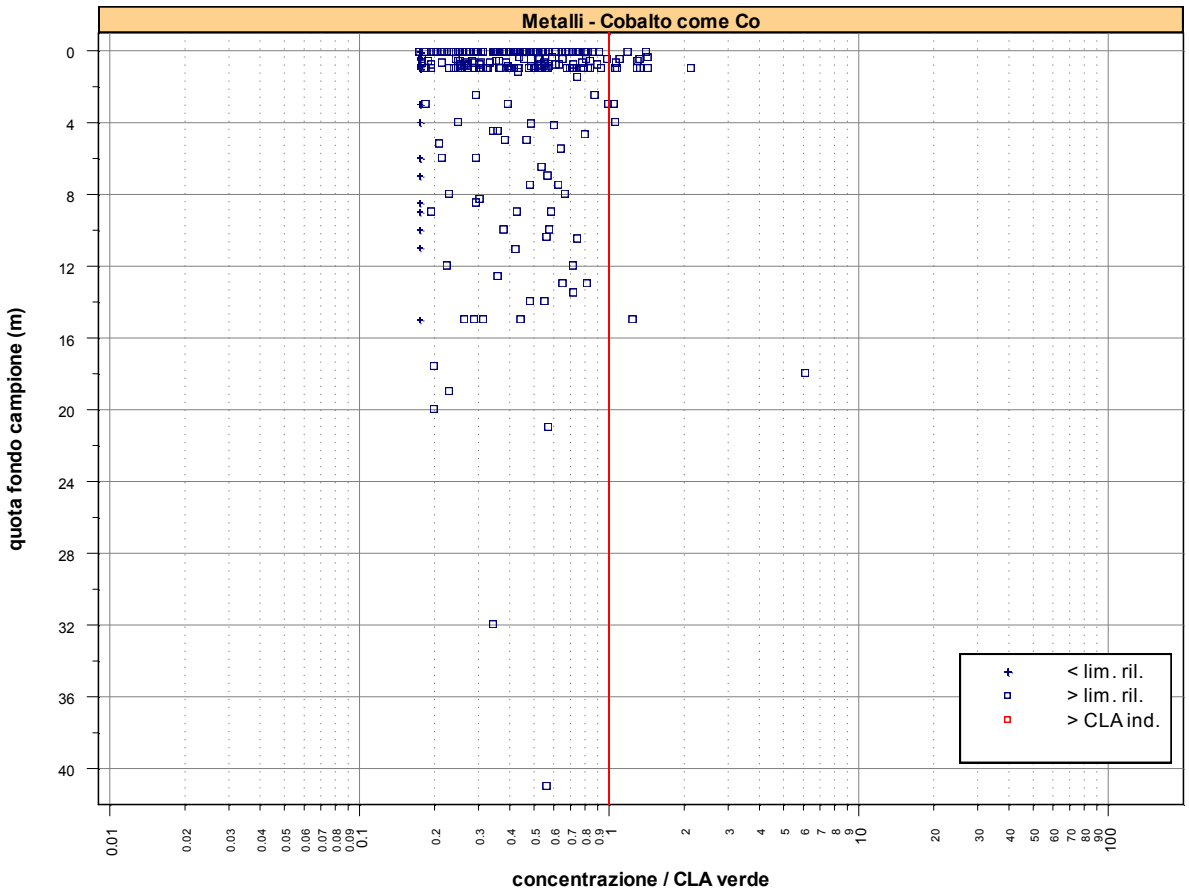
*Punto ricadente in area a destinazione commerciale e industriale (limite Col. B: 800 mg/kg)



Punti, ordinati per lotto, in cui il parametro Cromo VI supera il limite DM 471/99 (Col. A: 2 mg/kg)

Codice Punto	Profondità	Lotto	Risultato Analisi (mg/Kg)
SUP040	C1	2	2,6
SUP040	C2	2	3,8
SUP031	C1	4	2,3

Il Cobalto presenta 17 superamenti del limite di colonna A, distribuiti 2 nello strato più superficiale, 11 nello strato C2 e 4 negli strati più profondi; nella maggior parte si tratta di superi lievi (C<1,5 CLA), ma più diffusi negli strati profondi con un massimo di 123 mg/kg nello strato C7 della stazione S20.

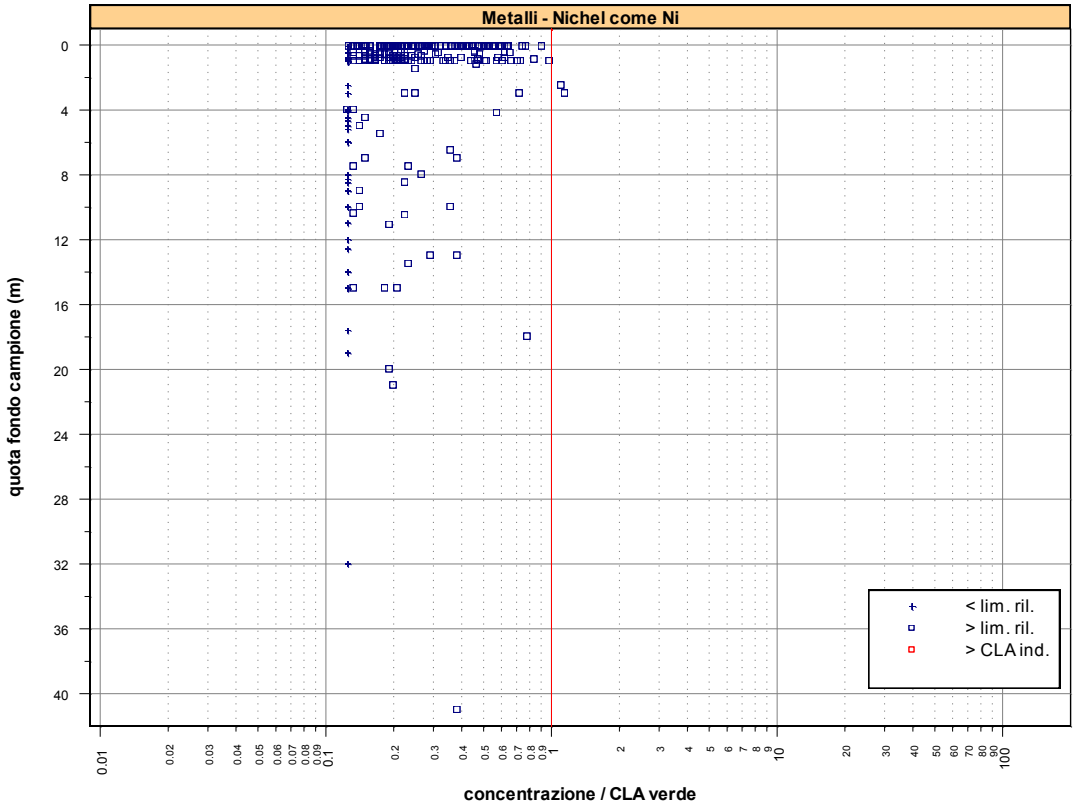


Punti, ordinati per lotto, in cui il parametro Cobalto supera il limite DM 471/99 (Col. A: 20 mg/kg)

Codice Punto	Profondità	Lotto	Risultato Analisi (mg/Kg)
S14	C3	1	21,3
S20	C7	2	123
S22	C2	2	21,7
S22	C3	2	21
S01*	C1	3	28,3
S01*	C2	3	26,8
S17	C5	4	25
SUP051	C2	4	21,3
SUP058	C2	4	21,4
SUP094	C2	5	26,7
SUP095	C2	5	28,7
SUP097	C2	Bianco	42,8
SUP098	C2	Bianco	26
SUP099	C2	Bianco	26,2
SUP103	C2	Bianco	22,2
SUP104	C1	Bianco	23,9
SUP104	C2	Bianco	28,8

*Punti ricadenti in area a destinazione commerciale e industriale (limite Col. B: 250 mg/kg)

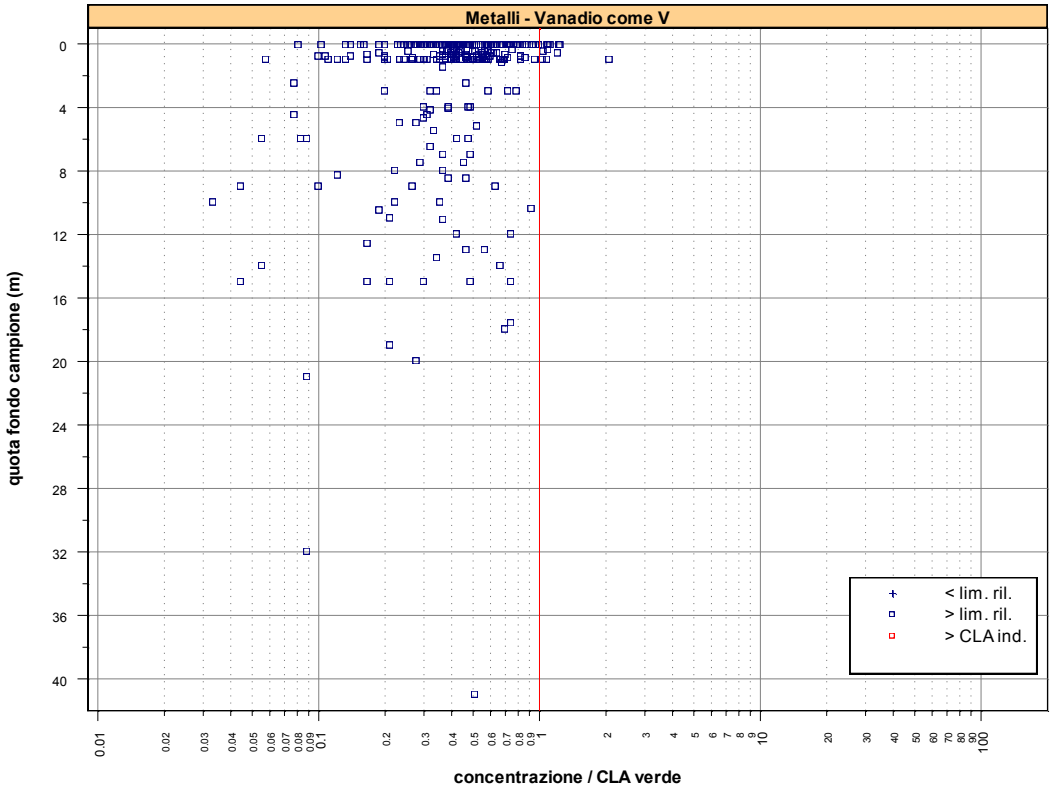
Per quanto riguarda il parametro Nichel non è stato determinato alcun superamento negli strati superficiali, mentre si evidenziano 2 superi lievi nello strato C3.



Punti, ordinati per lotto, in cui il parametro Nichel supera il limite DM 471/99 (Col. A: 120 mg/kg)

Codice Punto	Profondità	Lotto	Risultato Analisi (mg/Kg)
S23	C3	2	138
S18	C3	4	133

Infine, relativamente al Vanadio sono stati rilevati 11 superi complessivi, distribuiti esclusivamente sui due strati superficiali C1 e C2, dei quali uno solo (187 mg/kg) supera la CLA per più del 50%. Si sottolinea che 4 di questi superi appartengono ai punti “Bianchi”.



Punti, ordinati per lotto, in cui il parametro Vanadio supera il limite DM 471/99 (Col. A: 90 mg/kg)

Codice Punto	Profondità	Lotto	Risultato Analisi (mg/Kg)
SUP021	C1	1	101
SUP030	C1	1	99
S23	C2	2	187
SUP046	C1	2	98
SUP074	C1	2	112
SUP094	C2	5	93,9
SUP095	C2	5	98,8
SUP097	C1	Bianco	111
SUP099	C2	Bianco	109
SUP104	C2	Bianco	97,5
SUP105	C2	Bianco	93

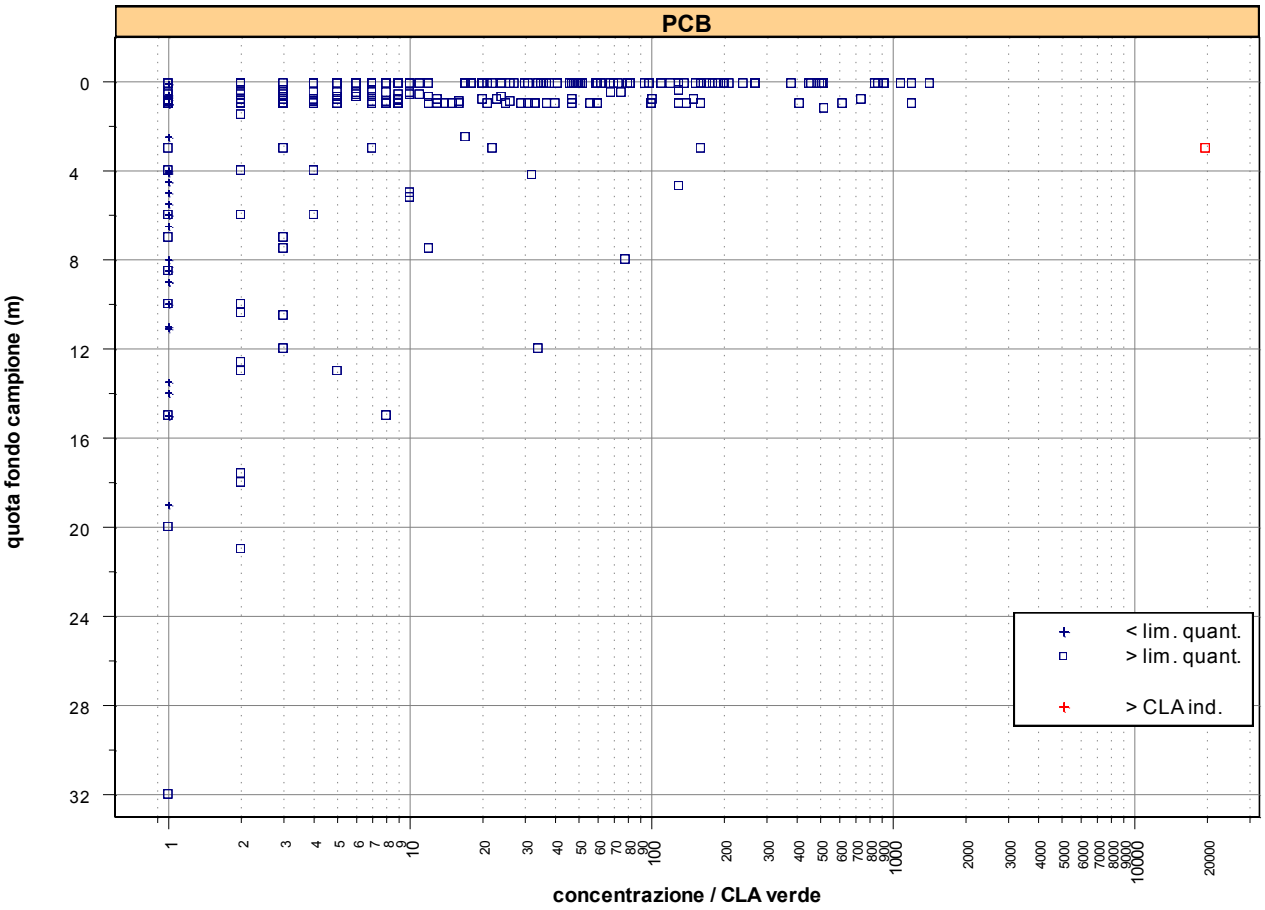
PCB

Come evidenziato dal grafico sotto riportato, i livelli di concentrazione di PCB sono risultati praticamente ovunque superiori al limite di colonna A del DM 471/99 (0.001mg/kg): 122 punti su 126 nello strato più superficiale C1, 109 punti su 125 nello strato C2; negli strati più profondi 31 campioni su 69 sono risultati inquinati, di cui 2 anche negli strati C7 dei punti S20 (17.6-18 m da p.c.) e S01 (8-12.6 m da p.c.); il punto S01 ricade però in area a destinazione industriale. Si è riscontrato un solo caso di superamento del limite di colonna B (5 mg/kg), che è risultato pari a ben 19.7 mg/kg nella stazione S23 strato C3 lotto II. Si fa presente che quest'ultimo punto è stato realizzato in zona di riporto rifiuti, in un'area limitrofa alla strada.

Relativamente ai campioni di "bianco" su 20 campioni prelevati, 19 sono risultati contaminati da PCB.

Si sottolinea, infine, che i campioni che superano il valore di 0,1 mg/kg sono in tutto 52 di cui 49 appartenenti al primo metro di profondità.

Considerato il numero elevato di campioni che sono risultati inquinati, nel seguito non sono state riportate, come per gli altri parametri, le tabelle con l'elenco dei punti che superano il limite di colonna A.


PCB
quota fondo campione (m)
0
4
8
12
16
20
24
28
32
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
2000
3000
4000
5000
6000
7000
8000
9000
10000
20000
concentrazione / CLA verde
< lim. quant.
> lim. quant.
> CLA ind.

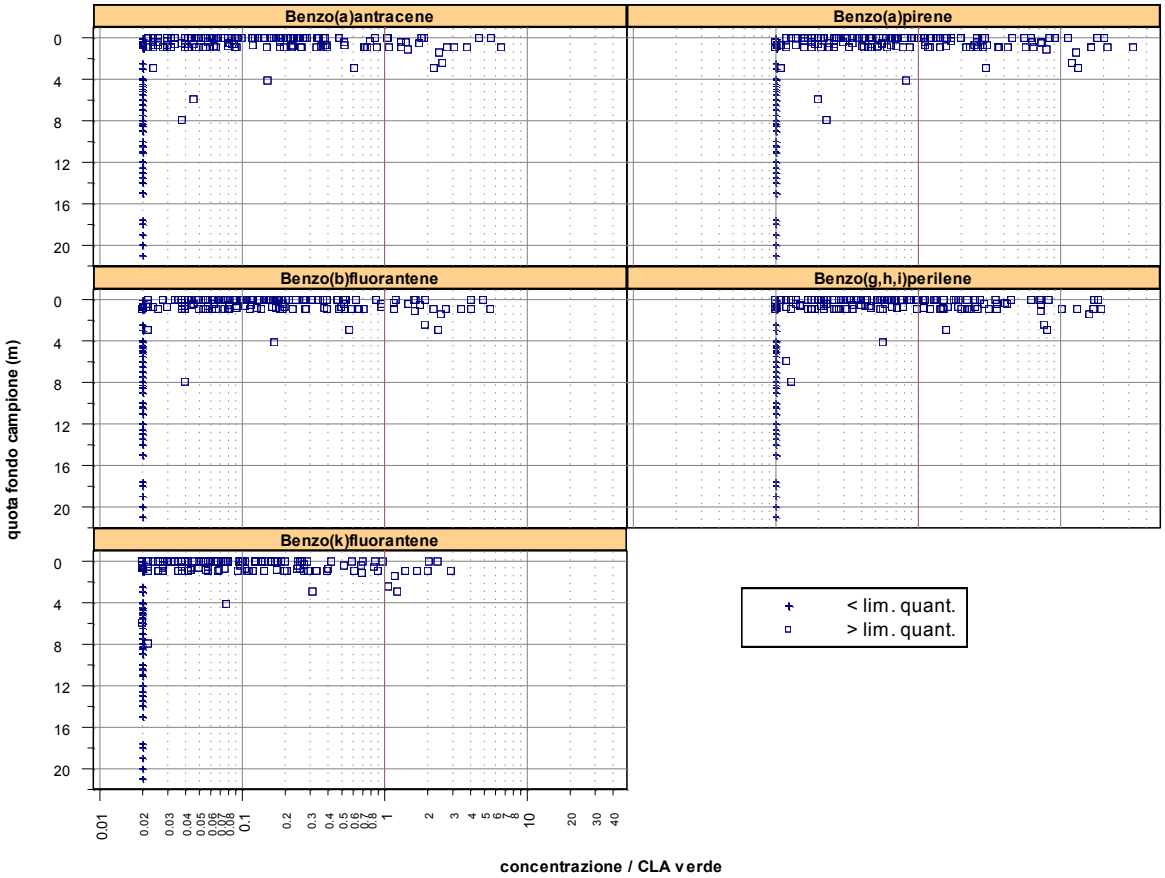
IPA

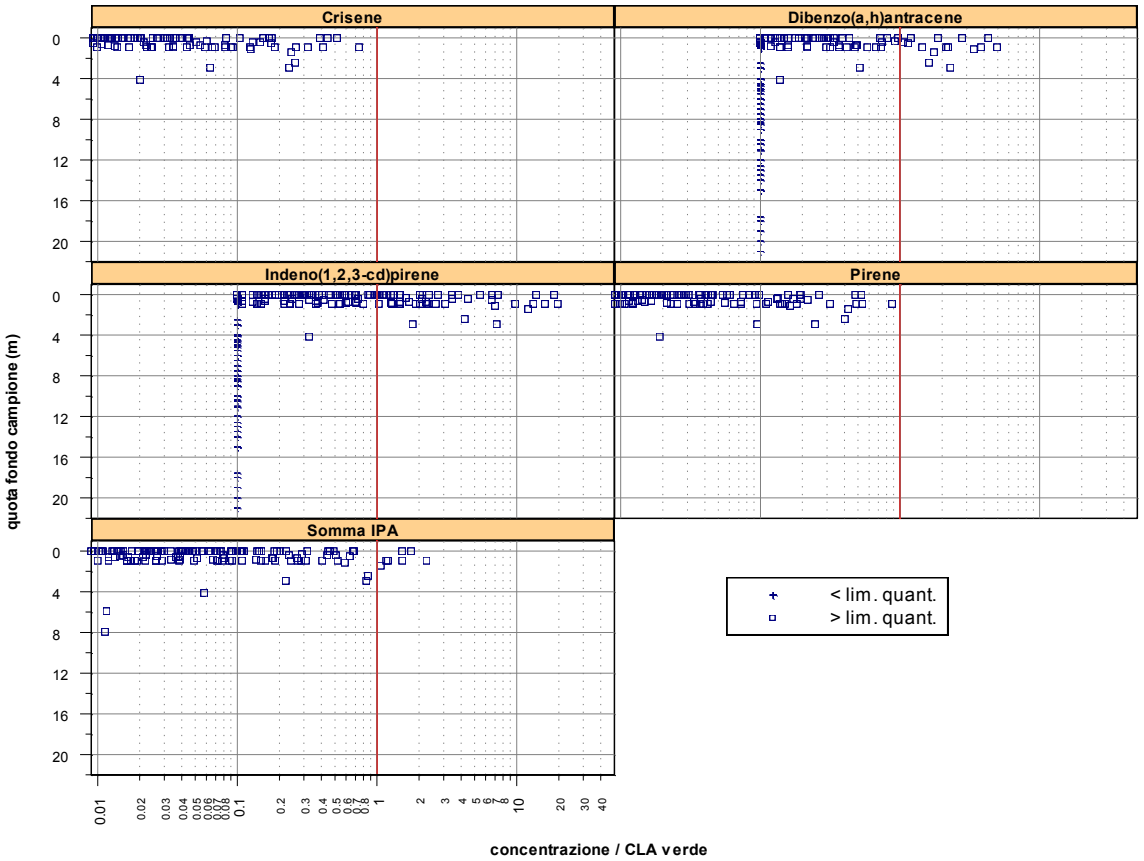
Gli Idrocarburi Policiclici Aromatici sono presenti in maniera significativa al di sopra della CLA colonna A in numerose stazioni. In particolare, nella tabella sottostante si riporta la situazione per ciascuna tipologia di IPA, dalla quale si osserva come i valori massimi siano stati quasi sempre riscontrati per il punto SUP062, situato nel lotto IV.

Tipologia IPA	n. superi C1 e C2	n. superi profondi	Max stazione	Valore max mg/Kg s.s.
Benzo(a)antracene	16	3	SUP062 C2 lotto4	3,31
Benzo(a)pirene	55	4	SUP062 C2 lotto4	3,26
Benzo(b)fluorantene	16	3	SUP062 C2 lotto4	2,80
Benzo(k)fluorantene	6	3	SUP062 C2 lotto4	1,47
Benzo(g,h,i)perilene	52	4	S23 C2 lotto2	1.95
Indeno(1,2,3-cd)pirene	47	4	SUP062 C2 lotto4	1,98
Dibenzo(a,h)antracene	12	3	SUP062 C2 lotto4	0,50

Per quanto riguarda la sommatoria IPA si osservano, come mostrano la tabella e il grafico sottostanti, 7 superamenti del limite di colonna A, localizzati in 6 stazioni e prevalentemente sugli strati superficiali.

Di seguito si riportano, inoltre, le tabelle con l'elenco dei punti in cui si sono evidenziati superamenti del limite; tale analisi è stata svolta per la sommatoria degli IPA e per i due parametri, Benzo(a)pirene e Benzo(g,h,i)perilene, ritenuti più critici per il numero di superi riscontrati.


Benzo(a)antracene
Benzo(a)pirene
Benzo(b)fluorantene
Benzo(g,h,i)perilene
Benzo(k)fluorantene
quota fondo campione (m)
concentrazione / CLA verde
< lim. quant.
> lim. quant.


Crisene
Dibenzo(a,h)antracene
Indeno(1,2,3-cd)pirene
Pirene
Somma IPA
quota fondo campione (m)
concentrazione / CLA verde
< lim. quant.
> lim. quant.

Punti, ordinati per lotto, in cui il parametro Sommatoria Policiclici Aromatici supera il limite DM 471/99 (Col. A: 10 mg/kg)

Codice Punto	Profondità	Lotto	Risultato Analisi (mg/kg)
S14	C2	1	12,107
S23	C2	2	15,339
S01*	C3	3	10,76
SUP062	C2	4	22,85
SUP067	C1	4	17,748
SUP067	C2	4	11,838
SUP096	C1	Bianco	15,282

*Punto ricadente in area a destinazione commerciale e industriale (limite Col. B: 100 mg/kg)

Punti in cui il parametro Benzo(a)pirene supera il limite DM 471/99 (Col. A: 0.1 mg/kg)

Lotto I

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
S07	C2	0,287
S14	C2	1,655
S19*	C1	0,139
SUP005	C2	0,262
SUP011	C1	0,144
SUP012	C1	1,141
SUP013	C1	0,135

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
SUP015	C1	0,285
SUP015	C2	0,144
SUP018	C1	0,112
SUP023	C1	0,463
SUP023	C2	0,744
SUP086	C1	0,201

*Punto ricadente in area a destinazione commerciale e industriale (limite Col. B: 10 mg/kg)

Lotto II

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
S20	C1	0,844
S20	C2	0,802
S22	C1	0,106
S22	C2	0,43
S22	C3	0,302

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
S23	C1	0,201
S23	C2	2,152
S23	C3	1,341
S24	C2	0,651
SUP032	C1	0,106
SUP046	C1	0,111

Lotto III

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
S01*	C1	0,626
S01*	C2	0,119
S01*	C3	1,3
S02*	C1	0,563
S02*	C2	0,573

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
SUP072*	C1	0,173
SUP072*	C2	0,159
SUP075*	C1	0,161
SUP075*	C2	0,172

*Punti ricadenti in area a destinazione commerciale e industriale (limite Col. B: 10 mg/kg)

Lotto IV

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
S18	C1	0,16
S18	C2	0,122
S18	C3	1,21
SUP035	C2	0,365
SUP044	C1	0,124
SUP049	C2	0,251
SUP050	C2	0,113
SUP051	C2	0,374
SUP054	C2	0,29
SUP059	C2	0,22

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
SUP062	C1	0,921
SUP062	C2	3,261
SUP065	C1	0,261
SUP065	C2	0,309
SUP066	C2	0,266
SUP067	C1	2,051
SUP067	C2	1,654
SUP068	C1	0,144
SUP076	C2	0,637
SUP091	C2	0,113

Lotto V

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
SUP093	C1	0,261
SUP095	C1	0,297

Bianchi

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
SUP096	C1	1,825
SUP096	C2	0,233
SUP103	C2	0,733
SUP105	C1	0,123

Punti in cui il parametro Benzo(g,h,i)perilene supera il limite DM 471/99 (Col. A: 0.1 mg/kg)

Lotto I

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
S07	C2	0,264
S14	C1	0,109
S14	C2	1,716
S16	C1	0,11
S19*	C1	0,185
S19*	C2	0,111
SUP005	C2	0,293
SUP011	C1	0,113

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
SUP012	C1	0,112
SUP013	C1	0,132
SUP015	C1	0,719
SUP015	C2	0,145
SUP023	C1	0,353
SUP023	C2	0,735
SUP086	C1	0,138

*Punto ricadente in area a destinazione commerciale e industriale (limite Col. B: 10 mg/kg)

Lotto II

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
S20	C1	0,734
S20	C2	0,732
S22	C2	0,224
S22	C3	0,159
SUP046	C1	0,113

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
S23	C1	0,153
S23	C2	1,953
S23	C3	0,814
S24	C2	0,316
SUP041	C2	0,123

Lotto III

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
S01*	C1	0,628
S01*	C3	1,607
S02*	C1	0,454
S02*	C2	0,361

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
SUP072*	C1	0,179
SUP072*	C2	0,15
SUP075*	C1	0,194
SUP075*	C2	0,411

*Punti ricadenti in area a destinazione commerciale e industriale (limite Col. B: 10 mg/kg)

Lotto IV

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
S18	C1	0,11
S18	C3	0,774
SUP035	C2	0,215
SUP044	C1	0,134
SUP049	C2	0,163
SUP051	C2	0,231
SUP054	C2	0,254
SUP059	C2	0,204

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
SUP062	C1	0,83
SUP062	C2	1,323
SUP065	C1	0,223
SUP065	C2	0,193
SUP066	C2	0,152
SUP067	C1	1,859
SUP067	C2	1,027
SUP068	C1	0,13
SUP076	C2	0,36

Lotto V

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
SUP093	C1	0,254
SUP095	C1	0,275

Bianchi

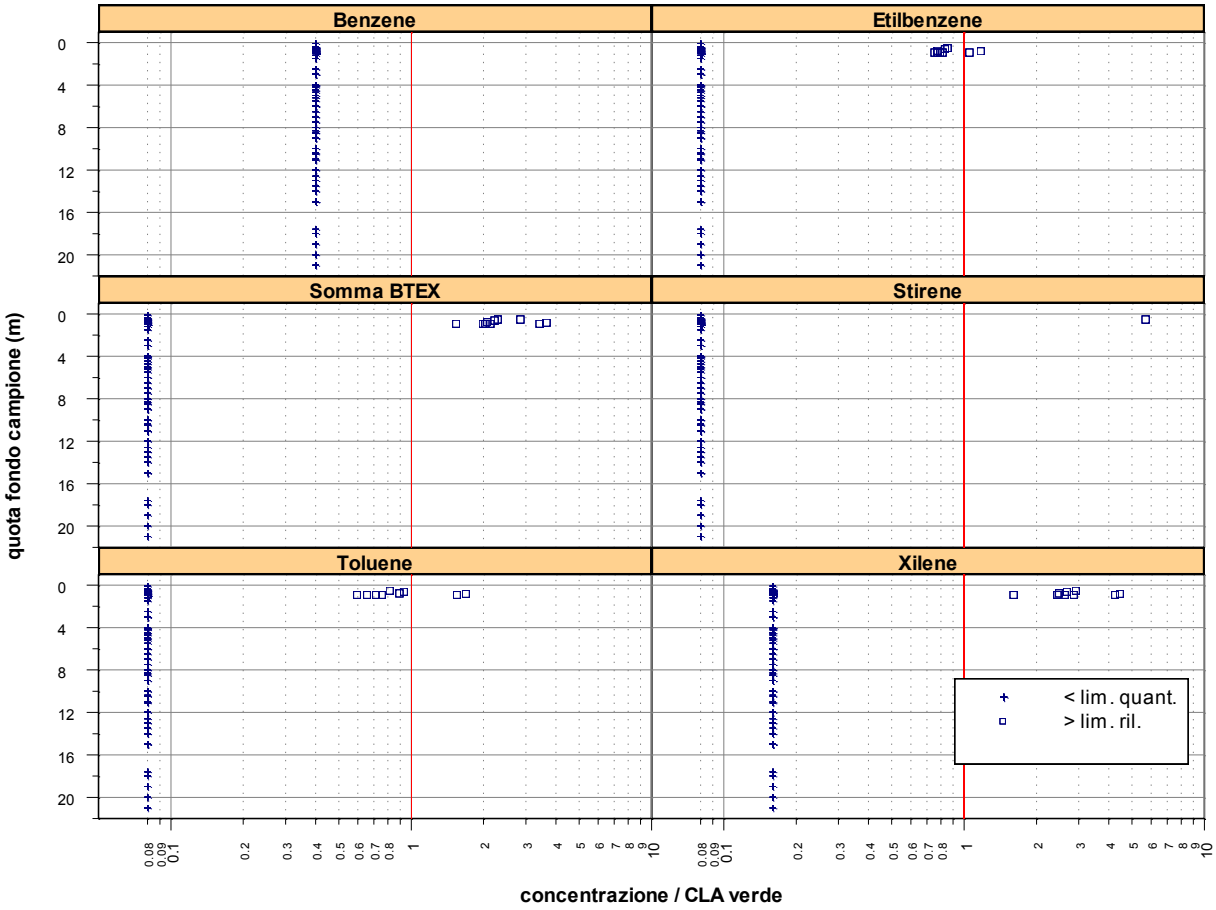
Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
SUP096	C1	1,74
SUP096	C2	0,147
SUP103	C2	0,427
SUP105	C1	0,253

BTEX

Come da Piano di Caratterizzazione approvato, i Solventi aromatici (BTEX) non sono stati ricercati nello strato più superficiale del suolo (C1).

Dall'analisi dei risultati e dai grafici sotto riportati, si osserva come il Benzene non presenti alcun superamento dei limiti tabellari, lo Stirene presenta un supero nel lotto Lerici (SUP093), mentre Etilbenzene e Toluene presentano due superi di lieve entità nei punti SUP045 e SUP073. Relativamente al parametro Xilene, ottenuto dalla somma di meta-para xilene ed orto xilene, si sono riscontrati 9 superi, localizzati prevalentemente nel lotto IV, il cui valore massimo è pari a 2,24 mg/kg (SUP045). Infine, la sommatoria dei BTEX evidenzia 10 superi, anch'essi localizzati prevalentemente nel lotto IV.

Si sottolinea come tutti i valori superiori alla tabella normativa si siano riscontrati solo nello strato C2 (0.1-1 m da p.c.).



Parametro	Codice Punto	Profondità	Lotto	Risultato Analisi (mg/kg)	Limite Col. A DM 471/99 (mg/kg)
Etilbenzene	SUP045	C2	4	0,59	0,5
Etilbenzene	SUP073	C2	4	0,53	0,5
Stirene	SUP093	C2	5	2,87	0,5
Toluene	SUP045	C2	4	0,85	0,5
Toluene	SUP073	C2	4	0,78	0,5
Xilene	SUP038	C2	4	1,35	0,5
Xilene	SUP045	C2	4	2,24	0,5
Xilene	SUP052	C2	4	1,25	0,5
Xilene	SUP057	C2	4	1,44	0,5
Xilene	SUP063	C2	4	0,81	0,5
Xilene	SUP064	C2	4	1,23	0,5
Xilene	SUP070	C2	4	1,32	0,5
Xilene	SUP073	C2	4	2,14	0,5
Xilene	SUP099	C2	Bianco	1,47	0,5
Sommatoria organici aromatici	SUP038	C2	4	2,24	1
Sommatoria organici aromatici	SUP045	C2	4	3,68	1
Sommatoria organici aromatici	SUP052	C2	4	2,09	1
Sommatoria organici aromatici	SUP057	C2	4	2,15	1
Sommatoria organici aromatici	SUP063	C2	4	1,55	1
Sommatoria organici aromatici	SUP064	C2	4	2	1
Sommatoria organici aromatici	SUP070	C2	4	2,05	1
Sommatoria organici aromatici	SUP073	C2	4	3,45	1
Sommatoria organici aromatici	SUP093	C2	5	2,87	1
Sommatoria organici aromatici	SUP099	C2	Bianco	2,31	1

Alifatici alogenati

Relativamente a tali parametri (dal parametro 36 al parametro 54 Tab.1 DM 471/99), non sono stati riscontrati superi del limite di colonna A.

Idrocarburi

Sono state rilevate concentrazioni di Idrocarburi con superamenti significativi della colonna A del DM 471/99 soprattutto relativamente agli Idrocarburi pesanti (C>12), sia nei suoli superficiali che in quelli più profondi.

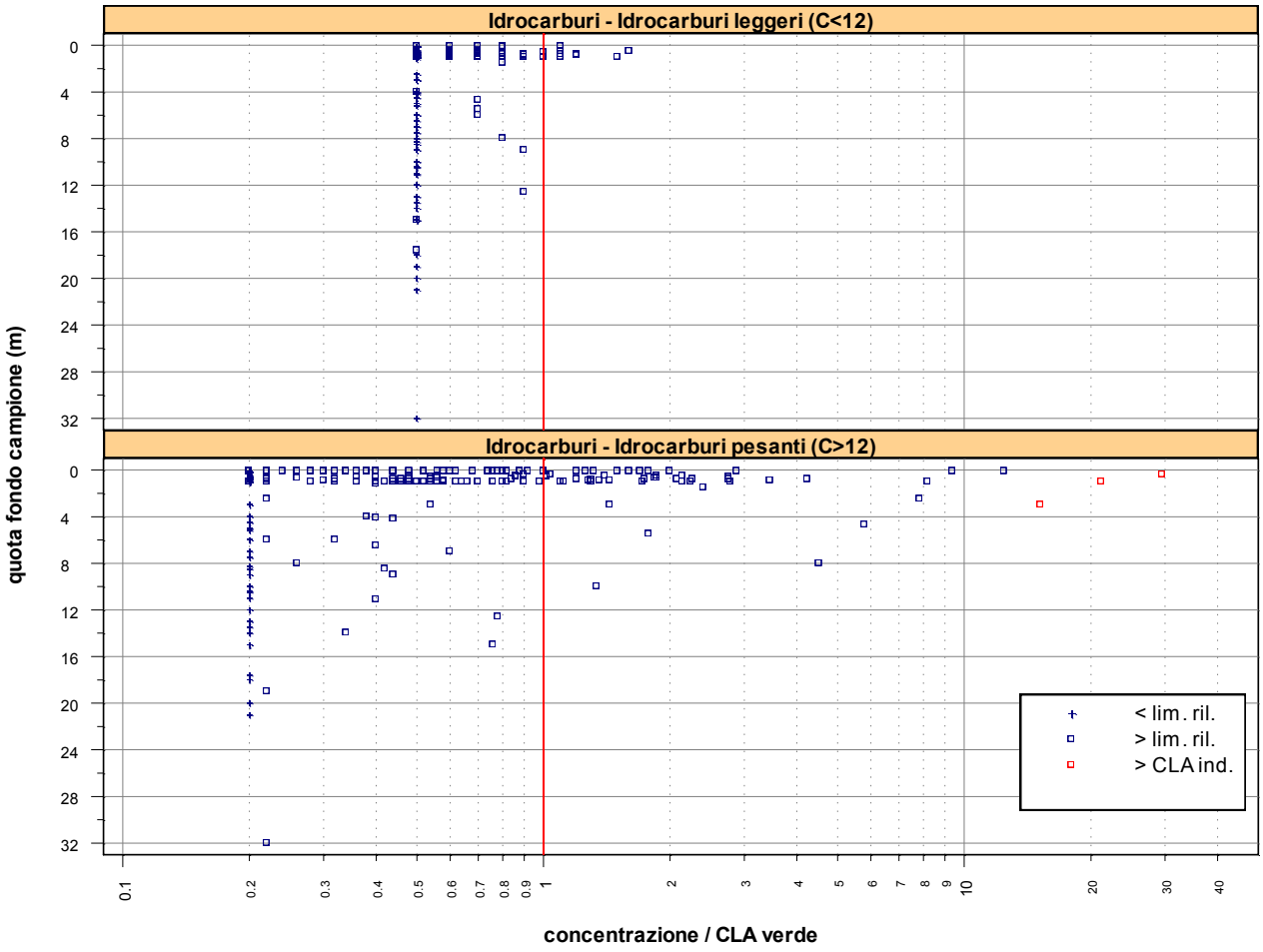
Il valore riscontrato nella stazione S16 strato C1 per il parametro C>12, anche se viene riportato tra i superi, è dovuto ad un incidente occorso in fase di inizio perforazione e non è imputabile ad uno stato reale di inquinamento del suolo.

Pertanto, non considerando tale punto, si hanno 11 superi del limite di colonna A nello strato più superficiale e 31 nel livello C2; di questi ultimi, 2 campioni prelevati nei punti SUP075, lotto III e S23, lotto II superano anche il limite di colonna B, con valori pari rispettivamente a 1477 mg/kg e 1060 mg/kg.

Relativamente agli strati più profondi, 9 campioni sono risultati inquinati da Idrocarburi pesanti e i valori massimi, che peraltro superano anche il limite per le aree industriali (750 mg/kg), sono stati riscontrati nei punti S23 con 760 mg/kg nello strato C3 (1-3 m da p.c.) e S01 con 2890 mg/kg nello strato C5 (5.5-6 m da p.c.). Inoltre, nei punti S01 e S04 si sono riscontrati superamenti, benché lievi, anche nel livello C6; va tenuto presente che comunque entrambi i punti ricadono in aree a destinazione industriale.

La presenza di Idrocarburi nei punti su cui sono stati fatti i sondaggi (S) può risentire del fatto che tali stazioni, a causa della difficoltà di accesso con i mezzi pesanti, sono spesso ubicate in piazzole bordo strada o comunque in aree più aperte adiacenti a zone di cantiere o di attività industriale.

Per quanto riguarda gli Idrocarburi leggeri (C<12), come si osserva dal grafico sottostante, sono stati rilevati 8 superi di lieve entità negli strati superficiali, il cui valore massimo si attesta su 16 mg/kg.



Punti in cui il parametro Idrocarburi pesanti (C>12) supera il limite DM 471/99 (Col. A: 50 mg/kg)

Lotto I

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
S05	C1	469
S15	C5	290
S16	C1	12700**
S19*	C2	72
S19*	C3	72

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
SUP005	C1	66
SUP006	C2	51
SUP007	C2	70
SUP023	C2	138

*Punto ricadente in area a destinazione commerciale e industriale (limite Col. B: 750 mg/kg)
**valore attribuibile ad incidente occorso in fase di inizio perforazione

Lotto II

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
S23	C2	1060
S23	C3	760
S24	C1	622
SUP032	C2	86
SUP033	C2	68
SUP034	C2	113

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
SUP036	C2	64
SUP037	C1	144
SUP037	C2	104
SUP043	C2	212
SUP048	C2	112
SUP074	C1	89

Lotto III

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
S01*	C1	60
S01*	C3	120
S01*	C4	89
S01*	C5	2890
S01*	C6	226
S04*	C6	67

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
SUP075*	C2	1477
SUP081	C2	52
SUP082*	C2	92
SUP083	C2	55
SUP084	C1	75
SUP084	C2	173

*Punti ricadenti in area a destinazione commerciale e industriale (limite Col. B: 750 mg/kg)

Lotto IV

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
S17	C1	80
S18	C2	107
S18	C3	392
SUP049	C2	138
SUP052	C2	65
SUP056	C2	93
SUP057	C2	86
SUP059	C2	65

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
SUP061	C2	93
SUP062	C2	410
SUP065	C2	87
SUP066	C2	139
SUP073	C1	85
SUP076	C2	51
SUP078	C2	56
SUP079	C2	60

Lotto V

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
SUP094	C1	100
SUP095	C1	63

Bianchi

Codice Punto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
SUP103	C2	107

Punti, ordinati per lotto, in cui il parametro Idrocarburi leggeri (C<12) supera il limite DM 471/99 (Col. A: 10 mg/kg)

Codice Punto	Profondità	Lotto	Risultato Analisi (mg/kg)
SUP007	C2	1	11
SUP034	C2	2	12
SUP036	C2	2	12
SUP037	C2	2	11
SUP056	C1	4	11
SUP056	C2	4	16
SUP078	C2	4	15
SUP101	C2	Bianco	11

Diossine

Le diossine determinate sui 10 punti previsti sono quelle del profilo precedentemente riportato.

Dal confronto tra l'I-TEQ determinato e il limite riportato dal DM 471/99 alla voce "Sommatoria PCDD, PCDF (conversione T.E.)", pari a 10 ng/kg, è stato riscontrato soltanto un supero di lieve entità nel punto SUP051 (12,3 ng/kg). E' opportuno sottolineare, peraltro, che tale punto risulta già contaminato nello strato più superficiale C1 e in C2 sia dai PCB sia dai metalli.

Amianto

Il parametro Amianto, ricercato su 40 punti, è stato rilevato solo su 23, generalmente sotto forma di fibre di crisotilo, anfibolo, tremolite e più raramente amosite.

Su 13 di questi campioni è stato possibile determinare il quantitativo di Amianto presente e sui punti SUP049, SUP061 e SUP063 è risultato superiore al limite di 1000 mg/kg, stabilito dalla norma. (il valore di 1200 mg/kg, rilevato sul campione relativo al punto SUP094, tenuto conto dell'incertezza analitica, non può essere considerato un supero).

Sui campioni risultati inquinati è stata eseguita anche l'analisi del secondo strato C2 che ha dato esito negativo non evidenziando la presenza di fibre di Amianto.

8.2.2 Descrizione stratigrafica

La campagna di sondaggi geognostici prevista dal Piano di Caratterizzazione delle Aree Pubbliche del Sito Pitelli era mirata al campionamento del sottosuolo per tutta la lunghezza della colonna di sondaggio, in modo da definire la possibilità di migrazione negli strati a diversa profondità di eventuali inquinanti in correlazione alla circolazione idrica sotteranea.

I terreni su cui sono state svolte le indagini, in linea generale, sono interessati da depositi sedimentari di natura alluvionale (prevalentemente i sedimenti fluviali del rio Fossamastra), depositi sedimentari di natura eluvio colluviale e materiali lapidei (di natura prevalentemente quarzoscistosa e filladica).

I sondaggi effettuati sono stati localizzati lungo le aste vallive di una certa importanza e lungo le incisioni che si trovano in prossimità di siti industriali e/o discariche: essendo il sito di Pitelli caratterizzato dalla presenza di attività produttive e di smaltimento dei rifuti che rendono fortemente disomegeneo il territorio analizzato, si è ritenuto opportuno indagare le aree pubbliche con l'esecuzione di 21 sondaggi (da S01 a S08, da S12 a S24).

In particolare 4 sondaggi hanno indagato il versante nord della collina di Pitelli (S04, S01, S02, S03) di cui 3 le alluvioni del Torrente Fossamastra e 1 il versante nord della discarica Vallegrande (zona di influenza Enel-Vallegrande-Valbosca); 9 sondaggi hanno indagato la parte centrale della collina (S05, S06, S12, S16, S14, S07, S19, S08, S15) con riferimento particolare all'asse centrale Ipodec-PbO (zona di influenza Ipodec-PbO-Saturnia-Monte Montada); 8 sondaggi il versante sud con particolare riferimento alla zona della discarica Ruffino-Pitelli.

In All. 8.3 sono riportate le colonne stratigrafiche dei sondaggi, la cui elaborazione è stata realizzata con le modalità descritte nel cap. 7.

Per l'elaborazione della stratigrafia si sono utilizzati i criteri per la classificazione e nomenclatura dei terreni della norma UNI EN ISO 14688-1.

Secondo la norma, in questo non diversamente dalla nota norma A.G.I. 1977, i diversi componenti di un terreno si definiscono con il nome del componente principale e della eventuale frazione secondaria. La frazione secondaria viene identificata come un aggettivo che descrive la frazione principale (es. *ghiaia sabbiosa*). Un eventuale ulteriore

aggettivo può integrare la descrizione della componente principale (es. *sabbia fine limosa*), o secondaria (es. *argilla con sabbia media*).

In questo modo, la combinazione delle sedici classi granulometriche elementari consente di descrivere un numero molto elevato di terreni misti.

Nella restituzione grafica, per non produrre un numero eccessivo di simboli, la simbologia utilizzata per i diversi strati contiene una duplice informazione: il simbolo grafico descrive la componente principale (ad es. *ciottoli*), mentre il colore indica la componente secondaria (ad es. *ciottoli con ghiaia* è verde, mentre *ciottoli con sabbia* è grigio). In altri termini, il colore indica il carattere sabbioso, o limoso, o argilloso, etc. di un terreno.

Per la realizzazione delle sezioni, riportate in All. 8.4, invece si è adottata una stratigrafia semplificata accorpando gli orizzonti litologicamente affini in strati omogenei.

Ogni singola sezione quindi può contenere un certo numero di colonne stratigrafiche in cui si è conservata la suddivisione litologica di dettaglio originaria in bianco e nero, all'interno del più ampio strato considerato omogeneo alla scala della sezione.

Nello specifico la rappresentazione delle sezioni è avvenuta nel seguente modo:

- esportazione delle colonne stratigrafiche dei sondaggi elaborate con il software Strater e allineamento lungo la traccia di sezione individuata nella carta geologica. Si evidenzia come la traccia della sezione comprende i sondaggi più prossimi alla linea stessa;
- utilizzo delle quote assolute sul l.m.m. presenti nel S.I.B., esecuzione del profilo topografico integrato dai punti quotati ricavati dalla CTR e rappresentazione delle profondità reali di tutte le colonne stratigrafiche;
- definizione delle classi stratigrafiche secondo un criterio di semplificazione rappresentando le macrotipologie (es, alluvioni, coltri, ecc.). nel seguente modo:
    - riporti;
    - rifiuti;
    - limi e argille (alluvioni);
    - sabbie e ghiaie (alluvioni);
    - depositi marini;

- coltri di versante;
- basamento roccioso.

Si noti come, per le alluvioni, si sia resa necessaria una definizione più approfondita dei materiali, data la varietà delle classi granulometriche rinvenute nei depositi sedimentari di origine fluviale.

- Rappresentazione dei piezometri con i relativi tratti di tubo cieco o fenestrato;
- Rappresentazione dei livelli freatimetrici misurati nei piezometri con i livelli massimo e minimo rilevati dal 2004 ad oggi;
- L'esecuzione delle sezioni è stata eseguita con una diversa scala tra l'orizzontale e la verticale in modo tale da permettere una chiara visione dei limiti tra i vari livelli stratigrafici nei sondaggi.

Si è ritenuto opportuno individuare le seguenti sezioni stratigrafiche nel sito di Pitelli, presentate nell'Allegato 8.4:

- Lungo l'incisione valliva del Torrente Pagliari attualmente interessata dai siti ex-Ipodec e PbO dal sondaggio PTSTOS1 al sondaggio S15 (sezione A-B);
- Lungo l'incisione valliva attualmente occupata dalla discarica Ruffino-Pitelli dal sondaggio S24 al sondaggio S20 (sezione C-D);
- Lungo le alluvioni del torrente Fossamastra dal sondaggio S04 al sondaggio PTENES3 (sezione E-F);
- Lungo l'incisione valliva attualmente occupata dalla discarica Saturnia dal sondaggio S06 al sondaggio PTPBOS1 (sezione G-H).

Per l'elaborazione sono stati utilizzati, oltre i sondaggi eseguiti da ARPAL, anche quelli eseguiti nella caratterizzazione delle aree private da ENEL, ex-Ipodec, PbO e discarica Ruffino-Pitelli.

La sezione stratigrafica A-B, che ha caratterizzato il sottosuolo nella zona del Torrente Pagliari, ha evidenziato:

- un primo strato superficiale artificiale rappresentato nella zona della Ex-Ipodec da rifiuti della potenza di circa 8-15 metri e a valle nella zona del sito PbO da materiale

di riporto, potente circa 2-8 metri fino ad assottigliarsi lungo le alluvioni del Torrente Pagliari. Il versante inciso dal rio Pagliari risulta quindi modificato dalla presenza di materiali artificiali (rifiuti e materiali di riporto vari) accumulati fino a determinare nei siti sopraccitati una pendenza sub-orizzontale. Il raccordo con l'inclinazione originaria del versante avviene attraverso lo sviluppo di una scarpata a pendenza medio-alta nel caso della ex-Ipodec e medio-bassa nel caso della PbO;

- un secondo strato, assente al di sotto dell'accumulo di rifiuti del sito ex-Ipodec e affiorante tra lo stesso e il sito PbO, rappresentato da una coltre di versante con spessori variabili tra 4 e 12 metri. La copertura naturale presente al di sotto del sito PbO si sviluppa verso valle fino al passaggio alle sottili alluvioni del Torrente Pagliari e quindi a depositi marini (eteropia di facies);
- un terzo strato rappresentato dal basamento roccioso in posto sottostante direttamente all'accumulo di rifiuti nel sito ex-Ipodec e più a valle presente al di sotto del sistema coltre di versante – alluvioni - depositi marini. La struttura dell'ammasso roccioso fortemente deformato evidenzia una giacitura locale dei piani di scistosità con immersione verso NE. I sondaggi attrezzati a piezometro hanno rilevato livelli freatimetrici all'interno del basamento roccioso. Solo in prossimità del mare si sono rilevati livelli all'interno dei depositi marino-costieri. Nel piezometro a monte della discarica, seppur spinto fino a 35 metri, non si è rilevata la presenza di acqua.

La sezione stratigrafica C-D, che ha caratterizzato il sottosuolo nella zona della discarica Ruffino-Pitelli, ha evidenziato:

- un primo strato superficiale rappresentato dalla coltre di versante potente circa 4 metri presente a monte e a valle dell'accumulo di rifiuti: in prossimità del piede del versante lo spessore della coltre assume spessori ragguardevoli. L'area della discarica, la cui pendenza risulta modificata dalla presenza di gradoni, si estende in profondità fino a circa 18 metri dal piano campagna;
- un secondo strato rappresentato dal basamento roccioso in posto sottostante direttamente all'accumulo di rifiuti nel sito della discarica e alla coltre di versante. La struttura dell'ammasso roccioso fortemente deformato evidenzia una giacitura locale dei piani di scistosità a traverpoggio-reggipoggio. I sondaggi attrezzati a piezometro hanno rilevato livelli freatimetrici all'interno della coltre detritica al piede

del versante e nel basamento roccioso sottostante. Nel piezometro a monte della discarica, seppur spinto a grande profondità (circa 60 metri), non si è rilevata presenza di acqua.

La sezione stratigrafica E-F longitudinale al Torrente Fossamastra da est a ovest ha evidenziato i seguenti orizzonti:

- un orizzonte superficiale artificiale, rappresentato da materiale di riporto di natura prevalentemente grossolana e di spessore variabile da mezzo metro a 3 m circa, che è circoscritto alle zone adiacenti ai carbonili ENEL;
- uno strato di deposizione alluvionale, sottostante al materiale di riporto e superficiale nelle restanti aree fino a caratterizzare l'intero profilo verticale dei carotaggi, fino a 15 m da p.c. I terreni alluvionali indagati presentano una successione di strati sia con prevalente componente grossolana (da ghiaie medie a sabbie medie), che fine (più diffusamente limi argillosi) in sequenza alternata e interdigitazioni laterali (eteropia di facies). In particolare dal piano campagna si sviluppa per una profondità di circa 2-4 m un orizzonte a prevalente componente grossolana (sabbie e ghiaie) che lascia il posto verso il basso a un livello a granulometria fine (limi e argille) di potenza paragonabile ma con una disposizione nello spazio più irregolare (dubbia la continuità laterale trattandosi normalmente di lenti all'interno delle alluvioni grossolane). A profondità maggiori si rilevano nuovamente materiali sabbioso-ghiaiosi simili a quelli rilevati più in superficie. L'area in esame risulta essere pianeggiante, ad eccezione di una leggera inclinazione verso valle nel tratto più a est, peraltro amplificata in sezione dalla maggiore scala verticale. I sondaggi considerati per la presente sezione, ubicati in prossimità del torrente sia in sponda sinistra che destra, intercettano la presenza di acque superficiali circolanti nelle alluvioni, con soggiacenze misurate almeno una volta entro 1 m circa dal p.c. in S01bis, PTENER14, S02 e PTENES3.

La sezione stratigrafica G-H, trasversale al rio Pagliari lungo una incisione valliva in sponda destra dove è localizzata la discarica Saturnia, ha evidenziato un sottosuolo caratterizzato dalla presenza di un ammasso roccioso subaffiorante, ricoperto solo nel tratto più a valle da terreni sciolti, in particolare costituiti da:

- un lembo di deposizione alluvionale del rio Pagliari, dello spessore di circa 15 m e costituito da limo sabbioso con ghiaia e ciottoli;
- una circoscritta coltre di versante in eteropia di facies, costituita da limo sabbioso;
- un sovrastante materiale di riporto ciottoloso con sabbia, legato all'intensa antropizzazione della zona in esame.

Il restante tratto della sezione è caratterizzato dal basamento roccioso delle quarziti del Verrucano, estesamente affiorante in quanto denudato dalle coltri di copertura nel corso della realizzazione dei gradoni della discarica Saturnia. L'ammasso è assai deformato con giacitura locale dei piani di scistosità aventi immersione verso NE e fratturato e di conseguenza sensibilmente permeabile alla circolazione di acque sotterranee, intercettate in corrispondenza dei piezometri S16 e PTPBOS1. Nel piezometro a monte della discarica non si è rilevata presenza di acque sotterranee, in conseguenza della diversa influenza dei sistemi di discontinuità dell'ammasso roccioso.

Dall'esame delle sezioni stratigrafiche si evince quindi che:

1. Le zone di collina investigate, sede di importanti attività di smaltimento rifiuti (discariche di Ruffino-Pitelli, Saturnia, ex-Ipodec), sono caratterizzate da scavi che arrivano ad interessare il basamento roccioso con la totale asportazione della copertura naturale, rappresentata sui versanti dai depositi eluvio-colluviali potenti da pochi metri fino a decine di metri in prossimità di accumuli di origine gravitativa. In tali zone i sondaggi di monte spinti a profondità di 50-60 m non hanno rilevato una circolazione idrica sotterranea degna di nota, bensì un livello freatimentrico è stato riscontrato a valle dei siti sopra citati evidenziando come la "falda," che permea il substrato roccioso, si trovi a profondità elevate. Le zone pianeggianti a valle dei siti di smaltimento ex-Ipodec e PbO costituiscono una zona di raccordo tra le coltri di versante e le sottili alluvioni del Rio Pagliari. In prossimità del mare tali sedimenti vengono a contatto con i depositi di origine marina. Il substrato roccioso presente al di sotto dei riporti e del sistema sedimentario è sede di circolazione idrica sotterranea. La maggiore area alluvionale risulta essere la piana del Torrente Fossamastra, che evidenzia potenti accumuli grossolani e fini sottostanti a riporti nelle zone dei carbonili ENEL (Cap. 8.4 – Acque sotterranee)

2. Le indagini geognostiche, che hanno interessato il substrato roccioso (bedrock) derivanti da sondaggi effettuati per la caratterizzazione da ARPAL nelle aree pubbliche e nei siti privati, dal Servizio Geologico d'Italia per l'esecuzione di pozzi (1991) e dal Comune di La Spezia (Indagine geognostica nell'ambito dello studio ambientale della zona Sud Orientale della città-1997), hanno confermato la presenza di un basamento roccioso tettonizzato di natura quarzo-arenacea intervallato da livelli filladici al di sotto di coltri eluvio-colluviali in zona collinare, potenti mediamente alcuni metri e di corpi alluvionali potenti decine di metri (zona Fossamastra). La superficie del bedrock immerge progressivamente verso mare da Est a Ovest evidenziando un grado di fratturazione s.l.m. e conseguente alterazione, esteso a tutto l'areale di indagine. La struttura geologica evidenzia nella zona del sito Pitelli tracce di piano assiale a direzione NW-SE e giaciture delle foliazioni metamorfiche concordi, con una tendenza alla rotazione dei piani nelle varie direzioni. Localmente si hanno variazioni nella direzione di immersione dei piani di scistosità che passano da giaciture a reggipoggio a traverpoggio (cap.4.3 e carta geologica - Tav. 4.2). Tali discontinuità primarie in associazione a fratture tardive e localmente a sviluppo di sovrascorrimenti e faglie dirette rendono particolarmente complessa la struttura del basamento. Senza dubbio il reticolo di discontinuità presente negli ammassi rocciosi di Pitelli ha favorito la circolazione di fluidi sia profondi che superficiali, come testimoniato dalla presenza di un livello piezometrico profondo all'interno del basamento roccioso.

8.2.3 Approfondimento della problematica Arsenico

Scopo del presente lavoro è quello di analizzare in maniera approfondita l'anomalia geochimica relativa all'Arsenico, riscontrata in più punti all'interno del sito di interesse nazionale di Pitelli. Tale analisi si basa principalmente sul confronto dei dati analitici ottenuti con altri dati relativi alla geochimica delle matrici sorgenti potenziali, nonché con quelli provenienti da altri siti caratterizzati dalla stessa anomalia geochimica. Tale tipologia di studio può inoltre permettere considerazioni ambientali basate sul contesto territoriale in cui sono inseriti i punti di monitoraggio utilizzati per il sito di Pitelli.

8.2.3.1 Presenza naturale nei suoli e sottosuoli

In generale, per quanto concerne la presenza naturale dell'elemento Arsenico nel sottosuolo, si rileva che As nativo, allo stato puro, è molto raro, mentre è più diffuso in associazioni mineralogiche a solfuri e nella composizione chimica di diversi minerali fosfatici. L'As si trova associato, con concentrazioni elevate, nei depositi di minerali preziosi di tipo epi-mesotermale (temperature di formazione tra 50 e 300 °C) insieme con Bi-Sb e con depositi Ni-Co. Per questo motivo, viene utilizzato come elemento tracciante per la prospezione di Au-Ag e PGE (Platinum Group Element). Anche allo stato puro, è rinvenibile nei filoni idrotermali in masse compatte contenenti tracce di Antimonio, Ferro, Nichel, Argento, Cobalto.

Schroeder e Balassa (1966) hanno osservato che l'As si classifica al 20° posto per abbondanza nella crosta terrestre. E' un semimetallo scarsamente presente in natura ($4{,}5x10^{-6}$% della crosta terrestre). L'As è distribuito nelle rocce (si vedano al proposito le tabelle proposte nel seguito) e nel suolo (1,8 ppm concentrazione media mondiale nel suolo) a concentrazioni variabili tra meno di 1 ppm sino a superare i 100 ppm. Le rocce sedimentarie generalmente contengono più Arsenico di quelle ignee. Nelle rocce sedimentarie e metamorfiche, As è concentrato nelle argilliti, nei sedimenti fosfatici, nelle sequenze carbonifere e negli scisti neri in associazione con la Pirite. Si trova spesso come minerale accessorio in calcari dolomitici. Per quanto riguarda il livello di As in suoli non contaminati, esso è solitamente inferiore a 40 mg/Kg (Bennett,1981).

Litotipo	Valori minimi (ppm)	Valori medi (ppm)	Valori massimi (ppm)

Rocce ignee	1		15
Rocce granitiche	1,5		1,9
Rocce calcaree		1,0	
Arenarie		1,0	
Argille	1	13	900
Rocce fosfatiche	<1		200

Concentrazioni di fondo ed intervalli di As nel terreno (Abollino et alii, 1996)

Arsenico nelle rocce crustali (NAS, 1977)

Litotipo	Valori minimi (ppm)	Valori medi (ppm)	Valori massimi (ppm)
Rocce ultrabasiche	0,3		16
Basalti	0,06		113
Andesiti	0,5		5,8
Graniti	0,2		13,8
Rocce effusive	0,2		12,2
Calcari	0,1		20
Arenarie	0,6		120
Argille	0,3		490
Fosforiti	0,4		188

I minerali che contengono As sono l'Arsenolite o anidride arsenica (As2O3), il Realgar (As4S4), l'Orpimento (As2S3) e l'Arsenopirite (FeAsS), che in genere accompagnano minerali di Ni, Cu e Sn. Di questi, il più diffuso è l'Arsenopirite, tale persino da essere sfruttato industrialmente (l'elemento As presenterebbe in generale una ottima affinità con l'elemento Fe). Generalmente, l'Arsenopirite si trova associata ad altri solfuri quali la Galena (PbS), la Sfalerite (ZnS), la Pirite (FeS2) e la Calcopirite (CuFeS2). L'As è

anche presente nella struttura della maggior parte dei solfiti cristallini come sostituto vicariante dell'elemento Zolfo.

L'ambiente di formazione dei solfuri ad As è individuabile nei filoni di tipo idrotermale e pneumatolitico (fasi finali, o post magmatiche, della cristallizzazione ortomagmatica) al contatto tra la roccia incassante e la massa intrusiva. La cristallizzazione idrotermale dei solfuri avviene per segregazione da fluidi di alta temperatura di provenienza magmatica intrusiva, ricchi in elementi, in raffreddamento lungo sistemi di frattura delle rocce, quali i contatti tettonici caratterizzati da volumi di rocce cataclastiche, faglie, *shear zone*. Si possono inoltre verificare anche fenomeni di deposizione di minerali da acque sotterranee ricche di elementi lungo i sistemi di frattura.

I sistemi di discontinuità strutturale, sede di cristallizzazione delle mineralizzazioni ad As, possono essere collegabili all'evento magmatico (fase pre- e sinorogenica), oppure essere preesistenti alla fase di cristallizzazione postmagmatica (fase tardo e post orogenica).

Anche i fenomeni metamorfici sono in grado di mobilizzare l'elemento As. Infatti, tale processo modifica, attraverso diverse fasi (es. come la sostituzione dei minerali instabili, la diffusione e trasporto di materia, nucleazione ed accrescimento di nuovi minerali), le associazioni mineralogiche delineando nuove specie stabili a condizioni di temperatura e pressione differenti (specie mineralogiche metamorfiche di ricostituzione secondaria). Tuttavia, di recente è stata dimostrata anche la formazione di Arsenopirite e di Orpimento in sedimenti per attività microbica (Newamn et alii, 1998).

In generale, la presenza di Arsenico è dunque peculiare di tre tipologie di ambiente: i sistemi vulcanici, dove generalmente la sua presenza è ubiquitaria anche se è maggiormente concentrato nei fluidi geotermici di alta temperatura, i depositi minerari idrotermali di alta e media temperatura (in particolar modo giacimenti di pirite) e, infine, gli ambienti fortemente riducenti, quali ad esempio quelli dove si depositano i sedimenti marini profondi ed i sedimenti lacustri (secondo il modello del ciclo dell'As di Ferguson e Gavis del 1972 e sue successive modifiche). In questo ultimo caso, si nota che la pirite può formarsi anche a basse temperature, in ambienti sedimentari in condizioni redox negative: tale processo è dimostrato nella maggior parte dei sedimenti fluviali, lacustri ed oceanici così come negli acquiferi in condizioni fortemente riducenti, nelle quali l'Arsenico solubile verrebbe incorporato nel corso della sintesi della pirite di bassa temperatura.

Peraltro, la pirite è instabile nei sistemi aerobici e si ossida in ossidi di Ferro con rilascio di grandi quantità di SO_4^{-2}, acidità e costituenti in tracce tra cui As. Tutti e tre questi contesti geologici, se antropicamente utilizzati, possono essere potenzialmente predisposti al verificarsi di fenomenologie che inducono contaminazione da Arsenico. E' comunque interessante osservare che, oltrechè le zone propriamente minerarie e vulcaniche in cui il rischio è potenzialmente presente, è stata accertata la pericolosità di aree fino ad oggi considerate non esposte a questa minaccia: le grandi pianure alluvionali (i cui meccanismi di adunamento dell'Arsenico sono a tutt'oggi in fase di studio).

Livelli elevati di As (100 – 2.500 ppm) sono stati inoltre riscontrati nei suoli in vicinanza di fonderie di rame e di altri metalli (ferro, acciaio, piombo, zinco), di inceneritori di rifiuti, di camini (punti di emissione dei prodotti di combustione degli idrocarburi fossili) (Pershagen, 1979), così pure sono stati riscontrati tassi elevati (700 ppm) di As in terreni agricoli in cui si impiegavano pesticidi e erbicidi contenenti As (Bishop , Chisholm, 1962).

Il tenore di As nel suolo dipende dal contenuto in esso di ossidi di Al e Fe, di sostanza organica, di argilla, di humus e dal pH (Abollino et alii, 1996). Questi fattori contribuiscono a tenere l'elemento legato al terreno con fenomeni di complessazione, adsorbimento, scambio cationico, precipitazione e, pertanto, ne frenano il dilavamento.

L'Arsenico è più mobile in suoli acidi e prevalentemente sabbiosi ed è stato osservato che la sua persistenza in terreni trattati con pesticidi arsenicati è notevole: l'emivita è superiore ai 15 anni (NRCC, 1978). Un'indagine effettuata recentemente nella Regione Emilia Romagna ha rilevato tassi di As in terreni agricoli che variavano da 1,40 a 14,2 ppm (Abollino et alii, 1996).

8.2.3.2 Presenza di arsenico nelle acque

Per quanto riguarda il comportamento dell'As nelle acque, si rileva che la concentrazione media di As nell'acqua di mare è 3 ppb, nelle acque dolci superficiali è di 64 ppb. L'As è spesso combinato con metalli allo stato di solfoarseniuro di ferro, cobalto, rame e zinco; questi minerali si trovano non solo in giacimenti filoniani da cui sgorgano acque arsenicali, ma possono anche essere diffusi come elementi accessori nelle rocce eruttive ed in quelle metamorfiche.

L'As, rispetto ad altri elementi chimicamente affini (Se, Sb, Mo, V, Cr, U, Re) dimostra una particolare sensibilità alla mobilizzazione a valori di pH caratteristici delle acque sotterranee (pH 6,5/8,5). Mentre la maggior parte dei metalli tossici tende a diventare insolubile man mano che il pH aumenta, molti anioni contenenti Cr, As, U, Se rimangono in soluzione a pH prossimi alla neutralità. Tra essi, l'Arsenico si distingue per la caratteristica di mantenersi relativamente mobile in condizioni redox negative che generalmente bloccano gli altri elementi. L'As presenta affinità per gli ossidi minerali (Fe soprattutto) in ambiente ossidante neutro o debolmente acido e suo conseguente accumulo nei sedimenti e nell'acqua interstiziale. Tali condizioni influenzano significativamente anche le oscillazioni di concentrazione dell'elemento nelle acque lentiche - Kim, Nriagu e Haak (2000) - hanno inoltre recentemente dimostrato l'influenza positiva e l'importanza dello ione carbonico (HCO_3^-), e la presenza di carbonati in soluzione acquosa, nella dissoluzione dell'Arsenico nelle acque di falda.

Per ossidazione dei metalli all'aria si forma l'anidride arseniosa (As_4O_6) che in acqua si discioglie solo moderatamente dando una soluzione acida contenente acido arsenioso (H_3AsO_3), molto debole. Questo elemento può inoltre subire metilazione (formazione di composti organico-arsenicali) negli ambienti acquatici.

Si definiscono acque arsenicali quelle che superano la soglia di concentrazione dello ione $HAsO_4^{2-}$ pari a 1,3 ppm (limiti di Grunhut). I livelli di As nell'acqua dolce variano molto, con alte concentrazioni per lo più presenti nelle aree di naturale attività termale, o per lisciviazione da suolo e da rocce ad alto contenuto di As.

8.2.3.3 Studi specifici sulla diffusione di arsenico in alcune zone italiane

Uno studio condotto recentemente, rivolto a verificare i livelli di As in quattro stazioni termali del Centro-Italia, ha evidenziato la presenza dell'elemento in ben 87,9% dei campioni analizzati con concentrazioni da 0,20 a 0,67 ppm (Conti, 1997).

Un caso particolare è rappresentato dalle acque dell'Isola di Vulcano che raggiungono tenori elevati di As, anche superiori a 1 ppm (Brondi et alii, 1986).

Normalmente le acque di sorgente contengono bassissimi livelli di As, mediamente intorno a 1 ppb; sono state tuttavia segnalate concentrazioni fino a 850 ppb in acque di pozzi artesiani a Taiwan (Tseng et alii, 1968), e di 800 ppb in rifornimenti di acque potabili in Cile (Borgono et alii, 1972). In Italia sono stati esaminati i più importanti corpi idrici sia superficiali che sotterranei di numerose regioni evidenziando sovente tenori superiori ai 10 ppb, specie in aree del Lazio e della Campania (Brondi et alii, 1986).

Alcune zone d'Italia rappresentano fonti di rischio di inquinamento naturale di As. Esse sono distribuite non solo in concomitanza di giacimenti minerari, ma soprattutto laddove si sovrappongono intensi fenomeni di ossidazione del suolo.

Infatti, sebbene l'Arsenico si trovi soprattutto sotto forma di solfuro, l'ossidazione di tale composto comporta la formazione dell'anidride che è moderatamente solubile in acqua e quindi trasforma quest'ultima in acqua arsenicale.

Da questo punto di vista, confrontando la distribuzione di giacimenti e sorgenti di acque minerali (calde e fredde) con i suoli con buona aerazione, si deduce che le aree più a rischio di contaminazione naturale sono in linea generale il Piemonte centrale (TO e CN), la Campania (NA), la Calabria (CZ) e la Sardegna meridionale (CA) per accumulo di anidridi nei suoli e nelle acque di lisciviazione; il Piemonte settentrionale (NO), la Lombardia settentrionale (CO e SO) ed il Trentino per la presenza di suoli podzolici; l'Emilia Romagna sud-orientale (RA e FO), la Toscana centro-settentrionale (LU, LI e SI) e l'Isola di Vulcano per la presenza di suoli ad intensa alterazione di minerali.

Nelle tabelle seguenti si espone una rapida sintesi delle situazioni regionali più conosciute circa la presenza di As nelle matrici indicate:

Piemonte	**Giacimenti minerari**	**Sorgenti minerali**
	Ormea (Cn), Orpimento	Borgofranco d'Ivrea (TO) 8,3/12°C mediominerali arsenicali 25 ppm (sorgenti fredde)
	Monte Rosa, Pestarena, Valle Anzasca (NO), Brosso, Traversella (TO) Arsenopirite	Ceresole Reale (TO) 6°C arsenicali ferrugginose 6,5 ppm (sorgente fredda)
	Brusolo Val di Susa (TO) Rammelsbergite $NiAs_2$	

Val d'Aosta	**Giacimenti minerari**	**Sorgenti minerali**
		Prè St Didier (TO) 36°C mediominerali arsenicali ferrugginose (sorgente calda)

Lombardia	**Giacimenti minerari**	**Sorgenti minerali**
	Stabiello di Valtellina (SO), As nativo, Arsenolite, Realgar, Allemontite SbAs	Taceno terme (CO) 12,5°C bicarbonato-solfato-alcalino terrose, arsenicali ferrugginose 250 ppb (sorgenti fredde)

Trentino Alto Adige	Giacimenti minerari	Sorgenti minerali
	Levico, Roncegno (TN), Arsenopirite	Bagni di mezzo (TN) 8°C mediominerali arsenicali ferrugginose (sorgente fredda)
	Val Rendeva (TN), Zeunerite	Levico Terme (TN) 8,2°C (sorgente fredda) 50 ppb (sorgenti fredde)
		Roncegno (TN) 11,2 °C arsenicali ferruginose 70 ppm (sorgente fredda)
		Sant'Orsola (TN) arsenicali ferruginose, fosfatiche sulfuree (sorgente fredda) 40 ppb
		Vetriolo terme (TN), 11,5 °C arsenicali ferruginose 5 ppm (sorgente fredda)

Toscana	Giacimenti minerari	Sorgenti minerali
	M.te Valerio (LI), Adamite	Chianciano Terme (SI) 24°C bicarbonato-solfato-alcalino arsenicali 40 ppb (sorgenti calde)
	Val di Castello (LU), Geocronite	Rio nell'Elba (LI) arsenicali ferruginose (sorgente fredda)
	Monte Arsenti (Massa Marittima), Pirite ed Arsenopirite	

Campania	Giacimenti minerari	Sorgenti minerali
	Vesuvio (NA), Orpimento	Bagnoli (NA) 42/54°C salso-solfato-alcaline, carboniche con modeste quantità di As (23 ppb) sino a consistenti quantità di As (8,7 ppm) Pozzuoli
	Pozzuoli, Campi Flegrei (NA), Dimorfite As_4S_3	Pozzuoli (NA) 39/67 °C salso-solfato-alcaline (As pari a 3,5 ppm)
	Pozzuoli (NA), Realgar	
	Fiano (NA), Hornesite	

Sardegna	Giacimenti minerari	Sorgenti minerali
	Villaputzu (CA), Sarrabus (CA), Realgar	
	Cagliari (CA), Arsenopirite	
	Sarrabus(CA), Proustite Ag_3AsS_3	
	Sarrabus(CA), Safflorite $CoAs_2$	
	Gonnosfanadiga (CA), Annabergite	
	Riu Planu (SS), Farmacosiderite	

Veneto	Giacimenti minerari	Sorgenti minerali
		Staro (VI) 11/13,4°C mediominerali arsenicali ferrugginose (sorgenti fredde) 1,4-8,9 ppm

Emilia Romagna	Giacimenti minerari	Sorgenti minerali
		Riolo Terme (RA) 49/67 °C salso-arsenicali (sorgenti calde)
		Fratta Terme Bertinoro (FO) 16°C iodo arsenicati (sorgenti fredde) 10,2 ppm

Calabria	Giacimenti minerari	Sorgenti minerali
		Lamezia terme (CZ) 39,6°C solfato alcalino terrose, sulfuree, con tracce di iodio ed arsenico (sorgenti calde)

Sono noti a livello nazionale, oltre ai dati già esposti, alcuni recenti studi specifici riguardanti la presenza e diffusione dell'Arsenico nel sottosuolo e nelle risorse idriche, ai quali risulta utile fare riferimento per la completezza dello studio del caso in oggetto. Essi riguardano:

- Presenza di As nel sottosuolo e nelle acque sotterranee della Lombardia (Castelli, Chiesa, Deriu, Pezzera, Vescovi, Zanotti, Zonca)

Studi comparati tra chimismo dei singoli acquiferi e geologia del sottosuolo (Bianchi, Pezzera 1999; Zavatti et alii 1995) hanno evidenziato che la presenza di As nelle acque

sotterranee si correla al contenuto dell'elemento nel sottosuolo. Gli autori hanno individuato contenuti di As rilevanti nei livelli limosi, argillosi e torbosi, spesso associati a Fe e Mn ed in presenza di potenziale redox riducente nelle acque di contatto. Pertanto, l'arricchimento degli oligo-elementi in falda, quali l'As, Fe, Mn è accentuato (a parità di condizioni chimico-fisiche come pH, redox, T°, tenore degli elementi nei terreni) in relazione diretta con i tempi di contatto acqua/matrice solida. L'As in soluzione dilavato dai minerali può derivare da mineralizzazioni diffuse negli ammassi rocciosi e da concentrazioni dell'elemento diffuse nei sedimenti terrigeni profondi della pianura. Al primo caso, appartengono tutte le fonti sorgenti, pozzi, acque termali con circolazione idrica prevalente entro gli ammassi rocciosi, dove i tenori elevati di As sono dovuti alla solubilizzazione/lisciviazione di solfo sali (es. Arsenopirite) contenuti nella roccia stessa. I casi di maggior interesse sono presenti nell'area valtellinese (concentrazione di As nelle acque sotterranee sino a 200 ppb), ma è anche accertata la presenza di As anche nelle acque di alcuni comuni della provincia di Varese e di Como in prossimità del Canton Ticino. In linea più generale, a parte il punto di massima concentrazione nell'area valtellinese, si osserva una concentrazione media di As nelle acque sotterranee potabili inferiore ai 10 ppb in tutta l'area pedemontana e di pianura (centro meridionale). La concentrazione media di As si innalza nuovamente (da 10 a 40 ppb, a creazione di un secondo hot spot) al margine orientale della piana lombarda, nell'area mantovana. Tali valori, in loco, sarebbero influenzati da alte concentrazioni di As (sino a 150 ppm, Bianchi e Pezzera, 1999) nei livelli argillo-torbosi alla profondità di 107 m. Più a Nord in provincia di Bergamo, a Comun Nuovo ed a Ghisalba, sono stati riscontrati nei sedimenti argillosi scuri e torbosi valori di As che oscillano da 326 a 624 ppm in un range di profondità che va dai 100 sino ai 135 m da p.c. Tuttavia ivi le acque di falda non presentano concentrazioni apprezzabili di As per il maggior interscambio e miscelazione delle acque sotterranee profonde con acque di falda superficiali esenti da As.

- *Presenza e monitoraggio dell'As nelle acque sotterranee del Veneto (Boscolo, Ferronato, Mion, Vazzoler)*

Nel corso delle normali attività di monitoraggio delle acque sotterranee, esplicate da anni, è stata riscontrata la presenza di As in ampie zone del territorio, soprattutto in aree della Media e Bassa Pianura Veneta (aree meridionali ed orientali della piana veneta, a valle della linea idrogeologica delle risorgive) in una fascia all'incirca compresa tra Rovigo, Padova e Venezia. L'As è rilevabile in quasi tutte le acque destinate al consumo umano ed i livelli con livelli frequenti che vanno da frazioni di ppb fino a 200 ppb (massimo valore 480 ppb). L'origine naturale dell'As nella Pianura Veneta è da attribuirsi, secondo alcuni Autori (Dazzi, Gatto, Mozzi, Zambon, 1994), alla sua presenza nei minerali argillosi che, nella maggior parte dei casi, rappresentano i prodotti di alterazione meteorica di rocce silicatiche primarie. Tale ipotesi è confermata dalla contemporanea presenza di Fe, Mn ed Ammoniaca, che rappresentano parametri significativi di inquinamento naturale della falda artesiana e superficiale della Media e Bassa Pianura Veneta, dato il comportamento simile con l'As al variare della profondità di campionamento. I dati dimostrano, inoltre, un andamento simile degli elementi Fe ed As. Dal punto di vista idrogeologico, l'area d'indagine rappresenta il passaggio tra l'Alta e la Media Pianura Veneta, comprendendo porzioni territoriali poste a Nord ed a Sud della fascia delle risorgive. Le concentrazioni medie dell'As presenti nelle acque dell'acquifero differenziato, posto immediatamente a sud del limite delle risorgive, mostrano i valori più elevati per quelle acque sotterranee soggiacenti ad un profondità compresa tra i 60 ed i 100 m da p.c. La distribuzione areale degli hot spot di concentrazione dell'As è così presente nei settori meridionale ed orientale della bassa pianura Veneta, parallelamente all'andamento della line delle risorgive (SO-NE).

- La presenza di As nelle acque sotterranee dell'Emilia Romagna (Farina, Marcaccio, Martinelli)

Valori elevati di As sono stati riscontrati in acque sotterranee caratterizzate da basse velocità di circolazione di origine appenninica o alpina indifferentemente. La presenza di As nelle acque della pianura padana è dovuta alla dissoluzione degli idrossidi di ferro presenti nei sedimenti fini, che sono in grado di adsorbire l'arsenico e di rilasciarlo in particolari condizioni chimico-fisiche (Fuller et alii, 1993; Zavatti et alii,1995; Smedley e Kinniburgh, 2002). Negli acquiferi caratterizzati da basse velocità di circolazione esistono sedimenti molto fini i cui granuli sono dotati di una superficie di reazione molto elevata. La dimensione dei granuli più fini e dei minerali argillosi favorisce la messa in posto di idrossidi di ferro come la Goethite (Carroll, 1958; Berner, 1971). Minerali come la Goethite non si riscontrano in sedimenti grossolani in quanto le dimensioni cristalline sono talmente piccole da subire il dilavamento e il conseguente trasporto operato dal movimento dell'acqua e della bassa capacità di adesione sulle superfici dei granuli più grossolani (Martinelli et alii). Variazioni nel potenziale redox delle acque possono provocare la distruzione del reticolo cristallino degli idrossidi di ferro che produce contemporaneamente il rapido rilascio all'acqua dell'arsenico adsorbito (Moncure et alii, 1992). I sedimenti fini costituiscono quindi la matrice prevalente in cui avviene la messa in posto degli idrossidi di ferro. La presenza di ferro nei sedimenti è rivelata indirettamente dalla concentrazione dello stesso elemento nelle acque sotterranee. La distribuzione areale della concentrazione di ferro totale nelle acque sotterranee dell'Emilia Romagna, osservata nel periodo 1988-1998, evidenzia un'ampia zona della piana centro-orientale (a partire da Parma fino alla costa con uno spot nei pressi di Ferrara) avente valori compresi tra 200 e 20.000 ppb. Essa delimita l'area in cui sono presenti in prevalenza sedimenti fini in grado quindi di ospitare idrossidi di ferro. Fluttuazioni così forti possono essere attribuite a forti variazioni del potenziale redox in grado di destabilizzare il reticolo cristallino degli idrossidi di ferro. In tali aree possono quindi verificarsi fenomeni di rilascio in acqua dell'arsenico adsorbito dagli stessi idrossidi. L'elaborazione in pianta delle concentrazioni di As nelle acque sotterranee mostra infatti congruentemente valori massimi a Sud di Ravenna, a Nord di Bologna, e nelle pianure tra Parma e Modena (range di concentrazione dell'As 10/100 ppb). In queste aree, gli acquiferi, costituiti da sedimenti fini, ospitano acque sotterranee caratterizzate da un contenuto relativamente alto di ferro (> 200 ppb, con concentrazioni minori di Fe non si sono determinate concentrazioni significative di As). La

distribuzione areale del potenziale redox nel medesimo periodo mostra vaste aree della Regione Emilia Romagna con valori compresi tra –100 mV e 300 mV, ma solo nelle zone di media e bassa pianura le concentrazioni di ferro nelle acque sotterranee sono maggiori di 200 ppb. Per questa ragione solo in tali aree esistono le condizioni necessarie per permettere i fenomeni di rilascio di As, come dimostrato dalla relativa distribuzione areale.

Nelle stesse aree sono state inoltre osservate forti fluttuazioni del potenziale redox.

Appare quindi confermata la relazione tra la presenza di ferro e arsenico nei sedimenti soggetti a variazioni del potenziale redox (> 75 mV). Queste variazioni nelle acque sotterranee sono dovute a rare cause naturali come gli eventi sismici (Thomas, 1988; Roeloffs, 1988), oppure a frequenti cause artificiali, la principale delle quali è l'eccessivo pompaggio da pozzi in grado di richiamare acque geochimicamente ridotte (Marcaccio et alii). Gli effetti delle variazioni del potenziale redox possono inoltre essere localmente amplificati dalla presenza di batteri ferro-riducenti (Islam et alii, 2004).

- L'Arsenico nelle acque in Toscana (Mantelli, Cavalieri, Palmieri)

Dai dati ricavati dal monitoraggio delle acque superficiali si riscontrano alcune criticità in relazione alla presenza dell'arsenico in alcuni corsi idrici della Toscana meridionale. Risaltano in particolare i dati riguardanti la provincia di Grosseto (21 ppb valore massimo di As registrato nelle acque superficiali del Fiume Pecora), dove una serie di peculiari processi vulcanici, geotermici, minerogenetici è all'origine di estese "anomalie geochimiche" non solo per l'arsenico, ma anche per altri elementi tossici in traccia (Dall'Aglio et alii, 2001). Sulla base delle conoscenze attuali, l'As presente nelle acque superficiali della Toscana (area pisana, senese, livornese, Isola d'Elba e grossetano) è prevalentemente riconducibile a fenomeni naturali, anche se in alcuni casi non possono essere trascurati i contributi antropici, in particolare lo sfruttamento dei giacimenti a solfuri misti, che in certe aree è stato praticato fino dall'antichità.

Comunque, in alcuni bacini idrici (es. Arno, Elsa e Sieve) le relative rocce sedimentarie della serie marnoso-arenacea e le rocce carbonatiche (sedimentarie dell'Appennino toscano e metamorfiche delle Alpi Apuane) non costituiscono una litologia che può determinare cessione di As alle acque (se non in casi molto circoscritti come la risalita di acque termali o per presenza di modeste mineralizzazioni a solfuri misti).

Dai dati ricavati dal monitoraggio delle acque sotterranee, si riscontrano particolari criticità in relazione alla presenza di As in alcuni corpi idrici sotterranei della Toscana meridionale, da ricondursi prevalentemente a fenomeni naturali. Nella provincia di Grosseto, l'As è presente nelle acque di falda con concentrazioni maggiori di 10 ppb (da 5,3 a 12,5 ppb) nel comprensorio del M. Amiata, a NE di Grosseto in direzione di Montalcino e Chianciano Terme, (Comuni di Arcidosso, Santa Fiora, Castel del Piano, Seggiano – acquifero del M. Amiata) e nella zona di Pitigliano (da 2 a 17 ppb), aree entrambe caratterizzate dalla presenza di rocce vulcaniche ed interessate da circolazioni idrotermali. Sempre nella provincia di Grosseto, a NO della città, acque contenenti As si riscontrano anche nelle zone interessate da processi di mineralizzazione a solfuri misti, prevalentemente nel territorio delle colline metallifere e nelle loro adiacenze rappresentate dalla piana di Follonica e Scarlino (acquifero della piana di Follonica sino a 10,8 ppb di As) e nei rilievi cha la limitano a Levante (rilievi gavorranesi, che ospitano l'acquifero carbonatico di Gavorrano che ha mostrato possedere concentrazioni di As sino a 40 ppb).

Studi recenti su questa ultima zona (*"I valori di fondo nei siti da bonificare in aree con anomalie da Arsenico: la piana di Scarlino in provincia di Grosseto*", S. Giannerini ARPAT, G. Tanelli Univ. di Firenze, 2001-2003) hanno mostrato come la presenza naturale di As nel terreno in concentrazioni maggiori di 50 ppm (limite massimo 100 ppm registrato nei suoi stream sediments), sia limitata alla valle del Fiume Pecora e non a quelle limitrofe. La sorgente primaria dell'As naturale presente deriva dalla media valle del Pecora, dove l'anomalo contenuto in As dei materiali geologici può essere ricondotto a fenomeni naturali legati alla mobilizzazione fisica di fasi portatrici d'arsenico, localizzate nelle zone d'alterazione superficiale dei giacimenti a Cu-Pb-Zn e ferriferi della zona di M. Arsenti e della zona di Niccioleta, nonché al rilascio di As associato alle acque termali che hanno originato i banchi travertinosi presenti in grande quantità nella media valle del Pecora. Nelle condizioni chimico-fisiche medie dei suoli della piana, l'As è caratterizzato da una bassa geodisponibilità e mobilità geochimica ad eccezione del caso in cui la presenza di solfuri in superficie o di materia organica nel sottosuolo determina la formazione di ambienti particolarmente acidi e riducenti che favoriscono la geodisponibilità e conseguente mobilità dell'As come arsenito.

L'As è presente in provincia di Siena in territori con evidenti manifestazioni geotermiche (abitato di Radicondoli ad occidente della città di Siena, in prossimità delle Colline Metallifere e dell'abitato di Larderello, Piancastagnaio - 13 ppm di As). I valori

estremamente elevati, comunque relativi ad aree molto circoscritte, riscontrati nelle province di Grosseto e Siena, sono quindi attribuibili a fenomeni legati alla geotermia; i fluidi geotermici, che successivamente vengono reiniettati a grande profondità, sono quelli che presentano le più elevate concentrazioni di As.

Negli acquiferi localizzati nei sistemi carsici delle Alpi Apuane e in quelli dei territori pedemontani che interessano le province di Massa e Carrara e quella di Lucca, non si segnala As in concentrazioni superiori a 2 – 5 ppb . Nelle province di Arezzo, Massa e Carrara, Prato e Pistoia, non si riscontra presenza di As nelle acque sotterranee per la produzione di acqua potabile.

Nella provincia di Firenze si dispone di numerosi dati relativi alle acque sotterranee della fascia appenninica, sia delle principali valli (Alto e Medio Valdarno e Valdelsa) e della zona del Chianti, per la maggior parte acque di approvvigionamento potabile. Su circa 120 punti di prelievo analizzati, l'As non si è mai riscontrato in concentrazioni superiori a 2 ppb. L'As è talvolta presente in alcune acque sotterranee della Toscana in concentrazioni elevate per fenomeni di inquinamento da attività industriale. In alcune zone dove l'As è presente naturalmente nei filoni mineralizzati, che comunque determinavano evidenze nelle acque circolanti, l'attività di escavazione mineraria ha esaltato la mobilità geochimica dell'elemento. Il maggior contributo alla diffusione dell'arsenico nell'ambiente in seguito a queste attività è avvenuto dopo la chiusura delle miniere, quando le acque che circolavano nel sottosuolo hanno potuto facilmente contribuire all'ossidazione dei residui di lavorazione e dei filoni ancora presenti nei pozzi.

Acque con basso pH per trasformazione dei solfuri a solfati, ricche in Fe e As, hanno determinato contaminazioni in alcune aree del senese e del grossetano per fuoriuscita dagli stessi pozzi minerari. Talvolta queste acque si sono riversate in torrenti determinando vistosi fenomeni di colorazione dei corpi idrici per precipitazione di idrossidi di ferro. Nell'area empolese (Firenze) l'As in alcune acque sotterranee è imputabile al massiccio utilizzo che si è fatto di anidride arseniosa nella lavorazione industriale del vetro. Nella zona di Scarlino (GR) non si può escludere un apporto di As in conseguenza all'intensa attività industriale della lavorazione della Pirite, minerale accompagnato da elevate percentuali di Arsenopirite, che ha contribuito ad innalzare la concentrazione del fondo naturale dell'elemento. Il rilascio da ceneri di pirite, impiegata nella produzione dell'acido solforico, è probabilmente avvenuto anche in aziende di piccole e medie

dimensioni (comunque dismesse da tempo) in differenti aree toscane. Sorgenti puntuali di As possono essere alcune acque minerali di impiego termale in Toscana. Sulla base dei dati disponibili, le concentrazioni non superano 50 ppb; queste acque, per la maggior parte ricadono in zone della Toscana meridionale dove l'As costituisce comunque una presenza nota.

La maggior parte dei giacimenti delle acque minerali non di impiego termale prodotte in Toscana è localizzata nell'area dell'alto e medio Appennino toscano; minori produzioni provengono dai sistemi montuosi apuani e dal monte Capanne (Isola d'Elba).

Lo studio e il controllo di queste acque ha permesso di disporre di una larga base di dati relativi al loro chimismo. Per quanto riguarda l'Appennino toscano, la particolare litologia costituita da arenarie quarzoso-felspatiche, marne e argille, determina circuiti di acque con basso contenuto di As (<0,05 ppb). L'Alto Mugello è infatti un'area dell'Appennino di particolare interesse per quanto riguarda l'estrazione di acque minerali naturali caratterizzate da basse mineralizzazioni e con elementi in traccia non rilevabili o in concentrazioni molto basse (Mantelli et alii, 2000).

Altre acque minerali provengono dal basamento paleozoico delle Alpi Apuane, anche da questi acquiferi si hanno acque con basso contenuto di As (As <1 ppb). Anche le acque che provengono dai circuiti dei sistemi carbonatici delle Alpi Apuane, sede di importanti risorse idriche solo in parte sfruttate per uso idropotabile, sono caratterizzati da acque con basso contenuto di As. L'unico acquifero in granito da cui viene captata un'acqua minerale (granodiorite del M. Capanne), non evidenzia criticità in relazione alla presenza di questo elemento. Un ridotto numero di acque minerali proviene da acquiferi in ghiaie e sabbie del Pliocene; anche in queste acque il contenuto di As è minore di 1 ppb.

-Valutazione della qualità delle acque sotterranee a scopi idropotabili: il caso del Lazio settentrionale (Giuliano, Preziosi, Vivona)

Il Lazio nord occidentale costituisce una provincia tettonica ben definita in cui nel quaternario si è impostata l'attività vulcanica della provincia magmatica laziale, caratterizzata da chimismo alcalino potassico.

L'evoluzione vulcano-tettonica dell'area è stata guidata dalla tettonica pensionale e di collasso di questo settore del margine dell'Appennino.

Le vulcaniti, con spessori complessivi dell'ordine delle centinaia di metri, poggiano su un substrato sedimentario costituito dal l'alto verso il basso da :

- sedimenti post orogenici argilloso-sabbioso-conglomeratici, affioranti ai margini orientali e occidentali dell'area con età variabile da Miocenica a Pleistocenica;
- flysch alloctoni di età cretacico-oligocenica con facies argilloso-calcarea ed arenacea, affioranti nella parte occidentale dell'area;
- una sequenza carbonatica mesozoica che costituisce il serbatoio geotermico.

La zona è interessata da linee di fratturazione con andamento prevalentemente appenninico e, in minor misura, meridiano.

L'attività termale sembra essere concentrata lungo quest'ultima direttrice. Tali apparati costituiscono un'importante unità idrogeologica, estesa per oltre 3.500 Km^2, che eroga oltre 30 m^3/s di acque naturali (Boni, Bono, Capelli 1986).

I dati analizzati sono relativi a 100 punti di campionamento di cui 15 in acque superficiali, 76 sono punti di prelievo di acquedotti pubblici, 5 sono acque minerali; i restanti 4 sono sorgenti o fontanili non captati.

La caratterizzazione idrogeochimica ha comportato l'analisi di oltre 40 parametri per ciascun punto, fra elementi maggiori, minori ed in tracce, con particolare attenzione ai microinquinanti tossici quali As, F, Mn, V utilizzando diversi metodi di laboratorio (ICP-MS, ICP-MS al plasma, cromatografia ionica). In base ai soli elementi maggiori le acque non sembrano differenziarsi sensibilmente, ricadono infatti prevalentemente nella classe delle bicarbonato-alcalino-terrose, con una coda nelle bicarbonato-alcaline. La grande quantità di dati ottenuti è stata quindi analizzata utilizzando metodi di statistica multivariata, quali l'analisi cluster e quella delle componenti principali. Tali analisi hanno permesso di evidenziare un areale ubicato attorno al lago di Vico, (caratterizzato da diverse formazioni rocciose vulcaniche pleistoceniche messe in posto in diverse fasi effusive nel tempo), sia quello in cui viene differenziata la componente legata all'arsenico, ed più in generale, come esista una correlazione diretta nella concentrazione nelle acque tra F ed As legata ad una origine profonda comune ai due elementi e come nei dintorni del lago stesso la presenza dell'As in rapporto al F aumenti sensibilmente in relazione a specifici processi di arricchimento dei fluidi.

- L'Arsenico nelle acque sotterranee della Campania(Cocoziello, Di Donna, Di Meo, Imperatrice, Mainolfi, Onorati, Romano)

Fino ad oggi in ambito regionale le ricerche che menzionano la presenza di As sono soprattutto quelle inerenti l'idrochimica dei complessi vulcanici (Celico et alii, 1992). Non essendo presenti coltivazioni minerarie significative di composti dell'As come ad esempio in Toscana (Mantelli, 1999; Dall'Aglio, 2001), né impianti chimici che trattano derivati dell'As, la mobilizzazione dell'As per attività antropiche non è stata finora segnalata ed è ipotizzabile solo in casi di sversamento incontrollati di fluidi o ceneri fortemente inquinate.

Una campagna geochimica nel comune di Ercolano mostra inoltre concentrazioni di 4 – 50 ppm nei sedimenti fluviali e nei suoli delle aree vulcaniche. Questi dati evidenziano comunque l'esistenza di una provincia geochimica avente elevati tenori naturali di As. In effetti, nella maggior parte dei casi segnalati in letteratura l'As è presente, in concentrazioni misurabili nelle acque sotterranee, a seguito di processi di dilavamento e mobilizzazione da rocce serbatoio con caratteristiche geologiche peculiari (BSG, 2001).

Per individuare le possibili fonti di As è necessario quindi partire dagli elementi salienti della geologia campana.

Il territorio della Campania è caratterizzato da un assetto geologico complesso con unità strutturali, d'origine prevalentemente sedimentaria e vulcanica d'età compresa fra il Triassico e l'Olocene (Buretta et alii, 1994; Celico et alii, 2003). Conseguentemente sono presenti acquiferi di tipologia e dimensioni diversificate che vanno da quelli delle piccole valli montane a quelli dei grandi massicci cartonatici e della Piana del Volturno. Anche le proprietà idrochimiche delle acque sotterranee campane sono estremamente variabili ed in alcuni contesti geodinamici è stata misurata o è ipotizzabile una significativa concentrazione di As. E' ormai noto che gli acquiferi ubicati in aree vulcaniche attive con risalite di fluidi profondi (Vesuvio, Campi Flegrei, Ischia) sono caratterizzati dalla presenza di As e negli acquiferi alluvionali e piroclastici la presenza di livelli a solfuri e di faglie recenti possono favorire la mobilizzazione dell'As. Ad Ischia le acque sotterranee campionate sono caratterizzate da valori di concentrazione di As mediamente superiori a 100 ppb, con un massimo pari a 460 ppb presso Faiano. I valori più elevati si registrano per le acque termali, l'origine dell'As è probabilmente idrotermale, visto che Ischia è un vulcano attivo (colata vulcanica dell'Arso, 1302). La concentrazione di As nelle acque sotterranee dei Campi Flegrei, corpo idrico di origine vulcanica, risultano mediamente superiori a 50 ppb. All'interno dell'area flegrea è possibile inoltre individuare una fascia

costiera, lungo un asse che corre tra la Solfatara e le stufe di Nerone, con importanti sorgenti termominerali, molto ricche di As, che raggiunge una concentrazione massima pari a 780 ppb; in letteratura per questa fascia (Celico et alii, 1992) sono riportati valori ancora più elevati, misurati durante la crisi bradisismica degli anni '80, mentre nelle zone circostanti i valori sono comparabili con quelli del presente studio. Il quadro geochimico dei Campi Flegrei è coerente con il modello elaborato dall'Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, dove viene prevista una sorgente di calore, costituita da una camera magmatica relativamente superficiale, in grado di trasferire calore agli acquiferi sovrastanti. Il calore sarebbe poi in grado di portare ad ebollizione l'acqua sino alla produzione di vapore. Il fluido così surriscaldato si distribuisce in una zona compresa tra l'acquifero e la superficie con temperature che vanno da 200 sino 236°C ed una pressione che varia da 5 a 31 bar.

Per quanto concerne il complesso vulcanico del Somma-Vesuvio, la presenza di As finora rilevata mostra che i fluidi idrotermali (di alta temperatura) non possiedono concentrazioni superiori ai 100 ppb.

Anche il complesso vulcanico di Roccamonfina presenta numerose sorgenti minerali, ma con caratteristiche idrochimiche diversificate. Le concentrazioni di As variano da valori inferiori a 5 ad una massimo di 17 ppb, con una media 8,8 ppb. La presenza di importanti faglie regionali e la complessità litostratigrafia delle rocce serbatoio giustificano le variazioni di chimismo osservate.

La Piana Volturno-Regi Lagni comprende un territorio molto vasto e dal punto di vista geologico sono presenti depositi sia vulcanoclastici, che marini e palustri-lacustri.

Inoltre l'elevato tasso di subsidenza quaternario è collegato alla presenza di importanti faglie che circondano la piana. Di conseguenza la distribuzione areale dei valori di As è abbastanza variabile , con un valore medio complessivo di 5 ppb e con situazioni locali, presso la falda profonda, che presentano massimi di 35,5 ppb e valori crescenti verso i complessi vulcanici e le faglie principali che sono le aree di alimentazione con acque più ricche di As . Questo tipo di situazione è ben illustrato dall'analisi di dettaglio sui contenuti di As nelle acque di falda effettuata per l'area di Acerra. Dal punto di vista geologico la Piana di Acerra è costituita da successioni sedimentario-vulcaniche quaternarie che colmano una depressione tettonica ubicata a NW del Vesuvio. I livelli acquiferi (se ne distinguono almeno due divisi da un acquitard formato dalla Ignimbrite

Campana) sono costituiti da depositi sedimentari a granulometria grossolana e da vulcaniti litoidi fratturate. I valori osservati nelle acque circolanti variano fra 2 e 30 ppb per entrambe le falde. La falda profonda però presenta massimi più elevati, localizzati in corrispondenza di sorgenti mineralizzate che ricevono apporti di acque profonde e di faglie d'importanza regionale.

I massicci carbonatici del margine nord-occidentale (Monti di Venafro, M. Maggiore, M. Tifata) sono caratterizzati da acquiferi contenenti una discreta presenza di As con una media di 3,1 ppb, superiore agli altri massicci carbonatici campani, ed un massimo, presso la sorgente di S. Sofia, di 10,6 ppb. La presenza di valori non compatibili con il chimismo delle rocce serbatoio carbonatiche è legata alla presenza di sorgenti minerali con probabile risalita di fluidi profondi, con cicli di ricarica in formazioni geologiche diverse, comprendenti anche litotipi quali evaporiti. Per i restanti massicci carbonatici della dorsale appenninica campana gli acquiferi, che costituiscono la principale fonte di approvvigionamento idropotabile della Campania, non presentano significative concentrazioni di As (valore medio 0,3 ppb , valore massimo 2 ppb) in coerenza al geochimismo, povero in As, delle rocce serbatoio.

I dati descritti confermano una significativa diffusione dell''As nelle acque sotterranee della Campania e in particolare nelle acque che naturalmente si arricchiscono di metalli e sostanze inorganiche, per effetto delle peculiari caratteristiche geochimiche degli acquiferi. Nei campioni analizzati, infatti, l'As è associato spesso ad elevati tenori di fluoruri, Fe, Mn, K, B e solfati, riconducibili ad un'origine vulcanica degli acquiferi, ovvero a processi di dissoluzione e desorbimento, governati da molteplici fattori (T, pH, Eh).

- Arsenico e vecchie miniere in Sardegna (Dessì, Persod,Pilurzu, Zillo)

Nella storia mineraria della Sardegna sono frequenti le mineralizzazioni metalliche con As associato ed in un caso quest'ultimo minerale è stato oggetto esclusivo dell'attività mineraria. La storia geologica della Sardegna, con le grandi intrusioni granitiche del tardo Paleozoico e le successive mobilizzazioni degli elementi dovute ai fluidi idrotermali, è caratterizzata da numerosi giacimenti di minerali metallici che, fin da epoca preistorica, hanno attirato l'attenzione dei prospettori minerari. Tra i giacimenti di maggiore importanza quello di Baccu Locci (Sarrabus – Sardegna Sud Occidentale, in provincia di Cagliari), è il solo in cui l'As era uno dei prodotti minerari principali, presente in Arsenopirite e Galena,

insieme al Pb. Esistono comunque numerose altre aree minerarie in cui la presenza dell'As nella mineralizzazione è ben conosciuta, in particolare nel Sulcis-Iglesiente-Guspinese (Sardegna Sud occidentale). Lo studio geochimico dell'As contenuto in campioni di stream sediments insistenti nelle aree minerarie e la ricerca di base su granitoidi, sulle metamorfici paleozoiche, sulle vulcaniti terziarie, nonché delle mineralizzazioni di Au e terre rare in specifiche aree della Sardegna meridionale, ha permesso di condurre una elaborazione statistica dei valori analitici provenienti da diverse campagne di prospezione eseguite in un ampio intervallo di tempo. Tale analisi ha permesso di rappresentare arealmente la concentrazione di As contenuto nei sedimenti attivi d'alveo, suddivisa per range di valori (< 50 ppm e > 50 ppm) . Associando poi la distribuzione areale di tali valori alla schematica rappresentazione della geologia della Sardegna, si nota che le concentrazioni più elevate si ubicano presso terreni paleozoici ed importanti strutture geologiche (zone di taglio, sovrascorrimenti, ecc..).

La rappresentazione cartografica dei dati evidenzia l'anomalia del Sarrabus (sud-est Sardegna) dove i campioni con As inferiore ai 20 ppm sono pressoché assenti. I dati geochimici a disposizione evidenziano un legame diretto tra le concentrazioni in As degli stream sediments e la presenza di mineralizzazioni di As (miniera di Baccu Locci e contigua piana costiera di Quirra, Sardegna sud-orientale), o con As associato.

Un problema che si presenta nell'analisi dei dati è quello della ricostruzione del fondo geochimica naturale, richiesto dal DM 471/99. In relazione al tipo di indagine è necessario separare i dati relativi ad aree minerarie da quelli di aree dove tale attività è assente. A titolo di esempio l'analisi dei dati storici e dei campionamenti eseguite nel corso del Piano di Caratterizzazione della già citata miniera dimessa di Baccu Locci, ha permesso di ricostruire il valore di fondo naturale per i diversi settori in cui è stata suddivisa l'area interessata dallo studio. Per quest'ultima (scala di bacino idrografico - circa 300 Km2) è stato ottenuto un valore di fondo per l'As di 48 ppm; restringendo l'analisi a circa 100 Km2 il fondo naturale è risultato essere di 92 ppm, mentre per le aree interessate dall'estrazione mineraria è di 1.250 ppm.

Considerazioni analoghe possono essere effettuate per le acque superficiali e sotterranee, principali vettori di trasporto dei contaminanti, che riflettono direttamente lo stato di qualità dell'ambiente circostante. Le acque superficiali dell'area Baccu Locci-Quirra sono caratterizzate da pH circumneutrale, Eh compreso tra 0,4 e 0,5 mV.

In caso di interazione limitata o nulla con l'ambiente minerario, le acque del Rio Baccu Locci-Corr'e Cerbu mostrano carattere prevalentemente Ca-Mg-HCO_3 a basso contenuto di metalli. In seguito all'apporto di acque da parte degli affluenti laterali, interagenti strettamente con il materiale abbancato nelle discariche dei materiali di miniera, o di acque di drenaggio provenienti da gallerie minerarie, il chimismo evolve a Ca-Mg-SO4 ad elevato contenuto di metalli. La contaminazione è talvolta mitigata dall'apporto di acque carbonatiche o carbonato-solfatiche da parte di alcuni tributari a carattere stagionale. Procedendo verso valle, si ha una nuova evoluzione del chimismo verso Ca-Mg-SO4-HCO3, nonché una diminuzione della concentrazione dei metalli (ma non dell'As). Tale diminuzione del contenuto dei metalli può essere attribuita a due distinti processi.

Il primo, attivo all'interno dell'area mineraria, è un processo di rimozione in seguito alla precipitazione di fasi solfatiche (es. glaucocerinite). Tale precipitazione è spesso associata ad adsorbimento su idrossidi di Fe, Mn e Al, che rappresentano tipiche fasi di neoformazione in ambiente di ossidazione dei solfuri.

Il secondo processo, attivo a valle della zona mineraria, è rappresentato dalla diluizione causata dall'apporto di acque a basso contenuto di metalli da parte degli affluenti.

Il comportamento dell'As è nettamente differente: all'interno dell'area mineraria si osservano oscillazioni irregolari, con locali aumenti e locali diminuzioni, queste ultime probabilmente riferibili ad adsorbimento su idrossidi di Fe, Mn, Al. A valle dell'area mineraria la concentrazione dell'As nelle acque superficiali del Rio Baccu Locci tende ad aumentare costantemente, fino ad un massimo di circa 800 ppb.

Ciò viene attribuito all'interazione delle acque del Rio Baccu Locci con i tailings ridepositati lungo tutto l'alveo del fiume. Il rilascio di As dai tailings è principalmente riferibile a processi di desorbimento dalla superficie delle patine di idrossidi di Fe (III) che rivestono i granuli dei minerali silicatici . In particolare il parziale o totale scorrimento in subalveo , del tratto mediano del Rio, sembra favorire il rilascio di As, verosimilmente in relazione all'instaurarsi di micro ambienti moderatamente riducenti. L'apporto stagionale di acque incontaminate abbatte la concentrazione di As, che si attesta comunque su valori sempre piuttosto elevati (dell'ordine delle centinaia di ppb). In ogni caso, sulla distribuzione dell'As nelle acque superficiali ha un ruolo fondamentale non soltanto l'ampia

diffusione e dispersione areale della sorgente di contaminazione (i tailings), ma anche il peculiare comportamento geochimico dell'elemento che, rispetto ai metalli, rimane in soluzione anche a pH prossimi alla neutralità, come quelli ivi misurati.

La speciazione misurata dell'As indica che esso è presente in soluzione nelle acque superficiali esclusivamente come specie inorganica di As(V). L'As(III), la specie inorganica dell'As più mobile e tossica, qualora rilasciato dalle sorgenti contaminanti, non risulta stabile alle condizioni di pH ed Eh misurate nelle acque analizzate e tende, velocemente, ad essere ossidato ad As(V).

Le acque sotterranee sono caratterizzate da pH circumneutrale, Eh medio pari a 0,43 mV. Il chimismo è prevalentemente Ca-Mg-HCO3, variabile a Ca-Mg-Cl in prossimità della costa. Il chimismo delle acque non sembra risentire di notevoli effetti stagionali per quanto riguarda gli elementi maggiori. In rapporto agli elementi minori, le variazioni più frequenti (in generale rappresentate da un incremento nel periodo di piena – Novembre) sono relative a Mn, Fe e As, mentre Cu, Zn, Cd, Pb (principali elementi legati alla mineralizzazione), spesso al di sotto dei limiti di rilevabilità strumentale, rimangono sostanzialmente invariati. Il dato più rilevante riguarda le concentrazioni dell'As misurate nelle acque dei pozzi in tutta la piana di Quirra. Solo in due casi l'As è al di sotto del limite di rilevabilità strumentale, e in pochi casi (quattro) minore di 10 ppb. In tutti gli altri campioni, l'As si distribuisce in un ampio range, raggiungendo la concentrazione massima di 800 ppb. I dati ottenuti dai calcoli di speciazione hanno suggerito alcuni possibili meccanismi di controllo sulla presenza dell'As nelle acque sotterranee. In particolare, la sovrasaturazione delle acque rispetto agli idrossidi di Fe amorfi, largamente diffusi nelle matrici solide del sistema, è in accordo con l'ipotesi che tali materiali abbiano un ruolo importante nel controllo delle specie in soluzione, in particolare delle specie cationiche As^{3+}, As^{5+}.

Inoltre la sottosaturazione rispetto alla Scorodite, prodotto secondario dell'alterazione dell'Arsenopirite, a sua volta il più diffuso minerale primario di As a Baccu Locci, ne indica la sua potenziale tendenza alla dissoluzione con conseguente rilascio di As e Fe. I risultati ottenuti non hanno evidenziato una chiara distribuzione spaziale dell'As: come osservato in altre piane alluvionali, l'As sembra disporsi secondo spot, con punti a concentrazioni molto elevate prossimi a punti con concentrazioni quasi ai limiti della rilevabilità strumentale. Le relazioni tra contaminazione da As dei suoli e tenori di As nelle

acque dei pozzi dell'area sembrano essere limitate. La contaminazione di suoli e sedimenti sembra essere infatti più elevata nella parte alta della piana, mentre per le acque i valori massimi sono circoscritti spazialmente e distribuiti in modo irregolare.

In questo contesto, a livello di ipotesi non esistendo dettagli sulle caratteristiche idrogeologiche degli acquiferi della piana di Quirra, può essere dovuto a uno (o alla combinazione) dei seguenti fattori: infiltrazioni di acque superficiali inquinate, più o meno importanti in funzione dei parametri idrogeologici locali; interazioni con locali diffusioni di materiale minerario all'interno dei sedimenti che ospitano l'acquifero.

La complessità geologica della Sardegna e la presenza di numerose mineralizzazioni metalliche con As associato portano alla determinazione di valori di fondo naturale per l'As spesso superiori ai limiti di accettabilità previsti dalla normativa ambientale vigente.

8.2.3.4 Considerazioni sulla presenza di Arsenico nel territorio toscano e nell'area della Spezia

Sulla scorta degli studi sopra menzionati, dai quali si evincono chiaramente le condizioni geologiche e chimico-fisiche di massima responsabili della circolazione e presenza naturale dell'elemento As nelle acque sotterranee e nei terreni (suolo e sottosuolo) di un contesto regionale, si possono trattare e discutere con maggiore conoscenza le cause e la presenza dell'As, riscontrata attraverso le analisi di laboratorio, nei campioni di suolo e sottosuolo prelevati all'interno delle Aree Pubbliche del sito nazionale di Pitelli in bonifica.

A tale proposito è utile desumere dalla letteratura scientifica le seguenti peculiari caratteristiche geochimiche che caratterizzano la sequenza metamorfica di Punta Bianca (Unità di Massa – parautoctono toscano), alla quale è necessario fare riferimento per discutere il chimismo del suolo e sottosuolo rilevato nell'area in studio.

Il basamento Paleozoico delle Unità Autoctone e Parautoctono (quest'ultimo affiorante presso Punta Bianca con la formazione paleozoica delle Quarziti e Filladi di Buti) risulta essere affetto da impronta tettono-metamorfica ercinica con associazioni mineralogiche di AT – BP, deformate a loro volta dagli eventi alpini. Ma durante la fine del Terziario le successioni (metasedimentarie e metavulcaniche) del basamento paleozoico vengono fortemente coinvolte, almeno localmente in Toscana meridionale, da fenomeni termometamorfici e idrotermali connessi al magmatismo pliocenico-quaternario toscano (ai quali si ascrivono i principali corpi mineralizzati che attraversano le successioni Paleozoiche–Triassiche del Dominio Toscano). Lo studio dei sistemi idrotermali all'interno delle rocce del basamento nei campi geotermici toscani e il loro confronto con i corrispondenti sistemi fossili osservati nella vicina regione mineraria di Massa Marittima, rivelano che, dopo uno stadio precoce, caratterizzato da fluidi con T = 450 - 600°C, pressioni litostatiche e alte salinità, si è instaurata una circolazione idrotermale tuttora attiva, di fluidi con T< 500°C, pressioni da idrostatiche a vaporstatiche e basse salinità (Pandeli et alii, 1994).

Più precisamente altri Autori (Tanelli, Lattanzi, 1983) individuano diverse fasi temporali responsabili delle mineralizzazioni: alcune pre Giurassiche, ricollegabili esclusivamente al magmatismo del basamento Paleozoico (con formazione di tormaline

ricche di metalli e di Hg sulle Alpi Apuane), altre collegate alla fasi di sedimentazione e di vulcanismo medio-tardo Triassico, (con conseguente formazione dei terreni che vanno a formare le sequenze stratigraficamente immediatamente superiori al basamento del Parautoctono), che hanno portato alla cristallizzazione di strati massivi di Pirite nella regione di Massa Marittima e di minerali di Ferro nella sequenza triassica di Punta Bianca, nonché alla formazione dei minerali ferrosi nell'Isola d'Elba e mineralizzazioni a Ba-Fe nelle Alpi Apuane. Tali mineralizzazioni sono state successivamente sovraimposte e rimobilizzate (fasi minerali rimobilizzate) nell'evento tettono – metamorfico dell'Oligocene superiore-Tortoniano, responsabile dell'orogenesi Appenninica, e dal successivo evento magmatico Quaternario (che è il responsabile principale e caratteristico delle mineralizzazioni e del geotermalismo della Toscana meridionale, tipiche di Larderello e del M. Amiata).

Da questo punto di vista l'eventuale presenza di mineralizzazioni localizzate ad As nella sequenza metamorfica di Punta Bianca, ed in particolare nelle sue Quarziti e Filladi del Verrucano (Trias Superiore – II° ciclo sedimentario), che affiorano in modo esclusivo nell'area oggetto dello studio, possono essere verosimilmente riconducibili a queste due ultime fasi metallogeniche, che sono anche considerate quelle più importanti. Tuttavia anche se, come fatto notare precedentemente, non si può comunque escludere la prima comparsa dell'elemento già a partire dal Trias medio, ma all'interno delle litologie del I° ciclo sedimentario, per cause non ancora chiarite. Queste ultime sarebbero da ricercarsi nelle mineralizzazioni di sollfoarseniuri, all'interno di un sistema di faglie dirette, generate da fluidi di alta temperatura per idrotermalismo dovuto all'assottigliamento crostale (rift), poi abortito, della pre Tetide o dovute alla presenza di un sistema vulcanico, allora attivo, che produceva un contestuale magmatismo basaltico effusivo (Martini, 1986, Lattanzi, Benvenuti, Costagliola, Tanelli, 1994).

Per quanto riguarda la sorgente geochimica dell'elemento As è comunque certo che essa non risiede nel chimismo della matrice rocciosa delle stesse Quarziti e Filladi del Verrucano e nelle Quarziti e Filladi del basamento Paleozoico di Punta Bianca. A tale riguardo sia i dati della letteratura scientifica che le analisi di laboratorio, eseguite dal Dipartimento Provinciale ARPAL di La Spezia, condotte recentemente su matrici rocciose integre di Quarziti campionate nell'area di Pitelli (camp. A Sondaggio 22 prof. 18/20 m As = 2.9 ppm; camp. B Sondaggio 23 prof. 26.6/28 m As = 1.0 ppm; camp. C in affioramento

As = 5.9 ppm), concordano nel definire una naturale povertà dell'As nella stessa matrice non alterata.

A tale proposito il confronto delle composizioni dei metasedimenti, clastici triassici del Verrucano dell'Appennino settentrionale (M.ti Pisani, Punta Bianca), con quelle note del basamento paleozoico della Toscana ha consentito di individuare, in queste ultime, le principali rocce sorgenti dei materiali sedimentari costituenti le due sequenze silico-clastiche (M.ti Pisani, Punta Bianca).

Tali rocce sorgenti sono individuabili, per la sequenza dei M.ti Pisani, nei Porfidi Rossi Permiani, negli Scisti di S. Lorenzo e nelle Quarziti e Filladi di Buti (basamento paleozoico dell'Unità metamorfica dei M.ti Pisani), per la sequenza di Punta Bianca in unità litologicamente equivalenti alle Quarziti e Filladi di Buti (basamento paleozoico dell'Unità metamorfica di Punta Bianca). Il rapporto FeO/Fe_2O_3 calcolato sulle rocce sorgenti e sulle rocce parentali sedimentate, suggerisce processi di alterazione ed erosione in condizioni altamente ossidanti: nei M.ti Pisani tali condizioni dovevano essere presenti anche nel bacino di sedimentazione del Verrucano, mentre a Punta Bianca quest'ultimo appare essersi evoluto da condizioni riducenti a condizioni ossidanti (Franceschelli, Leoni, Sartori, 1987). A Punta Bianca tale situazione potrebbe avere impoverito ulteriormente, per lisciviazione, il naturale contenuto in As eventualmente presente nella matrice di origine (rocce del basamento paleozoico).

Per quanto concerne l'analisi degli elementi in tracce (Ag, As, Au, Cu, Pb, Sn e Zn), la letteratura presa a riferimento (*New data for the geochemical characterization of the tuscan paleozoic sequences – northern Apennines, Italy*) utilizza i dati analitici (determinati mediante metodica AAS e ICP e digestione acida del campione con acido fluoridrico) provenienti da 231 campioni di rocce filladico quarzitiche rappresentative della maggior parte delle formazioni del basamento paleozoico toscano. I valori dell'As così calcolati, e riferibili alle rocce del basamento paleozoico Toscanide I, descrivono un campo di variazione della sua concentrazione nella matrice rocciosa cha va da 0,9 a 5,7 ppm per i litotipi metapelitici, da 0,7 a 3,9 ppm per le formazioni pre – Sudetiche (formazioni del Carbonifero inferiore, che sono rappresentate da porfiroidi e scisti porfirici, metarenarie, quarziti e filliti tipo Buti), da 2,7 a 7,1 ppm per le formazioni del Carbonifero superiore – Permiano (rappresentate da litotipi come metapeliti, metarenarie, argilliti, vulcanoclastiti acide presenti specialmente nel basamento paleozoico metamorfico della Toscana

meridionale). Tali valori sono comparabili a quelli riportati da Rosler & Beuge (1983) e Wedepohl (1978) che individuano un range di variazione della concentrazione dell'As per i medesimi litotipi che va da 1,7 sino 3,5 ppm. (Verrucchi, Pandeli, Minissale, Andreotti, Paolieri, 1994). Come si nota, i dati di letteratura e quelli sperimentali, ottenuti recentemente da ARPAL Dipartimento Provinciale della Spezia, sono perfettamente compatibili, a conferma dell'ipotesi formulata (assenza del contributo in As, a carico della matrice rocciosa delle Quarziti e Filladi del Verrucano, nei terreni compresi nel sito in bonifica di Pitelli).

Per quanto concerne il quadro idrogeologico dell'area si segnala che studi precedentemente effettuati in situ (*Le acque termominerali del Golfo di La Spezia. Studio geochimica ed idrogeologico)* hanno individuato la presenza di manifestazioni termali emergenti ai margini orientali del centro urbano della Spezia, nel settore compreso tra le località Stagnoni (al confine Nord occidentale del perimetro delle Aree Pubbliche, oggetto della presente Caratterizzazione, nella piana costiera del Rio Fossamastra) e Punta S. Bartolomeo (confine occidentale, verso mare delle Aree Pubbliche, in prossimità dei Cantieri Baglietto e dei cantieri navali militari).

Tali scaturigini termali si ubicano così in settori circoscritti della piana alluvionale (nel settore settentrionale della perimetrazione delle Aree Pubbliche) o emergono dalle propaggini terminali dei rilievi quarzitici (Quarziti e Filladi del Verrucano di Punta Bianca).

I settori Sud Orientale ed Orientale dell'area confinano invece con terreni caratterizzati dalla presenza di formazioni a composizione carbonatica (appartenenti alla Falda Toscana), che sono interessati da marcata carsificazione e da intenso assorbimento delle acque meteoriche e dalla quasi assenza di deflusso idrico superficiale. Una parte delle acque, che si infiltrano nelle rocce calcaree, emerge successivamente da cavità carsiche poste a quote inferiori. Sono inoltre possibili anche restituzioni occulte verso la Pianura del Magra ad Est e verso il mare ad Ovest.

La composizione delle acque termali degli Stagnoni e di San Bartolomeo sono risultate identiche e di tipo solfato-clorurato/calcico con pressione parziale di anidride carbonica anomala con pH leggermente acido. La loro temperatura (22°C), la componente clorurato-sodica e la relativamente elevata pressione parziale di CO_2 evidenziano una circolazione profonda e lunghi tempi di permanenza sotterranea delle acque termali.

L'analisi dei diagrammi di correlazione binari ed il calcolo degli indici di saturazione

hanno consentito di identificare nella dissoluzione di livelli a composizione solfatica uno dei probabili meccanismi di mineralizzazione delle acque termali. La temperatura profonda del sistema termale, stimata applicando le funzioni geotermometriche, è risultata di circa 45 °C (G. Brozzo, 1998).

L'analisi di ulteriori campioni di acque provenienti da pozzi, nelle vicinanze delle emergenze termali, ha permesso di stabilire inoltre la presenza di fenomeni di miscelazione tra acque sotterranee superficiali (di provenienza meteorica dai massicci carbonatici e quarzo-filladici) e acque sotterranee profonde. Il meccanismo di interazione prevede una ricarica della falda freatica nei depositi alluvionali della pianura con un flusso sub superficiale proveniente prevalentemente da Est (loc. Pian di Pitelli) e Nord est (loc. Limone Melara) diretto verso Ovest (loc. Stagnoni). La miscela nell'acquifero superficiale con le acque termali profonde è la causa, nell'immediato intorno e più marcatamente ad oriente dell'area di emergenza delle acque termali (Stagnoni), del cambiamento della composizione chimica delle acque di falda freatica, che assumono una composizione solfato-calcica. Il lento flusso in depositi poco permeabili (limi, argille, sabbie–limose, ecc..) delle acque solfato-calciche, in ambiente riducente, può originare localmente sacche di acque sulfuree per riduzione dei solfati (verosimilmente ad opera di sostanze organiche presenti). Una conseguenza di questo processo è l'aumento relativo dei bicarbonati rispetto ai solfati che vengono ridotti (Brozzo, 1998).

Il modello geochimico ipotizzato ed illustrato potrà essere confermato e perfezionato da ulteriori indagini di dettaglio con analisi isotopiche delle acque termali e meteoriche, indispensabili per poter valutare con precisione la quota delle aree di alimentazione delle sorgenti e l'origine del solfato disciolto (possibile apporto da circolazione nei livelli evaporitici del Calcare Cavernoso).

In ultima analisi si può affermare che la presenza di un sistema idrogeologico termale di questo tipo, sotto particolari condizioni chimico-fisiche, possa in qualche modo concorrere alla distribuzione dell'elemento As nel sottosuolo sia per provenienza dello stesso da livelli profondi che per apporto da litologie estranee all'area (apporto da circolazione all'interno di acquiferi in litologie di base e di carreggiamento della falda Toscana tipo Calcare Cavernoso).

8.2.3.5 Risultati della caratterizzazione dei suoli nell'area perimetrata del sito di Pitelli

Operativamente nell'area oggetto dello studio sono stati realizzati dei sondaggi a carotaggio continuo in ambito di aree pubbliche e private: i dati stratigrafici forniti dagli operatori di campo hanno evidenziato l'intercetto del basamento roccioso in stato di forte alterazione nei sondaggi S05, S06, S07, S08, S14, S16, S18, S19, S21, S22, S23, S24, PTSTOS1, PTSTOS2, PTSTOS3, PTSTOS4, PTSTOS5, PTPBOS1, PTPBOS6, PTENES21, PTENES24, PTENES40, PTENES47, PTENES50, PTENES51, PTENES58.

Tali sondaggi non mostrano mai raggiungere la perforazione di litotipi sani.

In particolare l'area maggiormente indagata nella quale i sondaggi geognostici hanno attraversato il bedrock risulta essere la parte centrale avente direttrice NW-SE e coincidente con la traccia di piano assiale (vedi carta geologica Tav. 4.2) lungo l'incisione valliva del rio Pagliari. A nord invece risulta indagata la zona ENEL.

A conferma di quanto si è potuto osservare in affioramento (in superficie le metamorfiti appaiono tettonizzate con sviluppo di una scistosità pervasiva e con un conseguente basso grado di qualità geomeccanica) le rocce sottoposte all'azione della perforazione hanno subito un processo di frantumazione totale. Il materiale recuperato quindi è apparso fortemente disturbato e, solo in rari casi, si è potuto osservare una porzione di carota di qualche centimetro di lunghezza: nella quasi totalità dei casi il basamento roccioso ha evidenziato valori nulli nell'RQD (pessime caratteristiche litotecniche) per l'elevata tettonizzazione. La conferma della litologia attraversata è venuta quindi anche dall'analisi delle scaglie di roccia a composizione quarzoso-arenacea immerse in una matrice dalla granulometria varia comprendente tutti i campi dei materiali sciolti, dalla ghiaia all'argilla.

Tale materiale risulta localmente saturo con evidenza di una circolazione idrica sotterranea fortemente dipendente dalla struttura delle rocce che nel corso dei milioni di anni ha determinato un progressivo scadimento delle proprietà litotecniche. La sovrapposizione di fasi deformative multiple e i processi metamorfici associati alla decompressione dell'Unità, dovuta allo smantellamento della copertura tettonica della Falda Toscana, giustificano l'attuale scarsa competenza delle rocce.

Lo scadimento delle proprietà geomeccaniche e lo sviluppo di un fitto reticolo di discontinuità all'interno degli ammassi rocciosi in oggetto permette la circolazione dei

fluidi, attualmente rappresentati da una “falda” che permea in profondità il duomo quarzitico.

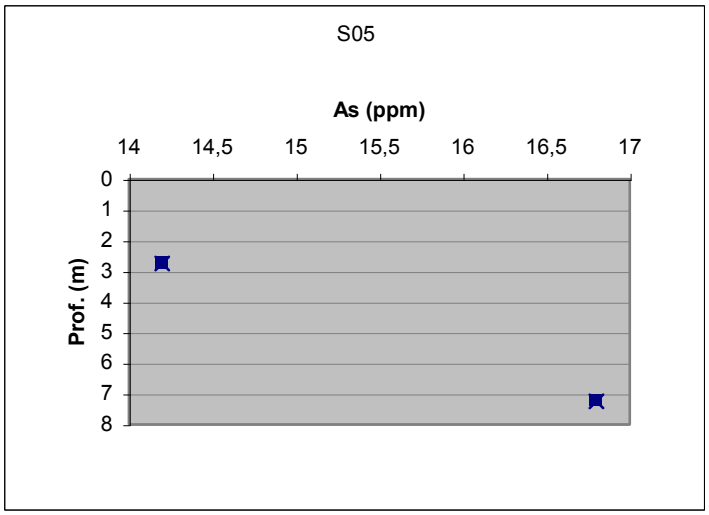
L’esecuzione dei sondaggi ed il prelievo di campioni del substrato roccioso e la conseguente determinazione analitica, effettuati dagli operatori di campo e dai laboratori di analisi del Dipartimento Provinciale della Spezia e da altri laboratori privati, ha permesso di individuare una presenza anomala dell’elemento As in roccia, localmente in concentrazioni più elevate rispetto alla composizione geochimica delle quarziti.

Infatti, come detto in precedenza, le metamorfiti a composizione quarzoso-micacea non evidenziano in genere concentrazioni elevate di As e degli altri metalli. Inoltre l’analisi chimica effettuata su campioni litoidi integri di quarzite (2 campioni da affioramento e uno spezzone di carota) e non su materiale sondato frantumato, ha confermato tenori bassi in As (da 1 ppm a 5,9 ppm). Ne segue che, verosimilmente, l’incremento dei valori di concentrazione debba essere avvenuto in tempi posteriori alla ricristallizzazioni metamorfica che ha formato le quarziti in facies Scisti Verdi del Verrucano.

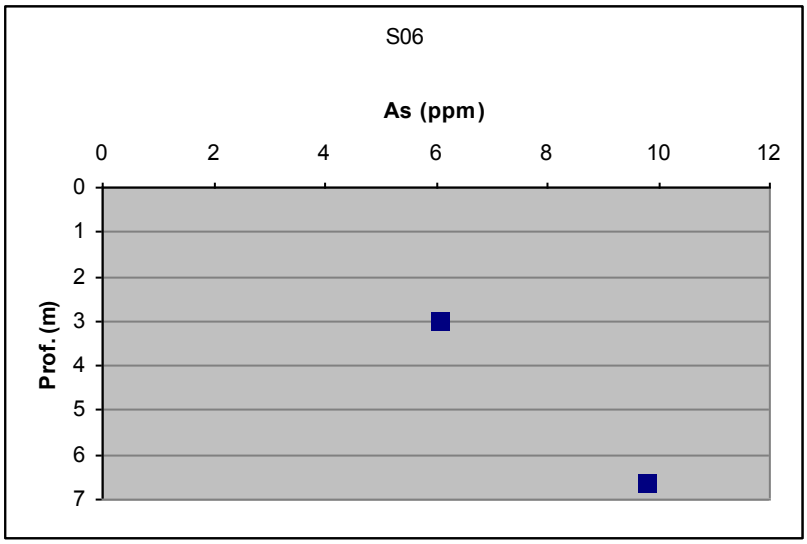
La distribuzione dell’elemento, che costituisce l’unica anomalia geochimica nel basamento roccioso, risulta alquanto complessa sia in superficie che in profondità, i cui meccanismi di arricchimento possono spiegarsi con le ipotesi sopramenzionate.

Di seguito si analizzano specificatamente i sondaggi che hanno intercettato il basamento roccioso alterato per un tratto sufficiente al prelievo di alcuni campioni della stessa matrice (basamento roccioso alterato) sulla verticale della colonna stratigrafica, ai quali si fa riferimento.

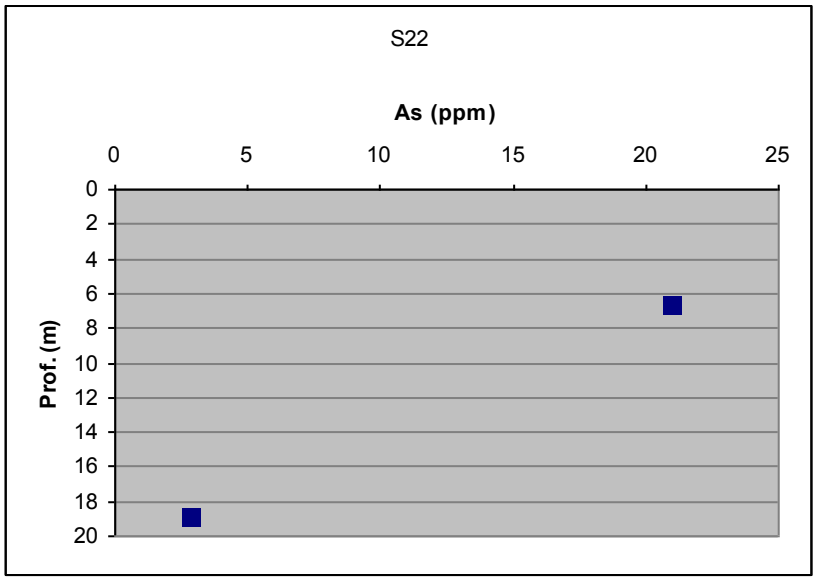
In particolare il sondaggio S05 (zona a monte della discarica Saturnia) presenta entro 8 metri da p.c. un incremento dei valori di As nel basamento roccioso alterato con la profondità (relazione positiva tra i due parametri) con un range di variazione compreso tra i 14.2 e 16.8 ppm.



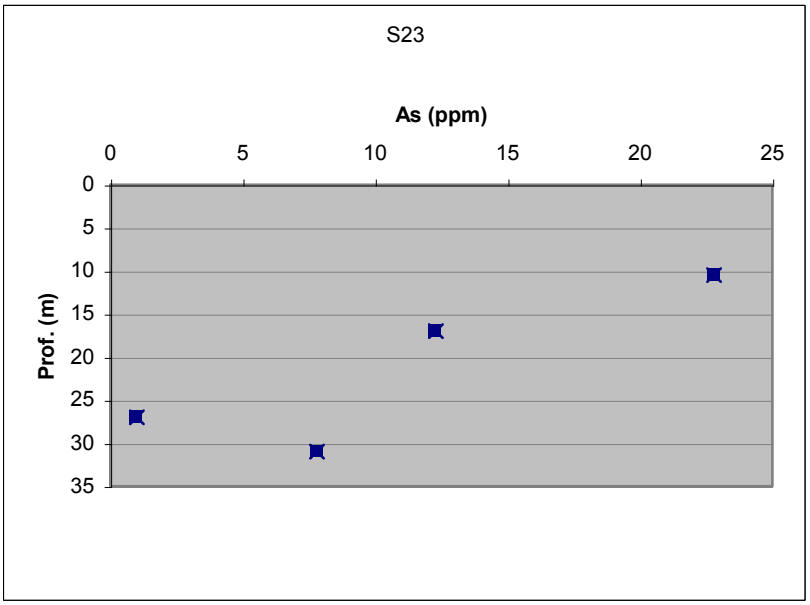
Il sondaggio S06 (zona a monte della discarica Saturnia) entro i primi 7 metri da p.c. mostra un incremento delle concentrazioni di As nel basamento roccioso alterato con la profondità (range di variazione 6.1-9.8 ppm).



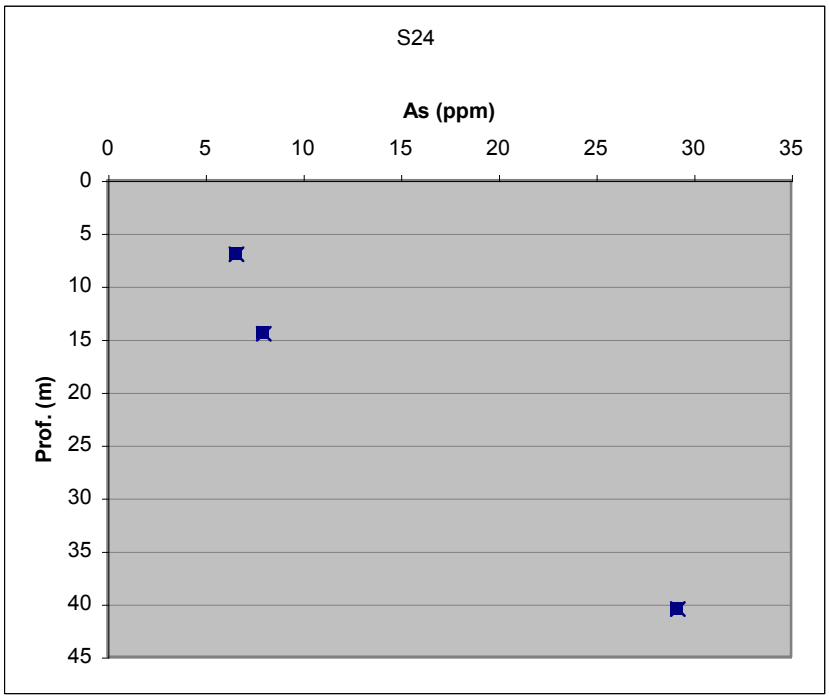
Il sondaggio S22 entro i 20 metri da p.c. mostra un decremento delle concentrazioni di As nel basamento roccioso alterato con la profondità (range di variazione 21-2.9 ppm).



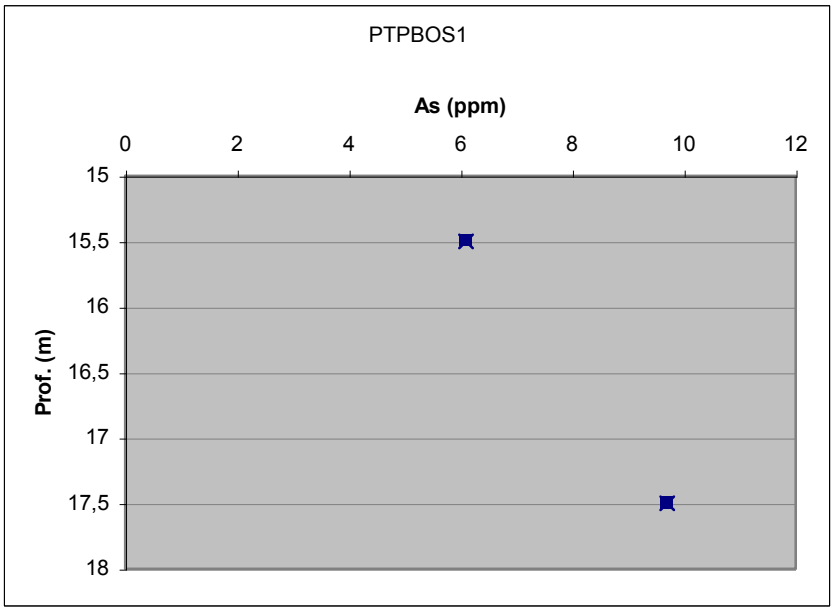
Il sondaggio S23 entro i 30 metri da p.c. mostra un decremento delle concentrazioni di As nel basamento roccioso alterato con la profondità (range di variazione 22.8-7.8 ppm).



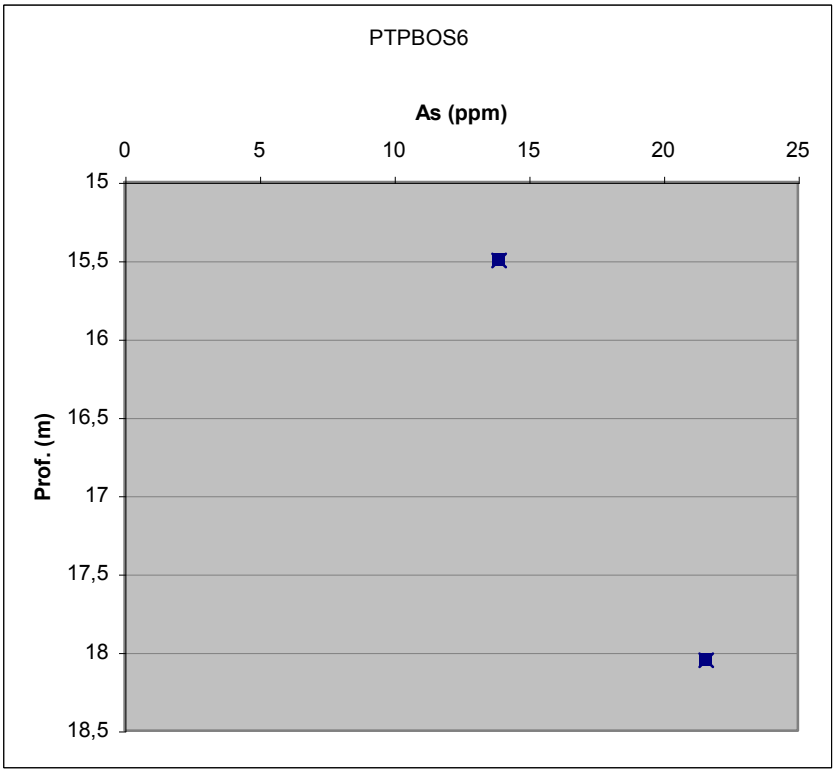
Il sondaggio S24 entro i 40 metri da p.c. mostra un incremento delle concentrazioni di As nel basamento roccioso alterato con la profondità (range di variazione 6.6-29.2 ppm).



Il sondaggio PTPBOS1 (in Aree Private) entro i 17.5 metri da p.c. mostra un incremento delle concentrazioni di As nel basamento roccioso alterato con la profondità (range di variazione 13.9-21.6 ppm).

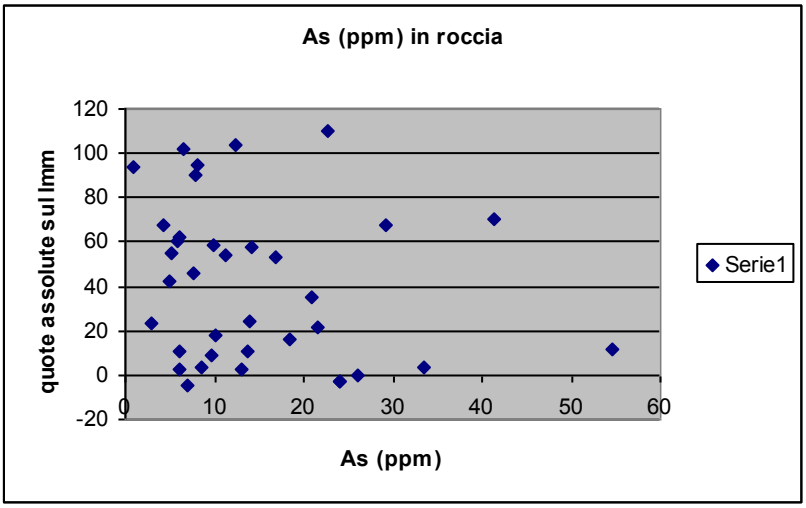


Il sondaggio PTPBOS6 (in Aree Private) entro i 18 metri da p.c. mostra un incremento delle concentrazioni di As con la profondità (range di variazione 13.9-21.6 ppm).



Le concentrazioni di As nel basamento roccioso alterato in funzione della profondità di campionamento, all'interno dello stesso, sembrano seguire un andamento crescente dal livello più superficiale del basamento fino a circa 8-18 m da p.c. per poi diminuire fino circa 30 m da p.c. (solo in un caso si verifica a 40 da p.c. m un aumento).

Prendendo invece in considerazione le concentrazioni generali di As nel basamento roccioso alterato (considerando anche quei sondaggi che presentano un singolo campione di roccia), esse sono generalmente inferiori a 20 ppm, salvo isolate anomalie e sono distribuite alle diverse quote sul livello medio marino, e quindi assumono valori random a prima vista nel sottosuolo. La deposizione dell'As nelle discontinuità e il conseguente arricchimento nella concentrazione degli ammassi rocciosi, rispetto ai valori standard dei lithons continui e non affetti da set di fratture, sarebbe avvenuto in modo uniforme nell'area indagata con variazioni locali dell'ordine di poche decine di ppm.



Sebbene il basamento roccioso di Pitelli non sia stato indagato in modo uniforme, ma come già sottolineato i sondaggi lo abbiano attraversato solo in alcune aree (incisione valliva del rio Pagliari e zona ENEL), si può stabilire, sulla base dei dati di letteratura scientifica e sulla base dei dati acquisiti con le indagini per la Caratterizzazione del sito di Pitelli, che:

- la distribuzione dell'elemento, che costituisce l'unica anomalia geochimica nel basamento roccioso, risulta alquanto complessa sia in superficie che in profondità;

- poiché le quarziti non presentano concentrazioni elevate di As (infatti, come confermato dalla letteratura, questi litotipi risultano abbastanza poveri in metalli), sono attribuibili al chimismo della roccia solo quei valori con As < 10ppm;

- la presenza di un certo numero di valori superiori a 10 ppm con picchi superiori a 50 ppm, si ritiene possa essere attribuito a contributi esterni, posteriori allo sviluppo del metamorfismo e quindi alla formazione delle stesse quarziti.

La presenza ubiquitaria di valori anomali di As nel basamento roccioso alle diverse quote nella collina di Pitelli, sarebbe infine determinata dalla struttura della formazione geologica e non, come già sottolineato, dalla litologia.

La presenza infatti di un principale sistema di discontinuità primarie, dovuto all'intenso piegamento dell'Unità e alla sovrapposizione di diverse fasi deformative, di un altro sistema di fratture dovuto alle ultime fasi plicative, di piani di sovrascorrimenti e sviluppo di faglie dirette post-orogeno avrebbero determinato la non continuità degli ammassi rocciosi (con sviluppo dei processi di alterazione e frammentazione dovuto allo scadimento delle qualità litotecniche), favorendo l'instaurazione di una intensa circolazione

idrica sotterranea. Quindi la presenza di un fitto reticolo di fratture nelle quarziti giustificherebbe una diffusione areale dell'As, con differenze nei valori dovuti alla presenza di zone fortemente tettonizzate ad altre meno disturbate, e quindi meno sensibili all'intrusione di fluidi nel sottosuolo.

La circolazione di fluidi mineralizzati di origine idrotermale nel sottosuolo e la diffusione dell'As nel basamento tettonizzato sarebbero quindi avvenuti in tempi posteriori alla formazione delle stesse rocce del Verrucano, ma coeva o leggermente posteriore all'evento di messa in posto della Unità metamorfica di Punta Bianca, come conseguenza dello stesso evento tettono-metamorfico.

Anche il processo idrotermale di bassa temperatura, tuttora attivo presente nel sito di Pitelli che porta all'emergenza di acque termominerali, sarebbe in grado di giustificare parzialmente da solo le concentrazioni e la diffusione dell'elemento nell'area. Più precisamente la risalita di acque calde profonde rimobilizzerebbe elementi cristallizzati nelle fratture, anche a profondità elevate, come l'As (principalmente in forma di solfuri).

Questo fenomeno porterebbe ad un aumento delle concentrazioni dell'As nelle acque sotterranee; tuttavia, la constatazione che attualmente il sottosuolo della collina di Pitelli non mostra alcuna anomalia per quanto riguarda la concentrazione dell'elemento nelle acque, porta a ritenere che le acque risalienti ad elevato contenuto di As disciolto finiscano per trovarsi in condizioni di sovrasaturazione per variazione delle condizioni di pressione e temperatura, tali da determinare la deposizione di As nelle fratture della roccia. Inoltre, l'esistenza di tipologie di acque a diversa composizione, così come documentato nel cap. 8.4 (vedi in particolare nelle figure 8.4.6 e 8.4.9), dove si osservano composizioni da bicarbonato-calcio-magnesiache a solfato-cloruri dominante, può ulteriormente contribuire all'instaurarsi di tale processo di deposizione.

Si deve però tenere presente che alcuni sondaggi effettuati lungo il crinale della collina di Pitelli, a quote di circa 100 m s.l.m, hanno raggiunto profondità variabili dal piano campagna di 40-60 m senza rilevare presenza di acque. Questa ultima constatazione del dato di campagna dimostrerebbe come attualmente il basamento roccioso, alle quote sopra descritte pur arricchito nell'elemento As fino a valori di oltre 30 ppm, sia attualmente escluso dal circuito idraulico sotterraneo. Tale rilievo porta a supporre che la presenza e l'arricchimento della concentrazione dell'elemento As in queste matrici rocciose debba essere avvenuto in tempi remoti quando tali ammassi erano interessati da circolazione idrica sotterranea, che interessava tale porzione del massiccio quarzo-filladico. L'ipotesi

più verosimile è che la posizione strutturale dell'Unità nel tempo non è rimasta invariata ma si è verificato un sollevamento dovuto alla decompressione per smantellamento della copertura tettonica della Falda Toscana (attualmente l'unità di Massa affiora in finestra tettonica).

Infine, non può non essere evidenziata la complessità della materia, auspicando che a tale proposito, per una maggiore comprensione scientifica del fenomeno, possano essere condotti approfondimenti degli studi operati su ulteriori matrici qui non indagate, attraverso il prelievo e l'analisi di sedimenti attivi d'alveo, suoli, campioni di terreni omologhi in aree distali al sito in indagine e svolgimento di uno studio geologico-strutturale di dettaglio.

8.2.3.6 Stima di un valore di fondo naturale di Arsenico

Sulla base delle considerazioni tecniche fatte nei paragrafi precedenti circa l'effettiva presenza naturale di arsenico nei suoli e sottosuoli con particolare riferimento all'area di interesse, tenuto conto dei risultati della caratterizzazione nell'area del sito indagato, si è ritenuto necessario utilizzare lo strumento statistico per individuare un livello di concentrazione da utilizzare come limite di riferimento ai fini della bonifica, riferita ai valori del fondo naturale.

La complessità geografica e la dimensione del sito di Pitelli rende difficile l'individuazione di un gruppo di campioni rappresentativi di una situazione cosiddetta "indisturbata" in aree adiacenti al sito. Parallelamente, in un'area così vasta e caratterizzata da situazioni geologiche complesse, la ricerca di valori di fondo caratteristici di ogni matrice diventa un procedimento estremamente laborioso, in cui si rischia di introdurre ulteriori fonti di incertezza. Inoltre, affrontare la tematica in questi termini potrebbe portare a risultati ambigui (come sarà chiaro nel seguito) dato che, nel caso delle quarziti, si evidenziano dei valori in Arsenico che non sono comunque tipici della roccia in quanto tale.

Si è quindi proceduto ad individuare, all'interno della caratterizzazione, campioni profondi di roccia alterata, degradata dai complessi fenomeni geologici (trattati al paragrafo precedente), in modo da determinare con un certo margine di sicurezza le condizioni di un substrato che dovrebbe comunque risultare non disturbato da contaminazioni antropiche.

Una tale scelta non risponde perfettamente alla definizione di "punto di bianco" per un sito contaminato, trattandosi di sondaggi ricadenti nelle stesse aree oggetto di indagine e non esterne al sito stesso. Tuttavia, le risultanze analitiche su questo set di dati confortano in tal senso, non essendovi tracce di inquinamento di origine organica, mentre le concentrazioni dei metalli (a parte l'Arsenico oggetto di indagine) sono risultate tutte inferiori al limite di accettabilità uso verde, con la sola eccezione del punto S21 in cui si evidenziano 188 mg/kg di Piombo.

I campioni utilizzati sono elencati in Tabella 8.1, inclusi i risultati supplementari dell'analisi effettuata su matrici rocciose integre di quarziti (3 risultati con l'asterisco).

Tab. 8.1

Punto	codice campione	As (mg/kg)
PTENES21	S21-3|1|01	**24**
PTENES24	S24-3|1|01	**7**
PTENES40	S40-3|1|01	**24**
PTENES47	S47-1|1|01	**26**
PTENES50	S50-3|1|01	**6**
PTENES51	S51-3|1|01	**13**
PTENES58	S58-3|1|01	**4**
PTPBOS1	20030|1|01	**6,1**
PTPBOS1	20031|1|01	**9,7**
PTPBOS6	20043	**13,9**
PTPBOS6	20044|1|01	**21,6**
PTSTOS1	20015|1|01	**4,3**
PTSTOS2	20019|1|01	**7,6**
PTSTOS3	20011|1|01	**11,3**
PTSTOS4	20009|1|01	**5**
PTSTOS5	20014|1|01	**5,2**
S05	R3	**5,9***
S05	C3	**14,2**
S05	C4	**16,8**
S06	C3	**6,1**
S06	C4	**9,8**
S07	C4	**10**
S08	C4	**8,5**
S14	C4	**13,8**
S16	C4	**18,4**
S18	C5	**41,3**
S19	C5	**33,4**
S21	C5	**54,7**
S22	R1	**2,9***
S22	C4	**21**
S23	R2	**1***
S23	C5	**22,8**
S23	C6	**12,3**
S23	C7	**7,8**
S24	C4	**6,6**
S24	C5	**8**
S24	C6	**29,2**

Un'elaborazione di massima dei dati non ha evidenziato cluster di valori che potessero riferirsi ad associazioni mineralogiche tipiche nell'insieme dei metalli di interesse (Arsenico, Cobalto, Piombo, Rame, Vanadio, Zinco).

Come risulta dalla Tabella 8.2 sotto riportata, i valori di fondo di Arsenico in roccia e la popolazione totale dell'intera caratterizzazione (aree private comprese) di questo elemento presentano un valore medio molto simile (attorno a 14 mg/kg), differendo invece (come è logico aspettarsi) sulla dispersione dei valori verso le concentrazioni alte.

Tab. 8.2

Concentrazione di Arsenico (mg/kg)	N° campioni	Media	Dev. standard	Valore Minimo	Valore Massimo
Valori in substrato roccioso (quarziti alterate)	36	**14,4**	10,0	1,0	**54,7**
Valori nella caratterizzazione totale	647	**14,2**	17,3	-	**249,0**

La derivazione di un valore di soglia statisticamente basato è subordinata all'individuazione di una distribuzione di probabilità che descriva al meglio il campione di dati. Ciò ha il vantaggio, quando la statistica sia solida, di poter assegnare ai valori un determinato livello di incertezza.

Dopo una serie di elaborazioni, si è rilevato che la popolazione dei valori di Arsenico in roccia esibisce un ottimo *"fit"* (adattamento dei dati puntuali ad una funzione che li approssima) ad una distribuzione **log-normale**, come dimostra il test effettuato con il criterio di *Shapiro-Wilk* (Figura 8.1 – è stato eliminato il valore più basso di 1mg/kg per ottimizzare l'adattamento). Un buon *fit* con una funzione probabilistica non è di per sé condizione sufficiente ad individuare un'origine naturale o artificiale di un fenomeno.

Tuttavia, trattandosi dell'unico metallo che mostra tale andamento nel contesto mineralogico, vi sono buoni motivi per supporre che una popolazione di valori di arsenico così fitta e regolare nel *range* di valori 0-30 mg/kg, sia effettivamente da imputare ai fenomeni di arricchimento naturale, come descritto al paragrafo precedente.

Per omogeneità con gli studi effettuati nel caso del Cromo trivalente nella Val Lerone (si veda il Piano di Caratterizzazione del sito nazionale Cogoleto-Stoppani), si è concordato di attestarsi sulla stima del **95° quantile** di tale distribuzione, come valore limite di accettabilità di fondo naturale.

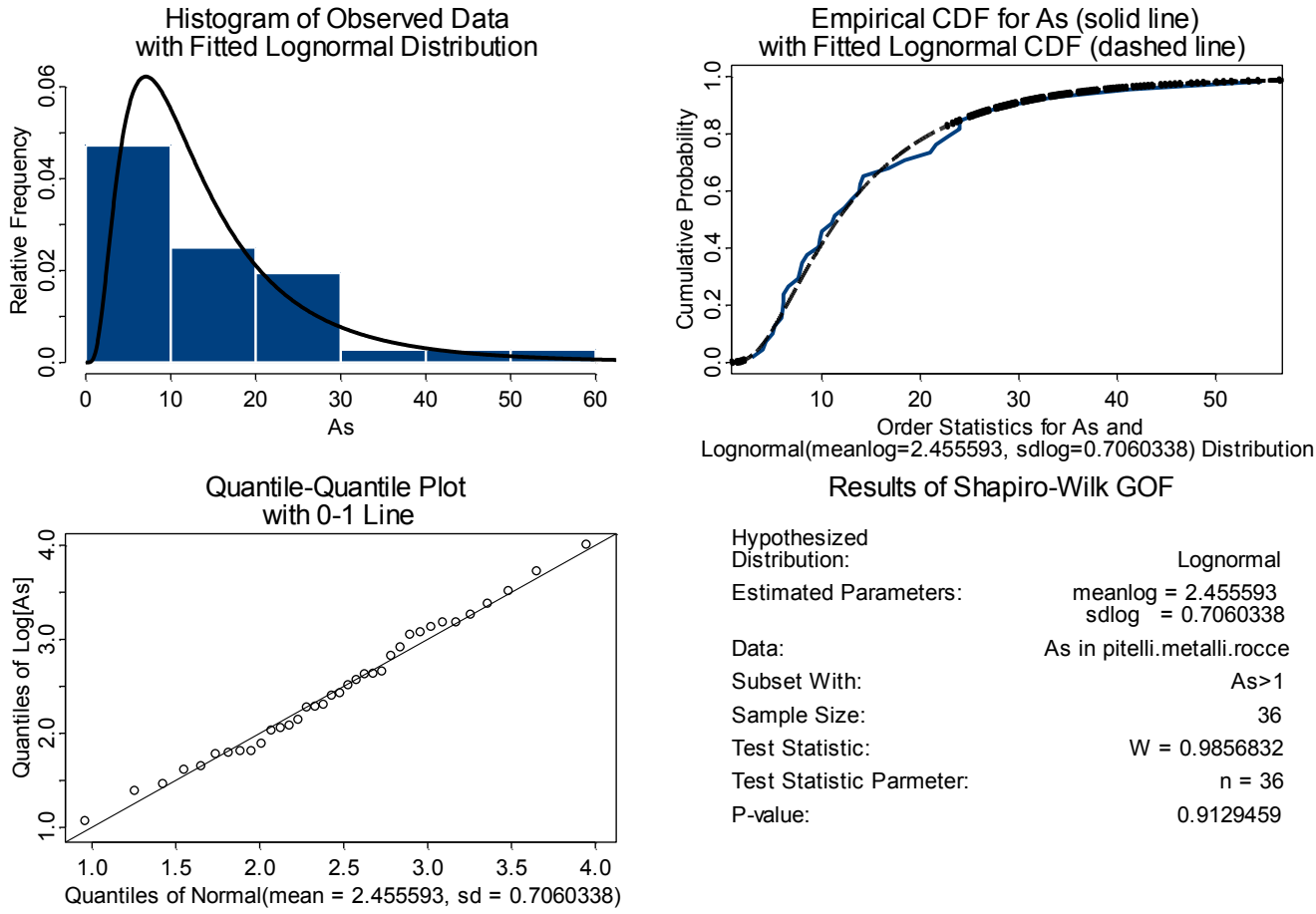


Fig. 8.1

La stima del quantile prescelto è pari al valore di **37 mg/kg**, risultato che, accompagnato dall'intervallo di confidenza sulla stima, ricade in un intervallo compreso tra 27 e 50 mg/kg (confidenza del 90%). Non esiste una prassi consolidata sulla scelta del valore di soglia; in letteratura, si trovano riferimenti, ad esempio nei documenti EPA, al Limite Superiore dell'intervallo di Confidenza (UCL), che in questo caso coincide con la concentrazione limite per l'uso industriale. Adottando tale criterio, si ritiene quindi che **50 mg/kg** rappresenti ragionevolmente il valore di soglia oltre il quale le concentrazioni di Arsenico sono da ritenersi "non naturali".

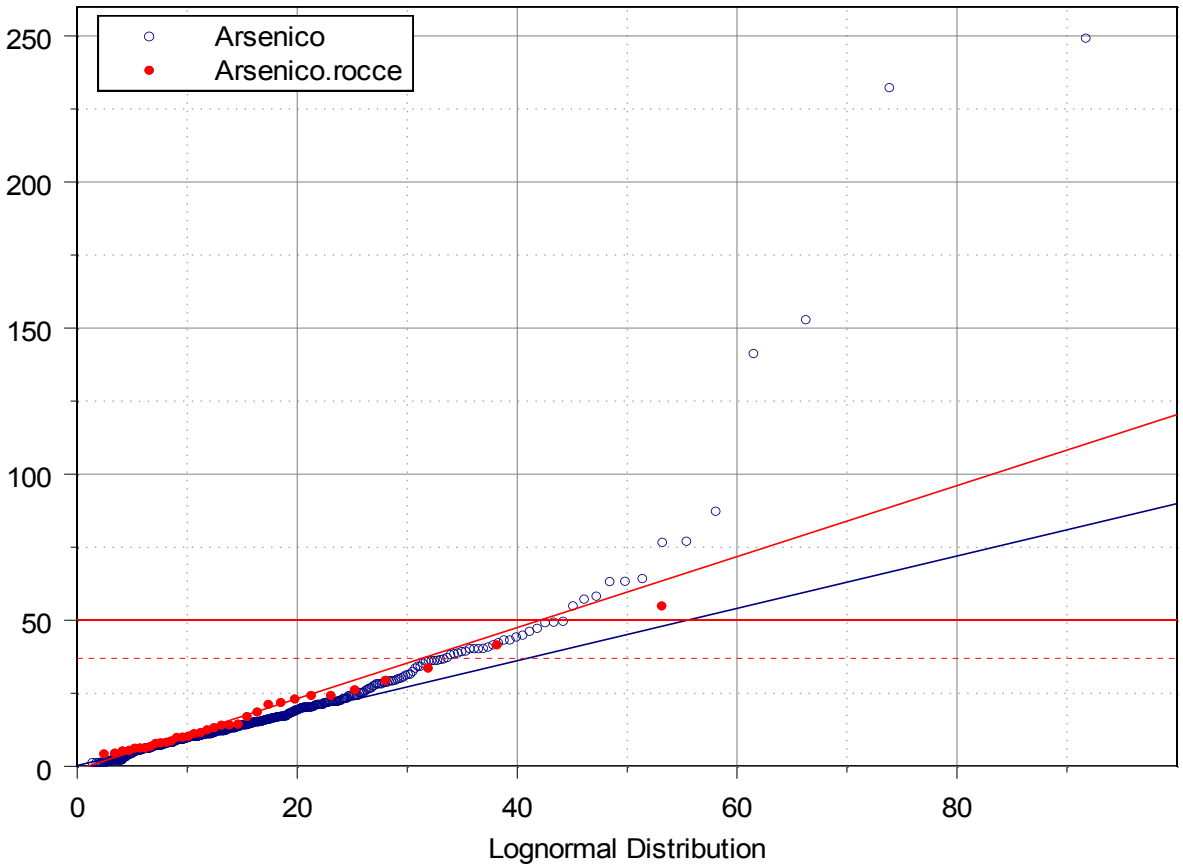
Va specificato che il risultato di questa elaborazione non varia significativamente anche se si dovesse scartare, in via cautelativa, il valore più alto tra quelli utilizzati (54,7 mg/kg nel campione con un supero di CLA verde di Piombo). In questo caso si otterrebbe

un *fit* altrettanto soddisfacente, con un risultato finale di 44 mg/kg, che rientra ampiamente nell'incertezza della stima precedente.

Il significato di questa scelta sulla caratterizzazione può essere meglio illustrato dal grafico successivo (Figura 8.2), nel quale vengono sovrapposte, su carta probabilistica log-normale, la distribuzioni dei valori di arsenico in roccia (rosso) e la distribuzione dei valori di arsenico della caratterizzazione complessiva (blu). Si evidenzia un numero relativamente piccolo di superi della soglia qui proposta (13 valori che ricorrono in maggioranza nel suolo superficiale strato C1), con uno stacco netto dal trend della distribuzione di fondo a partire da circa 75 mg/kg.

Fig. 8.2

Confronto distribuzioni log-normali tra "bianchi" e caratterizzazione totale



Confronto con lo strato di suolo superficiale

E' utile completare la presente trattazione con alcune considerazioni riguardanti l'andamento delle concentrazioni dei medesimi metalli nella coltre superficiale, che sembra confermare ulteriormente l'ipotesi che la diffusione ubiquitaria di arsenico possa essere di origine naturale.

Nell'ambito dei punti di prelievo di suolo superficiale, sono stati accuratamente identificati quei punti di campionamento (codice SUP) localizzati in aree boscate e di versante, di fatto non raggiungibili da attività antropiche. L'unico percorso plausibile di migrazione di inquinanti per queste zone è la ricaduta per deposizione aeriforme (fall-out da ciminiere). Questo criterio topografico di lavoro ha permesso di isolare un sotto-gruppo di 57 punti di indagine dei suoli SUP, per un totale di 114 valori analitici (due livelli di campionamento ciascuno), riportati nella tabella successiva (Tabella 8.3).

Si può verificare che la scelta di questi campioni produce già una prima scrematura nei confronti delle massime concentrazioni riscontrate nella caratterizzazione complessiva.

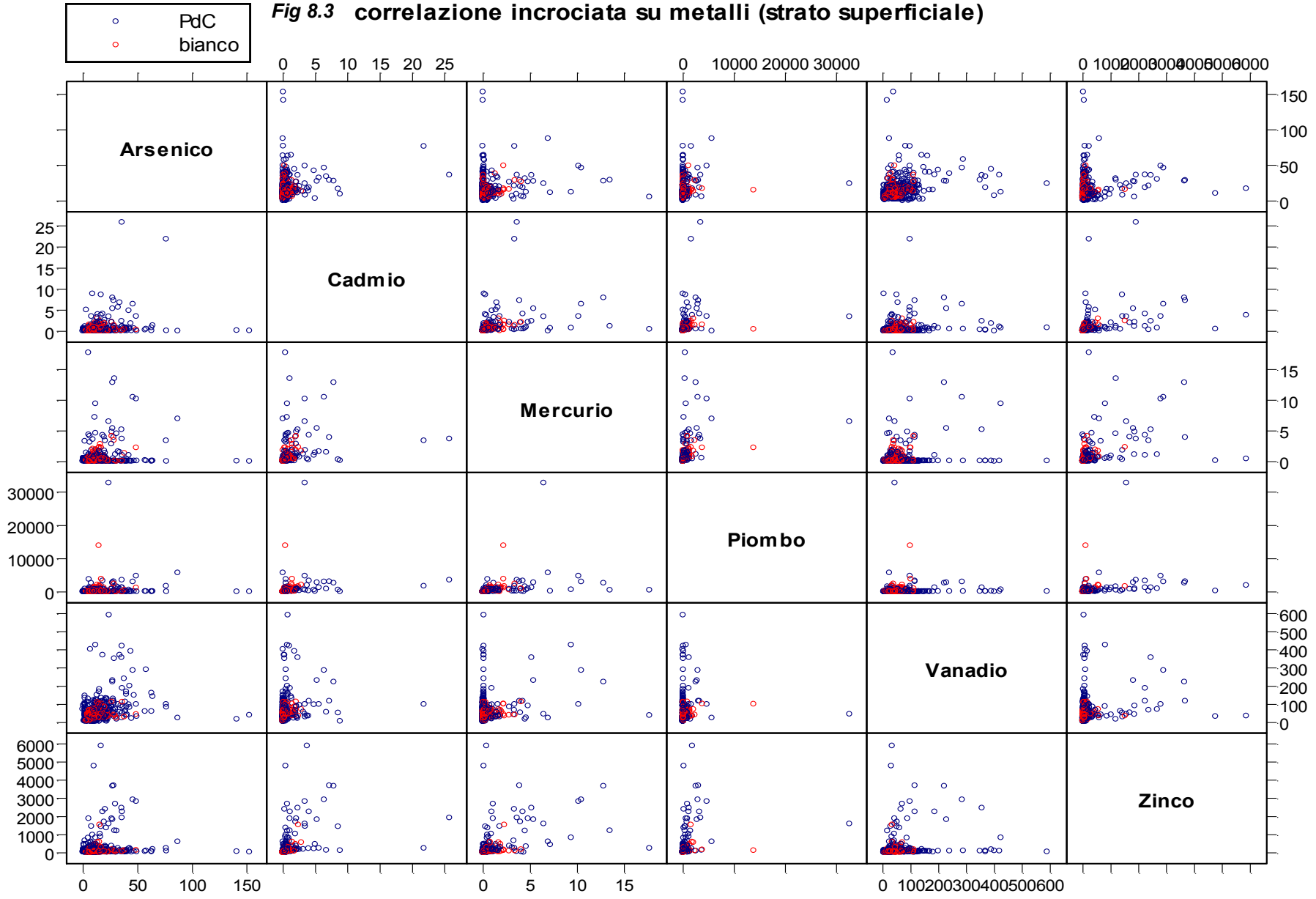
Ciò può essere messo in evidenza da un diagramma di correlazione incrociata (Figura 8.3) effettuato su alcuni dei metalli di maggiore interesse (Arsenico, Cadmio, Mercurio, Piombo, Vanadio, Zinco), in cui si nota che il gruppo dei punti convenzionalmente indicati come “bianco” (evidenziati in rosso) vanno a collocarsi in un “*cluster*” vicino all’origine degli assi. In altre parole, presentano concentrazioni tendenzialmente contenute di questi parametri, a differenza dei restanti punti (blu) che presentano code divergenti (dal grafico sono stati eliminati, per maggiore leggibilità degli assi dei grafici, i punti SUP094-C1 e SUP095-C1, contenenti i maggiori picchi di Mercurio).

L’unico parametro che non segue questa tendenza è il Piombo, per il quale si riscontrano picchi di concentrazione di migliaia di mg/kg anche nella coltre superficiale indicata come “bianco” (SUP030-C1: 13 g/kg di Piombo; SUP062-C1: 1,8 g/kg).

Tab. 8.3

Arsenico (mg/kg)		
Punto	**Livello C1**	**Livello C2**
SUP001	**8**	**9,5**
SUP002	**6**	**4,7**
SUP003	**6**	**5,5**
SUP004	**5,8**	**20**
SUP005	**31**	**5**
SUP006	**7,9**	**5,3**
SUP007	**10,2**	**7**
SUP008	**14,7**	**10,1**
SUP009	**5,3**	**7,2**
SUP010	**4,3**	**6,9**
SUP011	**9,6**	**10,8**
SUP012	**6,1**	**4,8**
SUP016	**8**	**5,7**
SUP017	**9**	**7,7**
SUP018	**12,9**	**4,2**
SUP019	**8,8**	**9,7**
SUP020	**11,5**	**10,5**
SUP021	**14,4**	**16,6**
SUP022	**17**	**9,3**
SUP023	**9,2**	**10,5**
SUP024	**6,7**	**9,2**
SUP026	**7**	**21,9**
SUP029	**20**	**22,4**
SUP030	**10**	**5,6**
SUP032	**14,8**	**12,7**
SUP034	**49,1**	**9,3**
SUP037	**19,3**	**11,3**
SUP040	**28,6**	**17,1**
SUP043	**13,3**	**23,2**
SUP044	**17,9**	**6,4**
SUP045	**13,5**	**29,6**
SUP047	**38,3**	**11,4**
SUP048	**16**	**16,3**
SUP052	**7,3**	**13,9**
SUP056	**7,5**	**18,6**
SUP062	**16,2**	**15,2**
SUP065	**15,5**	**14,2**
SUP066	**11,5**	**18**
SUP067	**7,2**	**7,2**
SUP071	**11,9**	**5,8**
SUP073	**6,8**	**8,6**
SUP074	**10,7**	**23**
SUP078	**26,6**	**9,8**
SUP079	**9**	**6,2**
SUP080	**2,9**	**5,2**
SUP081	**10,7**	**10,1**
SUP082	**8,7**	**6,8**
SUP083	**8,1**	**5,8**
SUP084	**8,6**	**8,5**
SUP087	**10,7**	**3,7**
SUP088	**10,4**	**15,9**
SUP097	**12,1**	**11,3**
SUP098	**36,1**	**11**
SUP099	**16,1**	**13,5**
SUP100	**20**	**6**
SUP101	**14,5**	**14,9**
SUP103	**9,9**	**16,9**

Fig 8.3 **correlazione incrociata su metalli (strato superficiale)**



Ciò non sorprende, in quanto, si suppone che la dispersione atmosferica di pulviscolo inquinante possa raggiungere queste aree. Un indagine più dettagliata sulle differenze tra lo strato superficiale e quello sub-superficiale (C2 – da 0,1 a 1 m) all'interno del campione di punti "bianchi", mette proprio in luce un andamento da addebitarsi probabilmente al fenomeno di fall-out per via atmosferica.

Infatti graficando la concentrazione dei metalli per ogni punto, riscontrati nel primo e nel secondo strato, si evidenzia un deciso decadimento delle concentrazioni, che passano da valori considerevoli (spesso in supero di CLA industriale) a valori contenuti nel tratto di soli 10 cm di suolo. Gli andamenti di Piombo e Mercurio (illustrati nel seguito) sono assolutamente evidenti. In minor misura come ordine di grandezza il Cadmio.

Nei grafici successivi (Figg. 8.4, 8.5 e 8.6), sull'asse delle ascisse vi è la concentrazione misurata nello strato C1 (10 cm), sull'asse delle ordinate è riportata la concentrazione in quel punto alla profondità C2 (10-100 cm). La coda verso sinistra sta ad indicare che, al di sotto dei primi 10 cm di suolo, le concentrazioni mediamente si attenuano.

Correlazione della concentrazione dei metalli tra i primi due strati di suolo superficiale

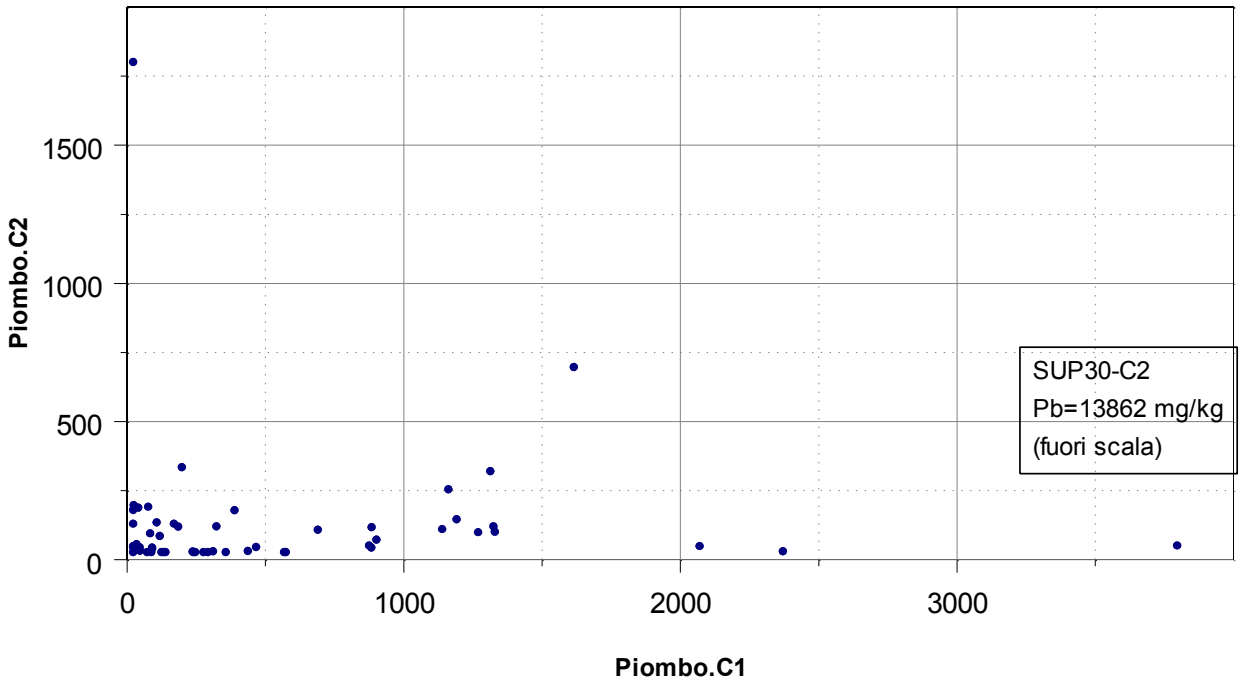
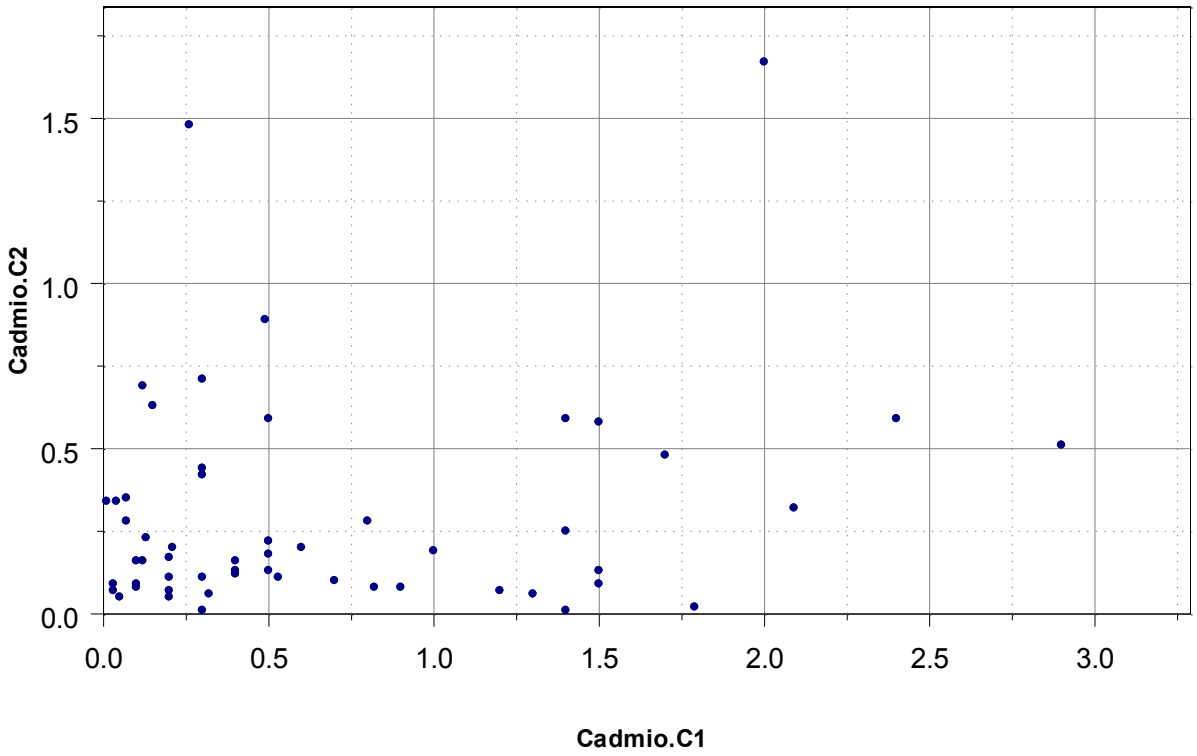
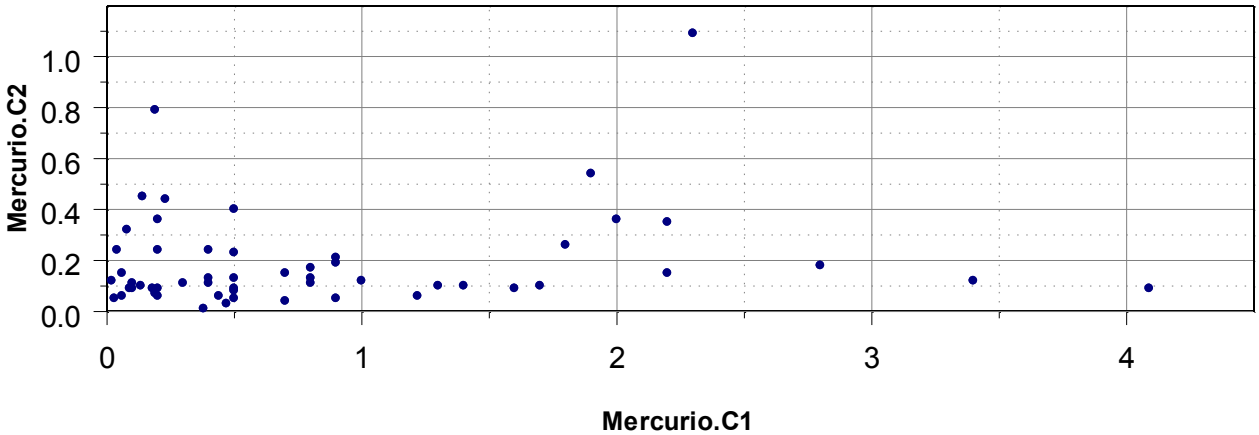


Fig. 8.4

Correlazione tra concentrazione dei metalli nei primi due strati di suolo superficiale



Correlazione tra concentrazione dei metalli nei primi due strati di suolo superficiale



Figg. 8.5 e 8.6

Al contrario, l'**Arsenico** (Fig. 8.7) è tra quegli elementi che non presentano una differenza sensibile tra valori del primo e del secondo strato superficiale (si ribadisce sempre all'interno di questi punti di "bianco"). Se si interpreta l'arricchimento di Piombo e Mercurio in superficie (di chiara origine antropica) come una deposizione di particolato che non riesce ad interessare sensibilmente il suolo in profondità, la relativa uniformità dell'Arsenico può indicare che il contributo del fall-out di questo elemento sui suoli risulta modesto o comunque irrilevante rispetto alle concentrazioni medie naturali.

Tale ipotesi sarebbe anche suffragata dai valori ricavati dall'analisi dei deposimetri installati in prossimità del sito, che evidenziano concentrazioni di Arsenico nelle polveri dell'ordine di 0,02 ppm per metro quadro (Studio sulla situazione ambientale nella zona Sud-orientale del Comune della Spezia – N. dell'Amico, S. Lottici).

Correlazione della concentrazione dei metalli tra i primi due strati di suolo superficiale

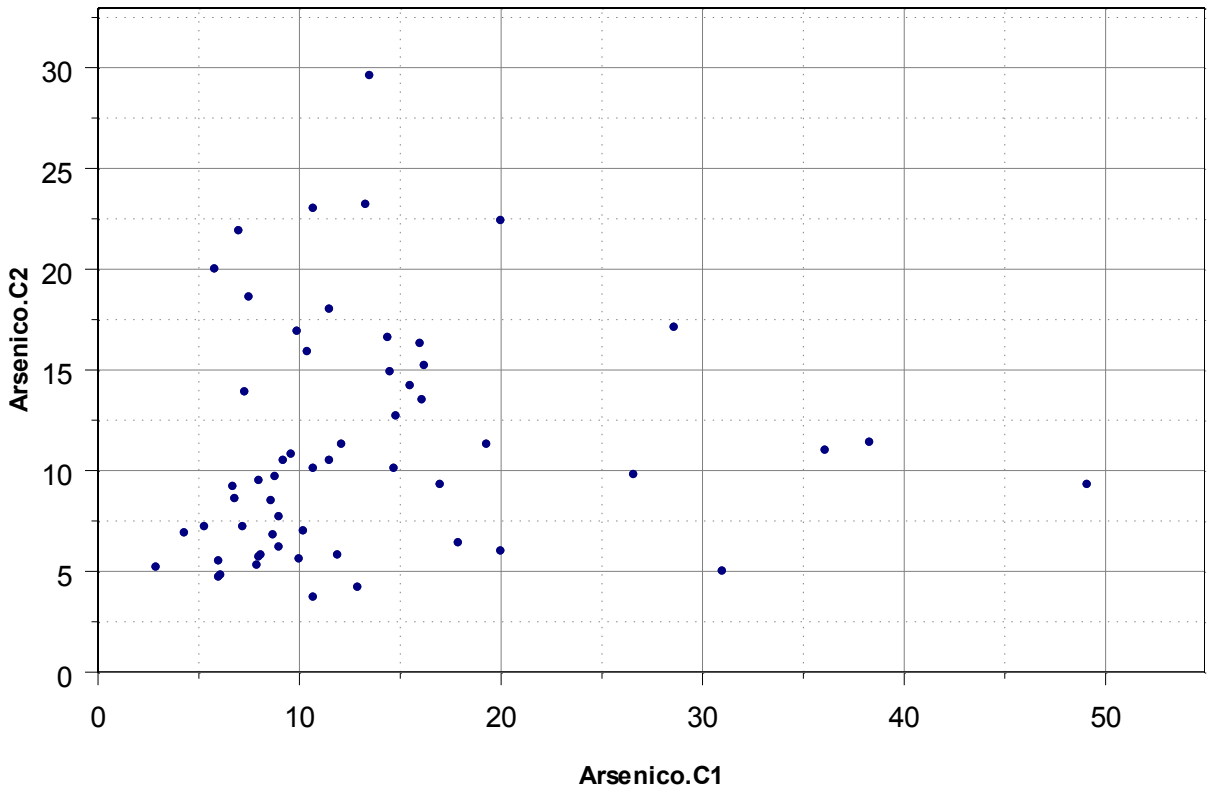


Fig. 8.7

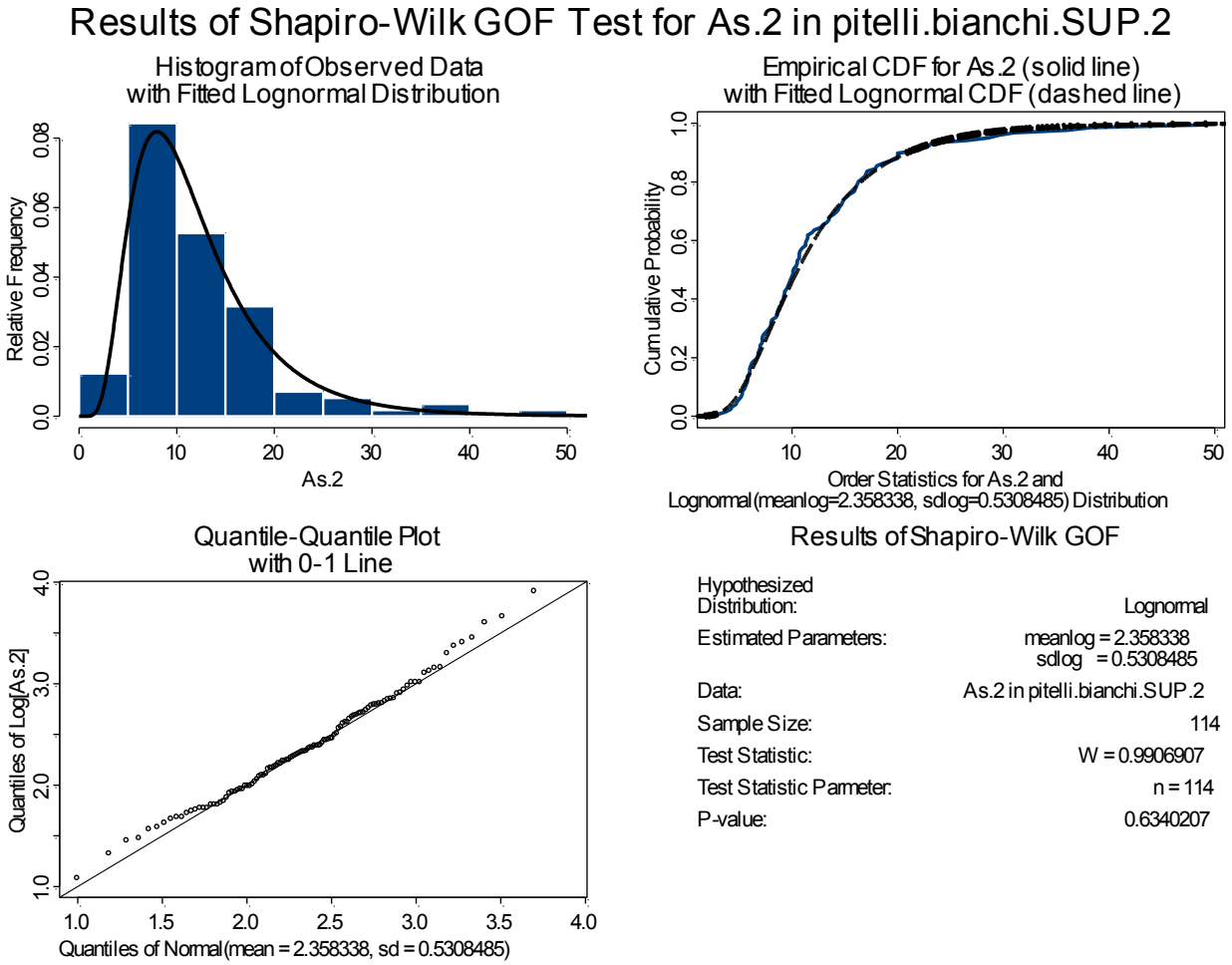
A riprova di quest'ipotesi si è voluto trattare anche questo set di valori di Arsenico superficiale come campione di bianco. A rigore la scelta andrebbe indirizzata sui campioni C2 (meno disturbati), tuttavia si è verificato che per i valori di Arsenico i risultati delle elaborazioni sono pressoché indifferenti.

Nella seguente Tabella 8.4 è mostrata la statistica di base del campione su tutti i 114 valori di Arsenico, confrontata con la precedente effettuata per le rocce. Si nota che il campione superficiale, benché molto più numeroso del precedente risulta addirittura più omogeneo (Dev. Standard inferiore) e con una media inferiore.

Concentrazione di Arsenico (mg/kg)	N° campioni	Media	Dev. standard	Valore Minimo	Valore Massimo
Valori su strato superficiale	114	**12,1**	7,5	2,9	**49,1**
Valori in substrato roccioso (quarziti alterate)	36	**14,4**	10,0	1,0	**54,7**

Tab. 8.4

I risultati del Fit-test sull'Arsenico superficiale sono esposti di seguito:



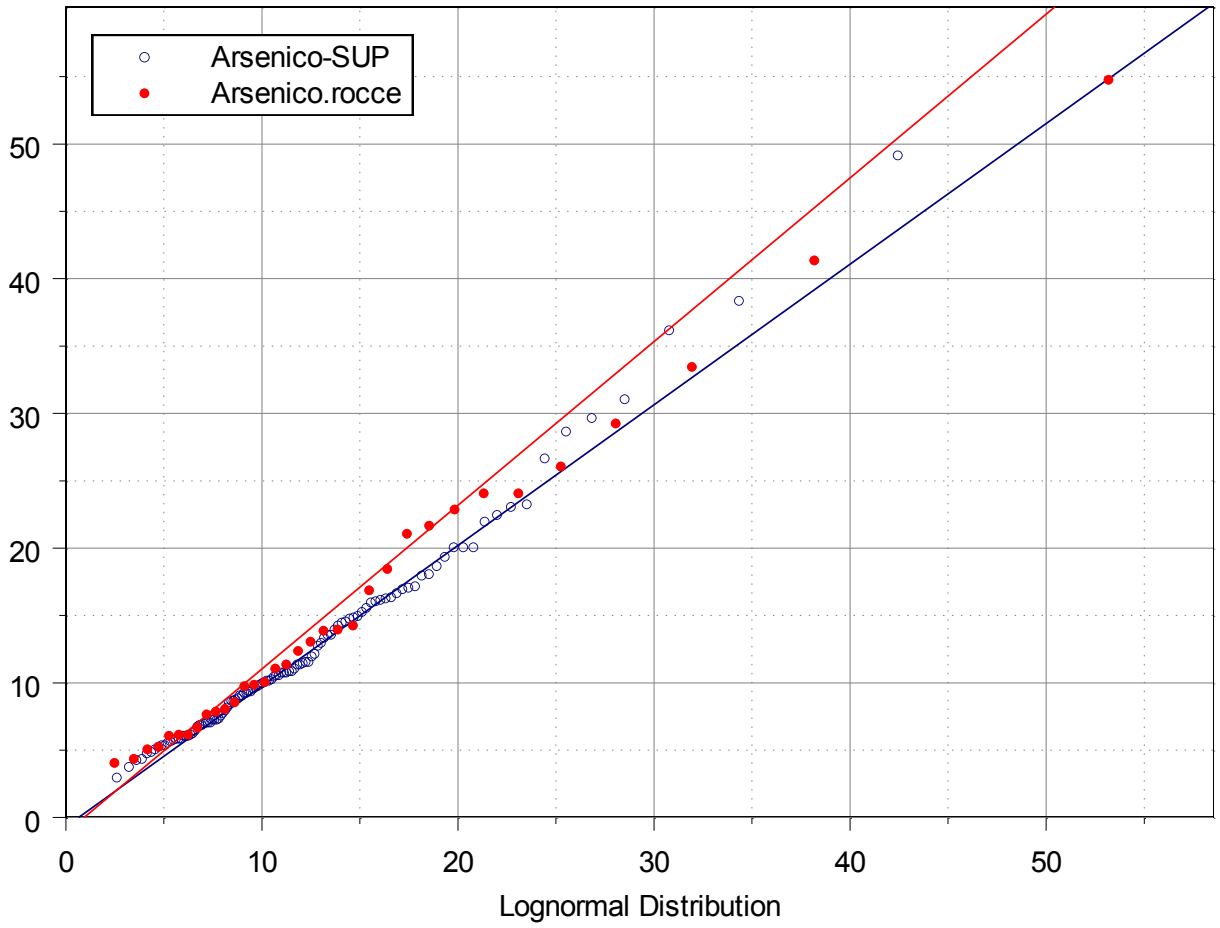
La bontà di adattamento risulta ancora molto alta (si consideri che all'aumentare della numerosità il test statistico è proporzionalmente più "severo"), consentendo di trattare anche questi dati come appartenenti ad un distribuzione log-normale.

Il 95° quantile estratto da questa distribuzione pari a **25 mg/kg** (quindi inferiore al limite calcolato per le rocce). Considerando, analogamente a sopra, il limite superiore dell'intervallo di confidenza al 90%, il risultato si porta a **30 mg/kg**.

Il grafico seguente (Figura 8.8) mostra il confronto, sul piano log-normale delle due funzioni di distribuzioni candidate a descrivere il fondo naturale di Arsenico.

Fig. 8.8

Confronto distribuzioni log-normali dei campioni "bianchi"



Ciò che si vuole evidenziare è che l'indagine sui due ambiti estremi della caratterizzazione di suolo nel sito Pitelli (suolo superficiale e roccia profonda), pur con i margini di incertezza sopra esposti, sembra manifestare un fenomeno di arricchimento in arsenico praticamente omogeneo, che ben difficilmente può ricondursi al contributo antropico. Per questa ragione il limite proposto per il complesso della caratterizzazione viene fissato alla concentrazione più alta dell'elaborazione statistica (50 mg/kg).

8.2.3.7 Considerazioni conclusive

In sintesi, riguardo alla problematica del contenuto di Arsenico, alla luce della trattazione effettuata nei capitoli precedenti, può essere evidenziato quanto segue:

1) I dati bibliografici indicano in rocce di natura quarzitica concentrazioni analoghe a quelle affioranti nell'area di Pitelli con valori di As minori di 6 p.p.m. (rif. cap. 8.2.3.4);
2) Le analisi effettuate nell'ambito del presente Piano di caratterizzazione su alcuni campioni di roccia "integra", hanno fornito valori di As da 1 ppm a 5,9 ppm (rif. cap. cap. 8.2.3.5). Tali campioni sono ritenuti significativamente rappresentativi del chimismo della roccia "in quanto tale" (*lithon*), non influenzato da fenomeni di rideposizione lungo le discontinuità dell'ammasso;
3) I risultati delle analisi effettuate sull'intera popolazione di campioni di roccia indicano, al contrario, concentrazioni superiori, fino a 54,7 ppm (rif. cap. 8.2.3.6);
4) Il complesso quadro della situazione geologica è tuttavia coerente con l'ipotesi di un arricchimento del contenuto di As attraverso la circolazione di fluidi idrotermali, che possono aver indotto complessi fenomeni di rimobilizzazione dei composti arsenicali dagli strati profondi, e la loro rideposizione all'interno delle discontinuità della roccia; (rif. cap. 8.2.3.5);
5) Pertanto, appare sufficientemente sostenibile, sotto il profilo geologico, l'ipotesi che le concentrazioni riscontrate nei campioni di roccia analizzati siano da attribuire a fenomeni naturali (rif. cap. 8.2.3); tale ipotesi è confortata da alcune ulteriori osservazioni:
   a) I valori di concentrazione di tutti gli altri metalli esaminati mostrano una netta diminuzione con la profondità, ad eccezione dell'Arsenico (rif. cap. 8.2.3.6);
   b) I valori ricavati dall'analisi dei deposimetri, che evidenziano valori di concentrazione di Arsenico nelle polveri dell'ordine di 0,02 ppm per metro quadro, indicano un modesto contributo dei fenomeni di deposizione atmosferica (fall out);
6) In conclusione, sulla base delle valutazioni geologiche generali e specifiche, e a seguito dell'elaborazione statistica effettuata, si ritiene che il valore di 50 mg/kg rappresenti ragionevolmente il valore di soglia oltre il quale le concentrazioni di Arsenico sono da ritenersi "non naturali".

7) Alla luce di quanto sopra, le stazioni nelle quali si verificano superamenti del valore proposto per il parametro Arsenico si riducono notevolmente e sono limitate allo strato superficiale del lotto V (zona ex Pertusola) e del sondaggio S05, posto all'ingresso della discarica di Vallegrande che sono sicuramente riconducibili a fenomeni di inquinamento antropico. Negli strati più profondi rimangono solo due stazioni (S20 e S21) che superano di poco il valore fissato.

Tutti i superamenti residuali sono riportati nella Tabella 8.5:

Tab. 8.5

Codice Punto	Lotto	Profondità	Risultato Analisi (mg/kg)
S05	I	C1	152,6
S20	II	C4	76,8
S20	II	C5	63,1
S21	III	C5	54,7
SUP093	V	C1	87,1
SUP094	V	C1	232
SUP095	V	C1	249
SUP095	V	C2	76,4

Per completezza, le Tav. 8.11.1 e 8.11.2 riportano, per lo strato C1 e C2, la rappresentazione dei livelli di inquinamento da arsenico, riferiti al valore di fondo adottato.

8.2.4 Considerazioni generali

Dall'analisi delle rappresentazioni grafiche prodotte relativamente agli strati più superficiali C1 (0-0.1 m da p.c.) e C2 (0.1-1 m da p.c.), si osserva che il principale inquinante è rappresentato dal **piombo** che presenta valori elevati e superiori al limite di colonna A del DM 471/99 in numerosissime stazioni (92 punti presentano almeno un supero), distribuite in tutti i lotti, compresi anche i punti cosiddetti "bianchi"; valori estremamente elevati si sono riscontrati in alcune stazioni - le più problematiche rappresentate dal SUP095 e dal SUP030 - con superamenti del limite di colonna B. L'area maggiormente critica per il parametro Piombo è rappresentata dal lotto V (Lerici), seguito dai lotti IV, II e dalla zona intorno alla ex PbO, oggi denominata Penox.

In numerose stazioni dello strato superficiale C1 ed, in misura minore, nello strato C2 sono presenti, in tutti i lotti, compresi anche i punti cosiddetti "bianchi", concentrazioni superiori al limite per le aree verdi e, in qualche caso, a quello per le aree industriali dei parametri **zinco** (48 punti presentano almeno un supero), **mercurio** (31 punti) e **arsenico** (33 punti). Anche in questo caso, i lotti più problematici sono rappresentati dal V (Lerici), dal IV e dal II. Inoltre, si riscontrano situazioni sporadiche, ma distribuite su tutti i lotti, di superamento dei limiti di colonna A e B anche per **cadmio**, **rame** e, benché mai superiori alla colonna B, **cobalto**, **cromo** e **vanadio**. Per il parametro arsenico, il quale a differenza degli altri metalli, si ritrova in modo costante in tutta la verticale di indagine, è stato definito al capitolo precedente un valore di fondo naturale (50 mg/kg) che limita quindi le situazioni imputabili ad inquinamento antropico a pochi casi sporadici.

Complessivamente in 28 punti si sono riscontrati superi del limite di colonna B per i metalli (piombo, arsenico, zinco, mercurio, rame e cadmio). Le 28 stazioni sono distribuite su tutti e cinque i lotti, con particolare riferimento al lotto V (3 punti su 4 superano il limite di col. B), al lotto II (7 punti su 20) e al lotto IV (8 punti su 33). Nel lotto I i punti (8 su 45) sono prevalentemente situati nella zona al confine con il lotto IV (località Pagliari), mentre relativamente al lotto III il superamento del limite di colonna B si è riscontrato in 2 punti su 14, localizzati tra il deposito carbonili e la centrale ENEL.

Nei suoli profondi, oltre un metro, i casi di superamento della CLA della colonna A si riducono sensibilmente rispetto agli strati più superficiali.

Si osservano ancora superi di piombo, zinco e qualche supero molto sporadico (inferiore ai tre campioni contaminati) degli altri metalli ritrovati nei primi due strati e comunque si ribadisce che, in generale, l'inquinamento da metalli riguarda gli strati meno profondi del suolo.

E' presente anche **inquinamento di tipo organico** soprattutto dovuto a IPA, idrocarburi pesanti ed, in alcuni casi, anche solventi aromatici. In particolare per gli **IPA** (benzo(a)pirene e benzo(g,h,i)perilene, ritenuti più critici per il numero di superi) si riscontra il superamento del limite della tab.1 Col. A DM 471/99 (aree verdi):

- per il benzo(a)pirene in 27 stazioni relativamente allo strato superficiale C1, in 28 stazioni relativamente allo strato C2 e in 4 stazioni relativamente allo strato C3;
- per il benzo(g,h,i)perilene in 26 stazioni, relativamente allo strato superficiale C1, in 26 stazioni relativamente allo strato C2 e in 4 stazioni relativamente allo strato C3.

Dal punto di vista della localizzazione, per quanto riguarda il C1, superamenti si trovano in tutti i lotti compresi anche i punti cosiddetti "bianchi", per quanto riguarda il C2 in tutti i lotti e punti "bianchi" ad eccezione del lotto V e per quanto riguarda il C3 nei lotti II, III e IV. Il limite di Tab. 1 Col. B del DM 471/99 non viene mai superato.

Per gli **idrocarburi pesanti** si segnala il superamento del limite di Col. A per 12 punti di campionamento ubicati in tutti i lotti e non nei bianchi, relativamente allo strato C1 e per 31 punti, ubicati in tutti i lotti e in un bianco, relativamente allo strato C2. Nei suoli profondi, oltre un metro, i casi di superamento della CLA della colonna A si riducono sensibilmente rispetto agli strati più superficiali (4 punti nello strato C3, 1 punto nello strato C4 e 2 punti nello strato C5 e C6).

Si evidenziano, inoltre, quattro punti in cui viene superato il limite di Col. B (aree industriali), di cui uno (S16) non imputabile ad uno stato reale di inquinamento del suolo, dovuto ad un incidente occorso in fase di inizio perforazione.

La presenza di idrocarburi nei punti in cui sono stati fatti i sondaggi può risentire del fatto che tali stazioni, a causa della difficoltà di accesso con i mezzi pesanti, sono spesso ubicate in piazzole bordo strada o comunque in aree più aperte adiacenti a zone di cantiere o di attività industriale.

La presenza di inquinamento organico è quindi significativa, distribuita su tutti e cinque i lotti e sui "bianchi" e localizzata principalmente, ma non solo, negli strati più superficiali. In particolare l'inquinamento da idrocarburi C>12 risulta presente soprattutto nello strato C2 ma con valori contenuti, a parte le due stazioni (SUP075, S23) nelle quali viene superato il limite della colonna B. Nelle stesse stazioni si rileva anche presenza di inquinamento da IPA.

Relativamente ai parametri idrocarburi aromatici (**BTEX**), si evidenziano alcuni sporadici superamenti del limite per le aree ad uso verde e residenziale che, si precisa, non riguardano il benzene.

Non si sono riscontrati superamenti del limite della tab 1, Col. A del DM 471/99 per i solventi **alifatici alogenati**.

I 3 superi di **amianto** determinati sul livello superficiale non sono stati ritrovati nello strato sottostante (0.1-1 m da p.c.), mentre non si hanno superamenti di **diossine**, anche se presenti. Solo in una stazione la presenza di diossine eccede in modo lieve il limite della colonna A come I-TEQ, ma in un punto contaminato anche da PCB e metalli.

Un discorso a parte va fatto per i **livelli di PCB** che, praticamente ovunque, superano la CLA della colonna A mentre solo in una stazione il limite di colonna B. In particolare, solo 58 campioni presentano una concentrazione di PCB inferiore al limite di colonna A (0.001 mg/kg) e solo due punti (S16 e SUP071) risulterebbero "puliti" lungo tutta la profondità campionata. D'altra parte se nella valutazione dei risultati si tenesse conto anche di un'incertezza di campionamento e di analisi del 100%, si potrebbero ritenere non inquinati anche i campioni con concentrazione minore/uguale a 0.002. In questo modo i campioni "puliti" diventerebbero 90 e ai due punti sopra riportati si aggiungerebbero altri 5 punti (SUP004, SUP028, SUP048, SUP087, SUP097). Al di là di questa esclusione di tipo metrologico, lo scenario potrebbe cambiare in modo più sostanziale facendo riferimento ad un valore attribuibile ad un **inquinamento di fondo diffuso** quale quello proposto dall'ISS che tiene conto delle considerazioni espresse a livello nazionale dal Gruppo di Lavoro APAT/ARPA/APPA nel documento "I rapporto della Task Force Metodologie siti contaminati" Considerando tale valore limite pari a 0,06 mg/Kg, potrebbero essere considerate non

inquinate un numero apprezzabile di stazioni (24 stazioni ricadenti in aree a destinazione d'uso verde) nello strato C1 e 40 stazioni nello strato C2.

Riassumendo le considerazioni sopra riportate emerge che solo tre stazioni poste in area verde pubblico (SUP004, SUP028, SUP071) risultano esenti da superamenti della CLA della colonna A tab.1 del DM 471/99 nello strato C1 (solo il SUP071 se non si considera per l'arsenico il valore del fondo naturale). Nello strato C2 le stazioni non contaminate salgono a 7 (SUP071, SUP027, SUP088, SUP047, SUP042, SUP020, S16). Da evidenziare che lo strato C2 dei punti SUP004 e SUP028 risultano lievemente contaminate da PCB.

Si evidenza per contro come tutte e 9 le stazioni inserite in area industriale (SUP072, SUP075, SUP077, SUP082, SUP014, S01, S02, S04, S19) non presentano alcun superamento della CLA colonna B del DM 471/99 nello strato C1, mentre nello strato C2 solo il punto SUP075 presenta un superamento della CLA colonna B del DM 471/99 per il parametro idrocarburi pesanti (C>12).

Occorre ancora sottolineare che, in relazione ai 10 punti cosiddetti **"bianchi**" si evidenzia, anche in questi, contaminazione da parte di metalli, PCB e composti organici. In particolare, come già detto, la concentrazione di PCB supera in tutti i punti il limite normativo, i metalli e i composti organici sono presenti in livelli superiori al limite previsto per le aree verdi in quasi tutti i punti ad eccezione del SUP100 e del SUP102. Le stazioni più problematiche per il numero di superi riscontrati sono rappresentate da SUP096, SUP099, SUP103, SUP104 e SUP105.

I risultati ottenuti dalla caratterizzazione dei suoli relativamente alle aree pubbliche mostrano un buon accordo con i risultati delle aree private che sono stati ottenuti con criteri metodologici analoghi e validati. Eventuali situazioni di discordanza, tuttavia, potrebbero essere imputate al fatto che alcuni risultati analitici sono riferiti a strati di suolo non equivalenti. In particolare nel caso di risultati riferiti a strati superficiali di 0-20, 0-30 cm dal p.c può essersi manifestato un effetto di diluizione rispetto ai risultati riferiti allo strato 0-10 cm previsto per le aree pubbliche.

8.2.5 Modelli diffusionali dell'inquinamento del suolo

La qualità del suolo superficiale è sicuramente influenzata dalla ricaduta di sostanze contaminate emesse nelle diverse fasi temporali dagli impianti industriali e di incenerimento dei rifiuti che insistono nella zona. A tale proposito è stato condotto un'approfondimento utilizzando due diversi strumenti modellistici che sono di seguito illustrati.

8.2.5.1 Modello tridimensionale suolo

Una metodologia comunemente utilizzata nelle elaborazioni geostatistiche per poter estrapolare ad aree non indagate informazioni puntuali note è l'utilizzo di algoritmi interpolanti. In questo modo è per esempio possibile associare a una determinata porzione di territorio (bidimensionalmente o tridimensionalmente) un range di valori di concentrazione di un elemento a partire da valori analitici noti ottenuti da campionamenti puntuali.

In primo luogo ogni dato considerato nel set di dati noti di partenza dovrà essere rappresentativo della matrice che si intende indagare e gli stessi dovranno rappresentare una popolazione omogenea (ad esempio, se si fa riferimento a valori analitici, stesse metodologie di campionamento, stesse metodiche analitiche, ecc.).

In secondo luogo per poter interpolare (ed eventualmente estrapolare) consistentemente i valori delle concentrazioni in aree non indagate si deve avere la certezza che esista una correlazione spaziale per la variabile considerata (concentrazione di un elemento); ciò può essere valutato attraverso l'utilizzo dei variogrammi spaziali, che sono alla base delle procedure di interpolazione stesse.

Tenendo presente quanto sopraesposto l'obiettivo è stato quello di ottenere modelli di distribuzione dei valori di concentrazione per la matrice suolo superficiale, considerando separatamente i due strati C1 (da 0 a 0,1 m) e C2 (da 0,1 a 1 m). L'analisi geostatistica è stata quindi effettuata in due dimensioni per ciascuno degli strati in cui è stata discretizzata la matrice suolo superficiale (primo metro). Tale approccio semplifica in qualche modo l'elaborazione geostatistica, a scapito però della possibilità di utilizzare l'informazione eventualmente contenuta nella correlazione tra le concentrazioni misurate sulla verticale dei singoli sondaggi.

In una fase iniziale sono stati valutati gli stessi set di dati che sono stati utilizzati per ottenere le rappresentazioni riportate alle tavole 9.1 - 9.4, provenienti sia dalle aree pubbliche che private. I variogrammi sperimentali, calcolati per i metalli di maggior interesse (As, Cd, Hg, Pb, V, As e Zn) per ciascuno dei due strati, non hanno evidenziato correlazioni spaziali che giustificassero l'utilizzo di algoritmi interpolanti.

Pertanto, seguendo il criterio di omogeneità dei dati sopra esposto, è stata ripetuta l'intera procedura utilizzando unicamente i valori di concentrazione ottenuti dai monitoraggi delle aree pubbliche. Ma ancora una volta non si sono ottenuti presupposti per elaborare dei modelli distributivi consistenti, a causa delle innumerevoli variabili che hanno determinato la distribuzione degli inquinanti sull'intera Area Pitelli.

Tra i punti di prelievo di suolo superficiale delle aree pubbliche possono tuttavia essere identificati punti di campionamento localizzati in aree indisturbate e non rimodellate artificialmente, ossia esenti da contaminazioni antropiche dirette. L'unico percorso plausibile di migrazione di inquinanti per queste zone è stato pertanto ipotizzato nella ricaduta per deposizione aeriforme. Questo criterio di scelta ha permesso di isolare un sotto-gruppo di 57 punti di indagine dei suoli superficiali sul quale basare i modelli distributivi per alcuni metalli.

Anche le elaborazioni statistiche, riportate al capitolo 8.2.3.6 (trattazione statistica), hanno evidenziato, a seguito di questa ulteriore suddivisione, una correlazione tra presenza di metalli oltre il CLA e fenomeno di fall-out. Infatti nei 57 campioni "indisturbati" è stato evidenziato un arricchimento "non naturale" del primo intervallo rispetto al secondo per quanto concerne Pb, Hg e Cd, interpretati come accumuli superficiali dovuti al trasporto eolico.

La diminuzione delle variabili nel complesso sistema di trasporto di eventuali inquinanti ha portato a considerare nuovamente la possibilità di ottenere un modello distributivo affidabile. L'analisi spaziale dei dati non ha comunque mostrato quanto atteso. Tuttavia, per quanto i variogrammi siano alla base del processo interpolante, sono state elaborate, attraverso Kriging lineare, le distribuzioni bidimensionali di Pb, Hg per lo strato C1.

La decisione di estrapolare le conoscenze ad aree non indagate per lo strato più superficiale (C1) nasce dal fatto che i variogrammi potrebbero non essere stati in grado di

pesare l'azione combinata dei venti locali e della complessa morfologia esistente (variabili dipendenti).

Tale scelta si è rivelata opportuna poiché, sovrapponendo il countour di Pb e Hg al modello tridimensionale di superficie (fare riferimento a figura 8.9 e a quanto riportato al capitolo 7.2.3), si nota come le due variabili sopra ricordate giochino un ruolo determinante nella distribuzione areale dei metalli considerati. Anche l'ubicazione dei punti di immissione degli inquinanti valorizza l'utilizzo delle estrapolazioni elaborate.

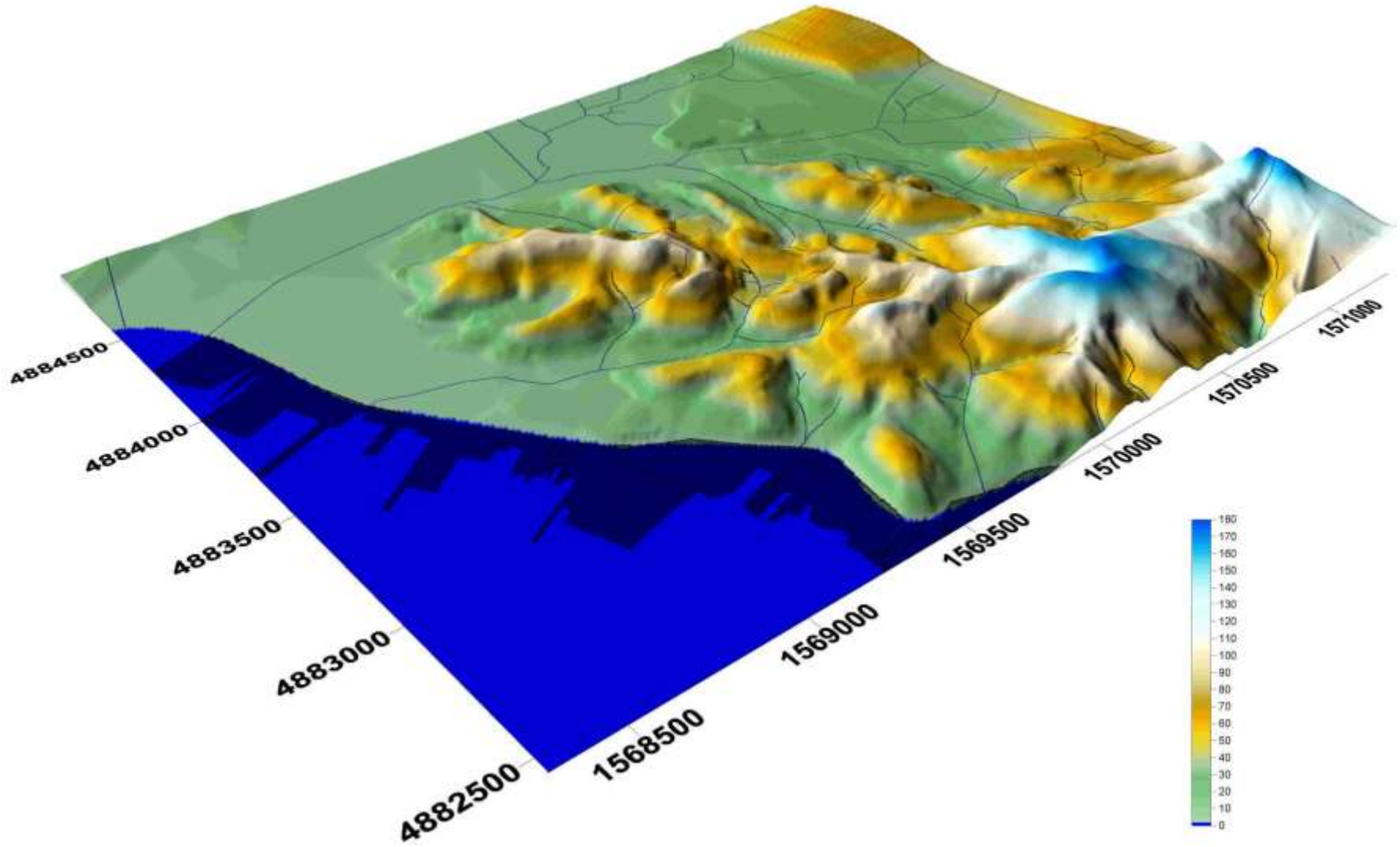


Fig. 8.9 *Modello tridimensionale di superficie*

Si sottolinea che i modelli descritti non intendono individuare i volumi di terreno da sottoporre ad eventuali interventi di bonifica, ma piuttosto evidenziare gli andamenti della contaminazione in relazione a vento, morfologia e punti di immissione. Infatti i restanti punti contraddistinti da alte concentrazioni di metalli, che, se utilizzati nelle interpolazioni, tenderebbero a obliterare quanto sopra riportato, sono riferiti a zone dove sono presenti terreni di riporto[1]. Ne consegue che la spazializzazione finale degli esuberi dei due metalli, a prescindere dalla tipologia di suolo superficiale campionato (in posto o rimaneggiato) evidenzia zone anomale più estese di quanto interpretabile secondo la dispersione eolica.

Di seguito si riportano le descrizioni delle carte elaborate per piombo e mercurio (figura 8.10 e 8.11).

Descrizione modelli distributivi

Le rappresentazioni delle figure 8.10 e 8.11 sono state ottenute sovrapponendo, in ambiente Surfer, i seguenti layers: modello tridimensionale di superficie dell'area indagata, modello distributivo, ubicazione dei punti di prelievo a concentrazione nota (punti blu) e strumenti cartografici elaborati a progetto (limite area di indagine, reticolo idrografico, linea di costa e delimitazioni delle aree produttive significative).

In entrambe le elaborazioni (countour) la suddivisione in classi di valori utilizzata è stata conseguita considerando i percentili calcolati sull'intero set di dati per ciascun elemento indagato. In particolare le diverse classi cromatiche corrispondono ai seguenti valori percentili: 0.05, 0.15, 0.25, 0.5, 0.75, 0.85, 0.95 e 0.99. Con il valore percentile di 0.99 si sono voluti isolare i picchi massimi (out-liers) e non associare tali valori anomali a vaste aree.

Inoltre con le linee verdi e marroni si sono delimitate le aree a concentrazioni superiori ai limiti previsti per la specifica destinazione d'uso, secondo quanto previsto dal DM 471/99.

La linea verde corrisponde al limite di colonna A e quella marrone al limite di colonna B.

Le presenti elaborazioni non tengono conto dei dati, trattati a parte, derivanti dal monitoraggio effettuato all'interno del sito Navalmare, risultando tale area spazialmente e tipologicamente indipendente rispetto al Sito Pitelli.

[1] Con il termine "terreni di riporto" si intendono anche le discariche presenti sul territorio

Dall'analisi dei dati disponibili delle aree private si nota che le concentrazioni più elevate dei parametri in questione sono state rilevate all'interno delle Aree IPODEC, PbO e Ruffino-Pitelli, che saranno pertanto considerate come punti di accumulo e immissione nell'ambiente circostante.

Piombo

La figura 8.10 mette in evidenza due zone ad elevati valori di concentrazione di piombo delimitate dalla linea marrone. Tali aree seguono con buona approssimazione la valle del rio Pagliari e parte della valle attualmente occupata dalla discarica Rufino-Pitelli. Nella prima area, come accennato precedentemente, ricadono punti di accumulo (aree stoccaggio) ed immissione (camini) di materiali presumibilmente contenenti piombo riconducibili alle attività produttive PbO e marginalmente IPODEC; inoltre tale area sembra essere delimitata approssimativamente dai crinali della valle stessa, che hanno funzionato da barriera naturale alla dispersione aeriforme operata dai regimi eolici locali. Le massime concentrazioni dell'inquinante si trovano infatti lungo l'altimetricamente meno elevato asse vallivo e in modo meno rilevante lungo i versanti di ambo le sponde vallive.

Questa evidenza, seppur relativa a valori di concentrazione inferiori, è osservabile anche nell'area della parte alta del bacino ospitante la discarica Ruffino-Pitelli.

L'area circoscritta dalla linea verde, corrispondente al limite di colonna A, include le aree precedentemente descritte ed occupa la zona Sud-Occidentale dell'intera area indagata. Dalla sovrapposizione del modello distributivo con il modello tridimensionale di superficie, risulta evidente come l'orografia abbia in qualche modo condizionato la veicolazione del piombo in atmosfera operato dagli eventi atmosferici. Difatti le alte concentrazioni sembrano attenuarsi verso Nord (bacino idrografico del canale Fossamastra) a causa delle barriere morfologiche rappresentate dal crinale del rio Pagliari (sponda destra) e da crinali di bacini idrografici minori contigui allo stesso.

Inoltre la stessa area, contraddistinta da valori superiori al limite di colonna A, si estende a nord della discarica Ruffino-Pitelli ed evidenzia una estrapolazione a forma di ventaglio. Questa caratteristica forma è probabilmente determinata dalla particolare conformazione orografica. Infatti il crinale che divide i tre bacini (bacino del rio Pagliari e

quello dove insiste la discarica Ruffino-Pitelli dal bacino del Fossamastra) funziona in due precisi luoghi come un punto di dispersione del particolato trasportato dal regime ventoso locale (brezze): uno in corrispondenza di una stretta gola risalente dal bacino rio Pagliari e uno in prossimità della sella dove è stato ubicato l'ingresso Nord della discarica Ruffino-Pitelli (zona cimitero).

Si notano inoltre due hot-spot relativi ai punti di campionamento identificati dai codici SUP010 e SUP019 – SUP022.

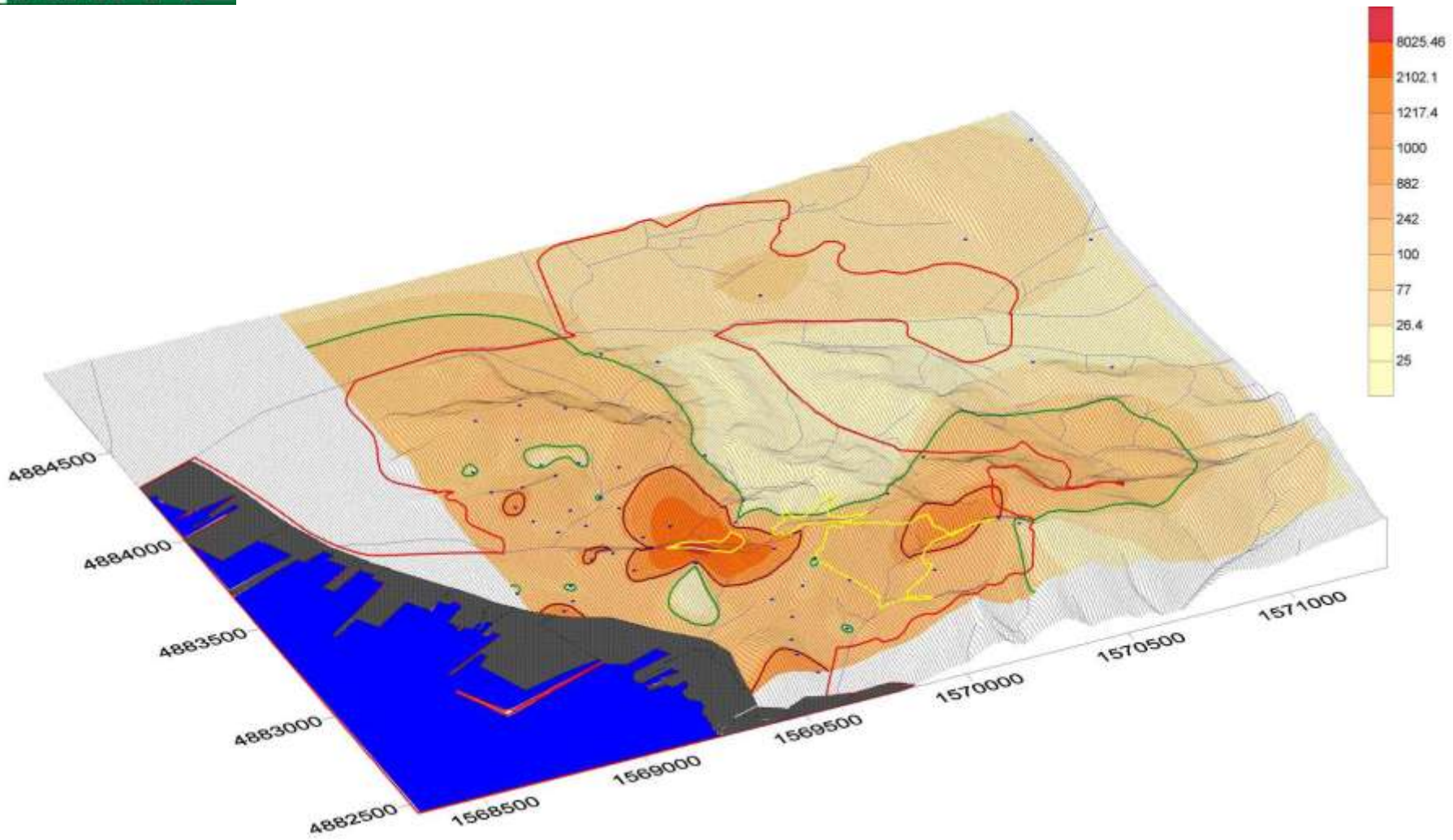


Fig. 8.10 *Carta di distribuzione del Piombo*
La linea rossa traccia i confini dell'area di interesse nazionale Pitelli
Le linee gialle delimitano le principali fonti di probabile pressione (1 PbO, 2 IPODEC, 3 Discarica Ruffino-Pitelli)

Mercurio

La fig 8.11, rispetto alla figura precedente, pur evidenziando geograficamente le medesime zone critiche, presenta le particolarità sotto riportate.

Superamento del solo limite relativo alla colonna A e conseguente delimitazione con la sola linea verde di un'unica area all'incirca corrispondente alla zona Sud Occidentale del sito nazionale di Pitelli. Tale area risulta notevolmente più contenuta rispetto a quella elaborata per il Piombo e riconducibile territorialmente al bacino del rio Pagliari e a quello dove insiste la discarica Ruffino-Pitelli.

La zona in cui si riscontrano le concentrazioni più alte corrisponde alla valle occupata dalla discarica Ruffino-Pitelli, con il valore massimo pari a 4.09 mg/Kg misurato immediatamente a valle dell'inceneritore della discarica stessa. Tale evidenza concorda pienamente con quanto rilevato dall'analisi dei dati del monitoraggio delle aree private e con il fatto che nell'inceneritore sopra menzionato venivano bruciati rifiuti contenenti mercurio.

Il piccolo bacino idrografico compreso fra il bacino del rio Pagliari e quello dove insiste la discarica Ruffino-Pitelli, rappresenta una zona a minor tenore di mercurio nel suolo superficiale e comunque inferiore al valore di colonna A.

Infine lo stesso fenomeno di fall-out osservato per il piombo nelle aree alle spalle della sella dove è ubicato l'ingresso Nord della discarica Ruffino-Pitelli (zona cimitero), è riscontrabile, anche se in maniera meno marcata, anche per il parametro mercurio.

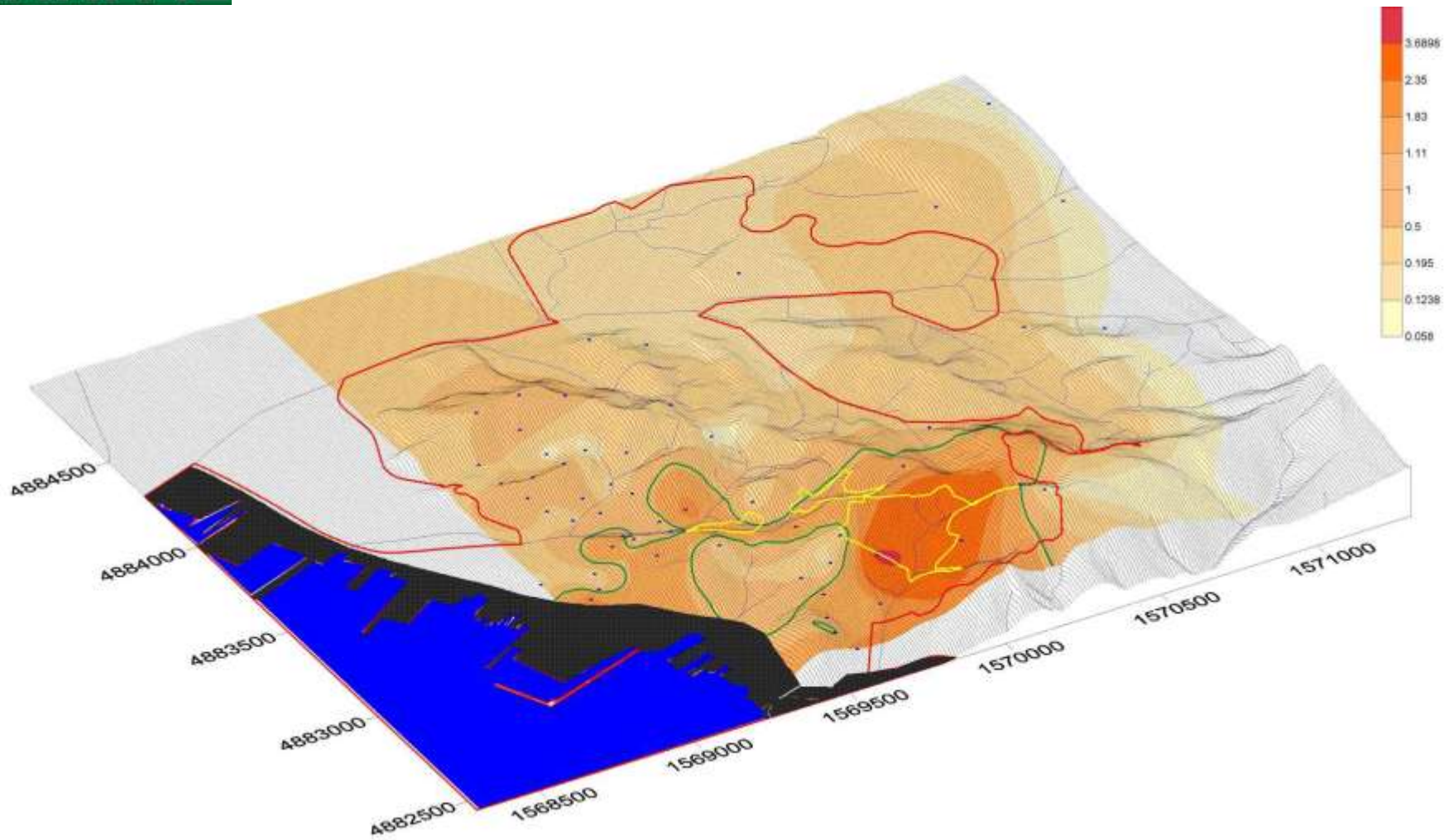


Fig. 8.11 *Carta di distribuzione del Mercurio*
La linea rossa traccia i confini dell'area di interesse nazionale Pitelli
Le linee gialle delimitano le principali fonti di probabile pressione (1 PbO, 2 IPODEC, 3 Discarica Ruffino-Pitelli)

8.2.5.2 Modello diffusione aria

Lo scopo dell'applicazione modellistica è stato quello di capire se le ricadute delle attività industriali presenti da lungo tempo nell'area hanno potuto incidere sullo stato del suolo e se il perimetro stabilito era sufficientemente ampio da far escludere la possibilità di contaminazioni al suo esterno.

Il modello utilizzato è stato ISC 3 nella versione long term (si veda cap. 7.2.5), interfacciato direttamente con l'Inventario regionale delle emissioni in atmosfera della Regione Liguria, da cui quindi è stato possibile acquisire i dati necessari, sia per le emissioni che per la meteorologia.

Infatti la statistica meteorologica utilizzata è quella che è stata predisposta come input alla modellistica diffusionale nell'ambito delle attività di pianificazione in materia di qualità dell'aria, ed è specifica per ogni zona climatica della Liguria.

La scelta del modello è stata obbligata (attualmente è il solo disponibile), ma non ottimale: infatti il modello non tiene conto dell'orografia, ossia considera l'area di simulazione come piatta e questa, per il territorio in oggetto, è una approssimazione notevole, specialmente considerato che l'area di simulazione non è molto estesa (circa 5 x 5 km).

Oltre alle sorgenti attualmente esistenti nell'area, ossia Enel e Penox, sono state anche considerate l'Inceneritore della discarica di Ruffino - Pitelli e la Fonderia di Pertusola, in quanto queste ultime sono state comunque attive per un lungo periodo di tempo, specialmente la fonderia.

I dati di input caratteristici delle singole emissioni sono stati tratti:

- per quanto riguarda Enel e Penox, dall'Inventario regionale delle emissioni in atmosfera della Regione Liguria, anno di riferimento 2001;
- per quanto riguarda l'Inceneritore si è fatto riferimento ad alcuni certificati analitici di autocontrollo periodico, risalenti al 1989;
- per quanto riguarda la Fonderia di Pertusola non è stato possibile reperire alcun dato, in quanto questa attività è cessata nel 1979, quindi si è fatta l'ipotesi, sulla

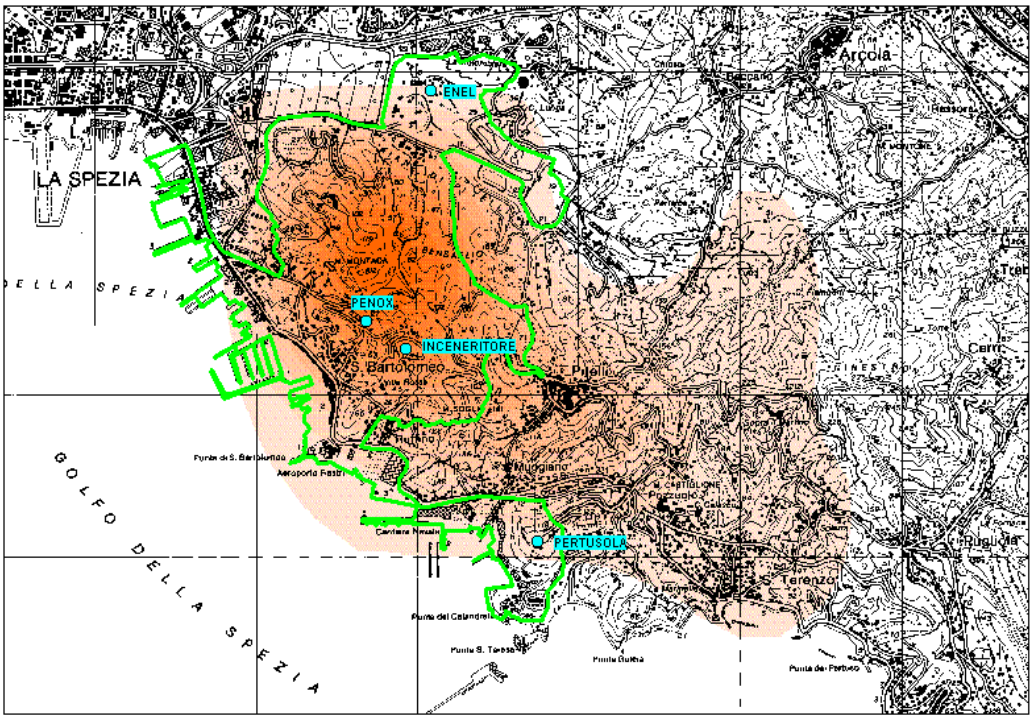
base delle informazioni disponibili, che il suo carico emissivo fosse analogo a quello della Penox.

Come inquinante si è scelto di utilizzare il piombo perché è certamente l'inquinante più significativo per Penox e Fonderia di Pertusola e, tra i metalli analizzati nell'autocontrollo periodico dell'Inceneritore, quello presente in quantità maggiore. Si ricorda che comunque la zona di maggiore ricaduta è indipendente, almeno per questo tipo di modello, dalla natura dell'inquinante.

I risultati delle simulazioni sono rappresentati nelle figure seguenti. Non è stato incluso il risultato della simulazione relativa all'Enel in quanto i valori di ricaduta calcolati nell'area di studio sono bassi ed omogeneamente distribuiti, come del resto era prevedibile, vista l'altezza della ciminiera (oltre 200 metri) e la sua ubicazione nell'area.

Non si è ritenuto opportuno dare una valenza quantitativa al risultato delle simulazioni, tenuto conto di tutte le approssimazioni da cui è affetto questo lavoro, pertanto non sono riportati dati numerici. Nelle figure è stata rappresentata la "nuvola" di dispersione prodotta dallo stabilimento considerato in toni di rosso, dove al colore più intenso corrisponde una maggiore concentrazione.

Fig. 8.12 *Ricadute al suolo stimate per le emissioni della Penox*

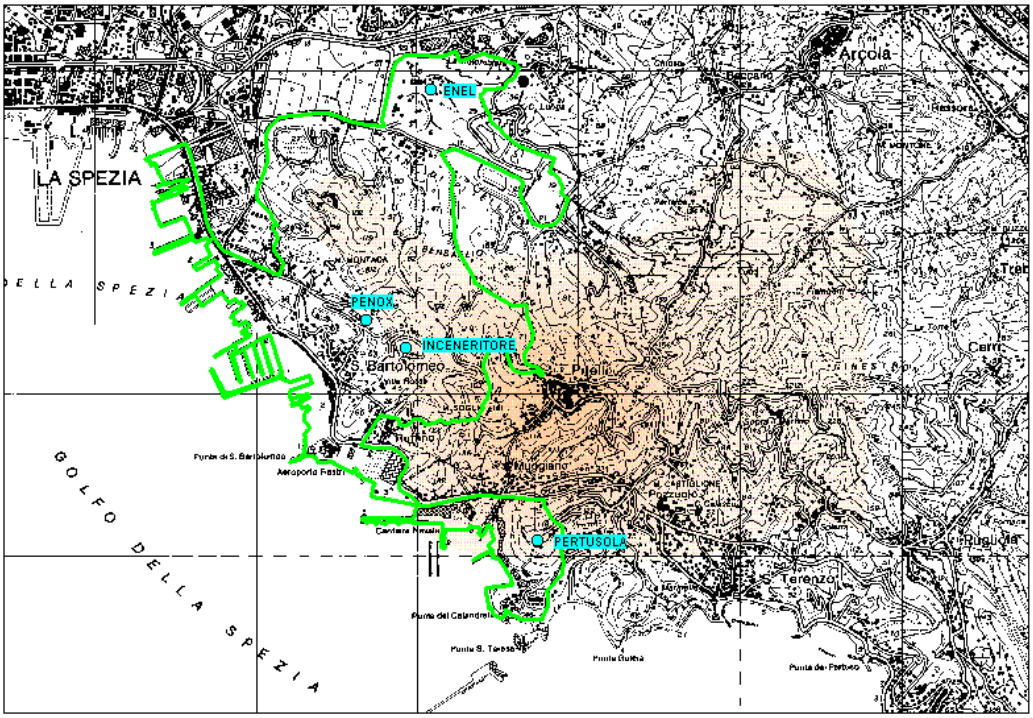


Come si può notare nella figura, la zona a massima concentrazione è situata in vicinanza dello stabilimento, come era da attendersi in quanto i camini della Penox non superano i 20 m di altezza. I risultati dei sondaggi invece indicano le colline a nord-est dell'insediamento non particolarmente critiche: questo fatto si può spiegare da un lato come una conseguenza di non aver potuto considerare l'orografia, visto che la Penox si trova in una valle che corre lungo l'asse nord-ovest - sud-est che quindi tenderà ad incanalare i venti, e quindi anche le emissioni, lungo questa direttrice, dall'altro come una conseguenza delle dinamiche del trasporto degli inquinanti una volta raggiunto il suolo, che ovviamente un modello di dispersione atmosferica non considera.

Si può anche osservare che l'influenza delle emissioni della Penox si estende anche oltre l'area perimetrata (indicata dalla linea verde) e che quindi è possibile che anche le zone limitrofe alla perimetrazione ne risultino influenzate.

Le concentrazioni stimate per la Penox mostrano, rispetto a quelle stimate per l'Inceneritore e per la Fonderia di Pertusola, valori più elevati.

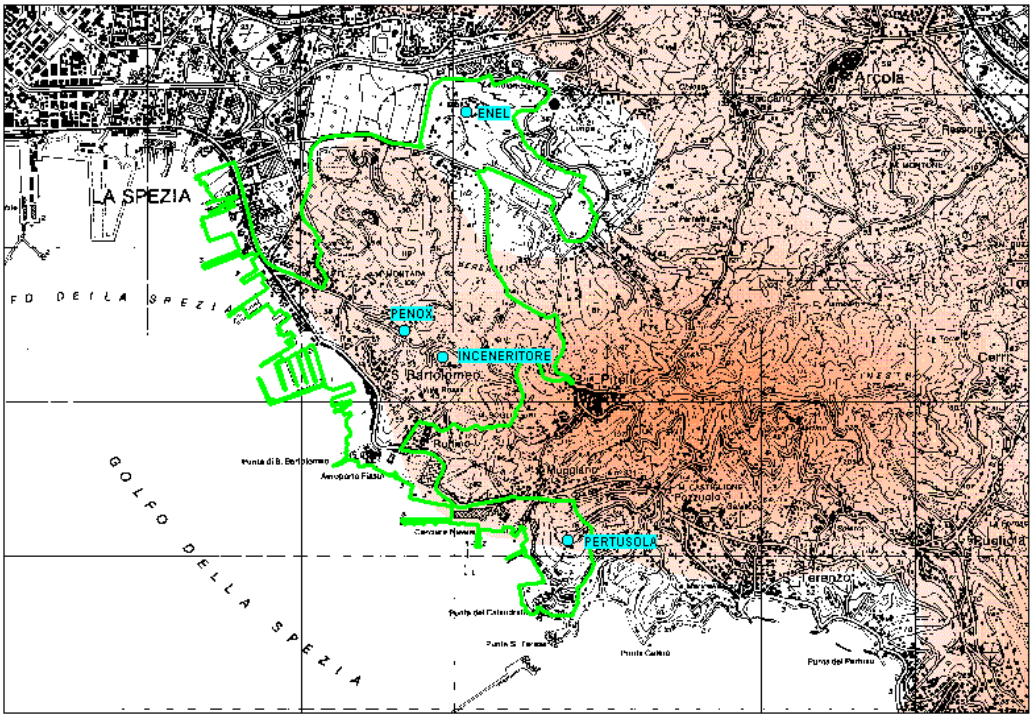
Fig. 8.13 *Ricadute al suolo stimate per le emissioni dell'Inceneritore*



Le ricadute stimate per l'Inceneritore sono di minore entità rispetto a quelle stimate per la Penox e per la Fonderia di Pertusola. Rispetto alle emissioni della Penox si disperdono su un'area più ampia, dovuta alla maggiore altitudine del sito di emissione.

Anche se di entità minore, va comunque notato che le massime ricadute si trovano al di fuori dell'area perimetrata.

Fig. 8.14 *Ricadute al suolo stimate per le emissioni della Fonderia di Pertusola*



Le ricadute al suolo della Fonderia di Pertusola sono stimate essere di entità intermedia tra quelle della Penox e quelle dell'Inceneritore.

Come si può notare dalla figura si distribuiscono su un'area molto ampia, come da attendersi vista l'elevazione complessiva della ciminiera, che oltre ad essere molto alta (circa 40 m) era anche ubicata in vetta ad una collina ad una quota di circa 120 metri.

La "nuvola" si distribuisce ampiamente al di fuori del perimetro.

I risultati di questo studio modellistico, per quanto affetti da imprecisione, mostrano che le ricadute prodotte dalle attività industriali indicate, protrattesi a lungo nel tempo, hanno sicuramente potuto influenzare il tenore di inquinanti presenti nel terreno, specialmente negli strati superficiali.

Le distribuzioni trovate con i sondaggi si sovrappongono solo parzialmente con i risultati della simulazione, ma ovviamente una simulazione di dispersione in atmosfera può non tenere conto delle dinamiche di trasporto dell'inquinante una volta raggiunto il terreno.

Infine, specialmente nel caso della Fonderia di Pertusola, le ricadute si estendono nelle aree limitrofe all'area perimetrata, quindi i campioni presi all'esterno come "bianchi" dovranno essere attentamente valutati.

8.3 ACQUE SUPERFICIALI

Nell'ambito del Piano di Caratterizzazione delle Aree di competenza della Pubblica Amministrazione è stato previsto il monitoraggio di 15 punti di prelievo in alcuni corpi idrici superficiali di modeste dimensioni. Tutti questi corsi d'acqua sono a carattere torrentizio con un regime fortemente stagionale ed in diversi periodi dell'anno risultano totalmente in secca. Per tutti questi motivi non è stato possibile monitorare i corpi idrici scelti come programmato: in taluni casi il corso d'acqua, infatti, risultava completamente asciutto, in altri casi la portata idrica risultava molto ridotta.

Nello specifico, nelle stazioni X03 e X04 localizzate nel Fosso Pagliari non è stato eseguito nessun campionamento. Anche in corrispondenza del punto X11 non è stato possibile effettuare prelievi a causa della mancanza d'acqua.

Nel complesso sono stati prelevati 35 campioni.

Nella Tabella 8.6 sono elencati i codici dei punti di prelievo, i nomi dei corpi idrici, la località, la georeferenziazione, la quota ed il n° di prelievi effettuati con le relative note.

Tab. 8.6: *Riferimenti anagrafici dei punti di campionamento e n° dei prelievi effettuati*

cod stazione	Nome del corpo idrico	Longitudine	Latitudine	Quota s.l.m.	N° prelievi	Note
X01	Torrente Fossamastra	1569110	4884532	1	5	
X02	Torrente Fossamastra	1570085	4884335	3	5	
X03	Fosso Pagliari	1569216	4883513	8	0	Assenza di acqua
X04	Fosso Pagliari	1569220	4883512	8	0	Assenza di acqua
X06	affluente Fosso Pagliari	1569652	4883435	25	4	
X07	Fosso Pagliari	1569522	4883370	18	5	
X08	Fosso Pagliari	1569525	4883369	18	1	
X09	Fosso Pagliari	1569838	4883213	62	2	
X10	Fosso Pagliari	1570033	4883186	70	2	
X11	Impluvio Via Rizzo	1569563	4883111	23	0	Assenza di acqua
X12	Rio Canalone	1570242	4882961	82	2	
X13	Rio Canalone	1569916	4882800	25	3	
X14	Rio Canalone	1569908	4882790	23	2	
X15	Rio Canalone	1569781	4882701	22	2	
X16	Rio Canalone	1569980	4882790	42	2	

Sono stati ricercati sulla matrice acquosa parametri indicatori di inquinamento organico/microbiologico e microinquinanti (metalli pesanti, idrocarburi, PCB, fenoli e tensioattivi). Durante i sopralluoghi sono stati rilevati i principali parametri di campo.

Per ognuno dei 35 prelievi effettuati sono stati determinati tutti i parametri riportati al cap. 6.6. I parametri pH, ossigeno disciolto e temperatura non sono stati rilevati in tutti i prelievi.

8.3.1 Interpretazioni dei dati analitici dei corpi idrici considerati

Il DM 471/99 non contiene limiti specifici per le acque superficiali ma recita nell'Allegato 1: *"…. Nel caso in cui si riscontri in un corpo idrico superficiale la presenza di uno specifico contaminante unicamente a valle del sito contaminato, il valore di concentrazione limite accettabile da raggiungere a seguito degli interventi di bonifica è pari alla concentrazione prevista per tale sostanza dalla normativa vigente in materia di qualità delle acque superficiali al fine di garantirne* ***tutti gli usi legittimi*** *(potabilità, vita dei pesci, molluschicoltura, balneazione, pesca)*…..".

E' necessario, quindi, secondo il DM, riferirsi alla normativa vigente in materia di acque rappresentata dal D. Lgs 152/99 s.m.i. e dai suoi eventuali decreti attuativi tra cui il DM 367/2003 sulle sostanze pericolose.

Nel D. Lgs 152/99 sono indicati per le acque superficiali tre tipologie di valori limite: quelli previsti per la valutazione della qualità ambientale (Allegato 1), quelli previsti per la vita dei pesci salmonicoli e ciprinicoli e quelli previsti per le acque destinate ad uso potabile (Allegato 2).

Nell'Allegato 1 non sono indicati valori limite per i microinquinanti. Per la valutazione di questi ultimi, come previsto dal decreto stesso, si utilizzano le tabelle dell'Allegato 2 (vita pesci e uso potabile).

Con il DM 367/2003 sono definiti gli standard di qualità ambientale di 160 sostanze per gli anni 2008 e 2015. Questi valori limite andranno a sostituirsi e/o integrarsi a quelli del D. Lgs 152/99.

Occorre tenere presente, che tra le sostanze per le quali il D. Lgs 152/99 prevede valori soglia, non compaiono tutti i parametri monitorati nell'area di Pitelli. In tali casi si è reso necessario operare diversamente; questi valori sono stati ricercati in primo luogo in altre normative vigenti (come per esempio quella sulle acque potabili), in secondo luogo sono ricavati dalla bibliografia.

Nella Tabella 8.7 sono elencati i valori scelti sulla base dei criteri sopra espressi. Nella colonna “Altri” sono indicati i valori ricavati dalla bibliografia, riferibili a due siti on-line entrambi facenti capo al Ministero dell’Ambiente Canadese:
http://wvlc.uwaterloo.ca/biology447/modules/module1/canadianwaterquality.htm
http://www.ccme.ca/assets/pdf/e1_062.pdf

Questa fonte è stata citata anche dall’Istituto Superiore di Sanità nell’ambito delle attività svolte per il Centro Tematico Nazionale Acque Interne e Marino Costiere delle ARPA.

Per i parametri calcio, durezza e pH non viene definito un valore limite ma un intervallo di tolleranza.

Tabella 8.7: *Standard di qualità delle acque superficiali*

Nome del parametro	UM	Allegato 2 D. Lgs 152/99 valore VP salmonicolo guida	Allegato 2 D. Lgs 152/99 valore A1 acque destinate ad uso potabile	DM 367/2003 obiettivo 2008	DM 367/2003 obiettivo 2015	D. Lgs 152/99 Allegato 1	D. Lgs 31/2001	Altri
Ammoniaca totale	mg/l NH4	0,2	0,05					
As	µg/l	50	10	5	2			
Benzo(a)antracene	µg/l							0,018
Benzo(a)pirene	µg/l			0,004	0,001			
Benzo(b)fluorantene	µg/l			0,004	0,001			
Benzo(g,h,i)perilene	µg/l			0,004	0,001			
Benzo(K)fluorantene	µg/l			0,004	0,001			
BOD5	mg/l					4		
Ca	mg/l							0,02-1370
Cd totali	µg/l	2,5*	1	1	0,1			
Cloruri	mg/l		200					
COD	mg/l					20		
Composti fenolici	mg/l come C_6H_5OH	0,01						
conducibilità	uS/cm (20°C)		1000					
Crisene	µg/l							0,0034
Cromo esavalente	µg/l					5		
Cromo totale	µg/l	20	50	4	1,5			
Cu	µg/l	40	20					

Nome del parametro	UM	Allegato 2 D. Lgs 152/99 valore VP salmonicolo guida	Allegato 2 D. Lgs 152/99 valore A1 acque destinate ad uso potabile	DM 367/2003 obiettivo 2008	DM 367/2003 obiettivo 2015	D. Lgs 152/99 Allegato 1	D. Lgs 31/2001	Altri
Dibenzo(a,h)antracene	μg/l							0,0018
Durezza	mg/l $CaCO_3$							200-500
Enterococchi	presenza in 250 ml						0	
Escherichia coli	UFC/100 ml					1000		
Fosfati totali	mg/l		0,4					
fosforo totale come P	mg/l					0,15		
Hg totale	μg/l	0,05	0,5	0,05	0,02			
Idrocarburi di origine petrolifera	mg/l	0,2						
Indeno(1,2,3-cd)pirene	μg/l			0,004	0,001			
IPA	μg/l		0,2	0,02	0,005			
K								
Mg	mg/l							30
Na	mg/l						200	
Ni	μg/l	75		3	1,3			
Nitrati	mg/l		25			6.52**		
Nitriti	mg/l	0,01						
Ossigeno disciolto	mg/l	9						
Ossigeno alla saturazione	%					20		
Pb	μg/l	10	50	2	0,4			
PCB	μg/l				0,00006***			
PH			6,5-8,5					
Pirene	μg/l							0,025
Salmonelle	presenza in 5000 mL		0					
Solfati	mg/l		150					
solidi sospesi	mg/l	25						
Temperatura	°C	21,5	22					
Tensioattivi anionici	mg/l come MBAS	0,2						
Zn totale	μg/l	300	500					

* questo valore rappresenta il valore imperativo. Non è stato indicato il valore guida perché non è raggiungibile dalla metodica analitica utilizzata.

** limite ricavato dal valore indicato per l'azoto nitrico nella tab. 7 dell'Allegato 1 del D.Lgs 152/99, classi buono/sufficiente

*** limite non raggiungibile dalle attuali metodiche utilizzate. Attualmente l'LdQ è pari a 0.005 μg/l.

Come si evince dalla Tabella 8.7, per taluni parametri sono indicati valori soglia che talvolta differiscono anche di diversi ordini di grandezza (vedi per esempio il piombo). Ai fini dell'analisi dei risultati si è scelto un unico valore limite secondo l'ordine di priorità sotto elencato:

1. valori soglia relativi alla qualità ambientale (Allegato 1 del D. Lgs 152/99);
2. valori soglia vita dei pesci salmonicoli (Allegato 2 del D. Lgs 152/99 sez. B);
3. valori soglia acque destinate al consumo umano (Allegato 2 del D. Lgs 152/99, sez. A);
4. valori soglia acque potabili (D. Lgs 31/2001);
5. eventuali valori di riferimento ricercati in bibliografia.

Non sono stati utilizzati gli standard di qualità indicati dal DM 367/2003 per l'anno 2008 perché gli LdQ delle metodiche analitiche attualmente utilizzate sono spesso maggiori rispetto ai valori limite indicati dal DM.

Torrente Fossamastra

Nella Fig. 8.15 sono rappresentati i punti di prelievo del corpo idrico, proiettati su un'ortofotocarta.

Come si evince dall'immagine, il T. Fossamastra attraversa in questo tratto la centrale termoelettrica, i suoi bacini di stoccaggio delle ceneri nonché i carbonili.

Riceve altresì le acque che discendono dalla discarica Valbosca.

Nel tratto a valle attraversa la ditta OTO MELARA e, a valle del punto X01, il depuratore Stagnoni.

Fig. 8.15: *Punti di prelievo delle acque superficiali localizzati sul Torrente Fossamastra*

Nel Torrente Fossamastra è stato rilevato, come si evince dagli istogrammi nelle figure sottostanti, un significativo inquinamento di matrice organica.

I valori medi di ammoniaca totale, di nitriti, di nitrati, di BOD_5 e di COD superano in entrambe le stazioni i valori limite.

L'inquinamento microbiologico da *Escherichia coli*, invece, è concentrato nel tratto a valle (stazione X01).

Per quanto riguarda i parametri ammoniaca totale e nitrati, le concentrazioni più elevate sono state rilevate nel tratto più a monte.

Nel tratto più a valle, invece, sono state riscontrate concentrazioni elevate di nitriti, di BOD_5 e di COD.

Fig.8.16: *Istogramma relativo ai valori medi e massimi di ammoniaca totale (linea rossa = limite VP salmonicolo pari a 0.2 mg/l)*

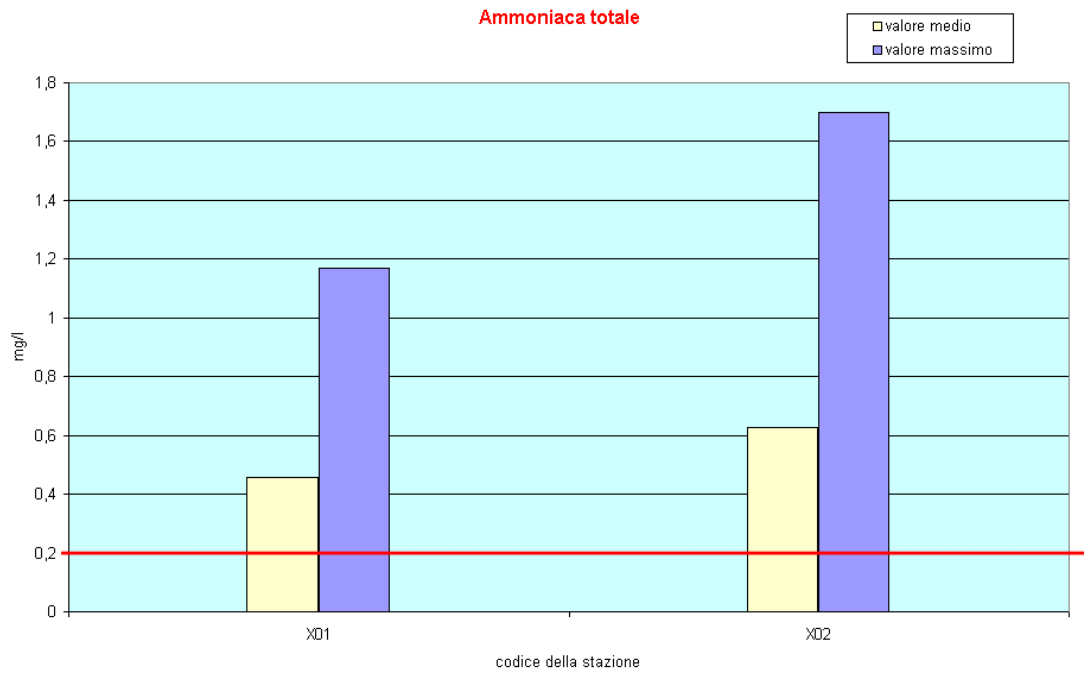


Fig.8.17: *Istogramma relativo ai valori medi e massimi di nitrati (linea rossa = valore indicato nell'Allegato 1 del D.Lgs 152/99, nella tab. 7, per le classi buono/sufficiente pari a 6.52 mg/l)*

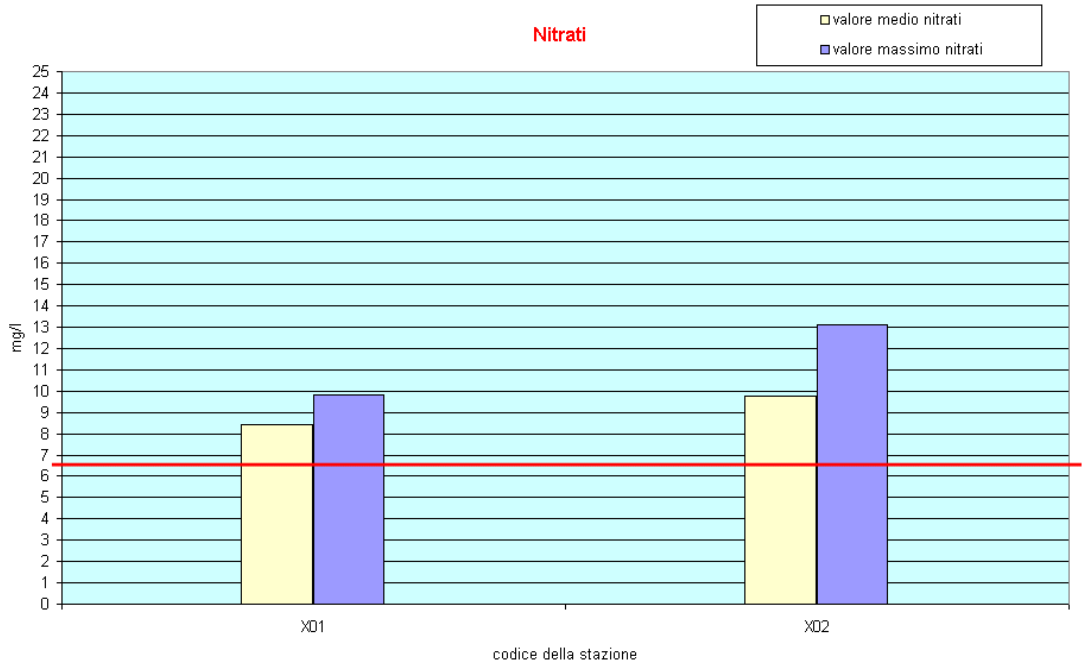


Fig.8.18: *Istogramma relativo ai valori medi e massimi di nitriti (linea rossa = limite VP salmonicolo pari a 0.01 mg/l)*

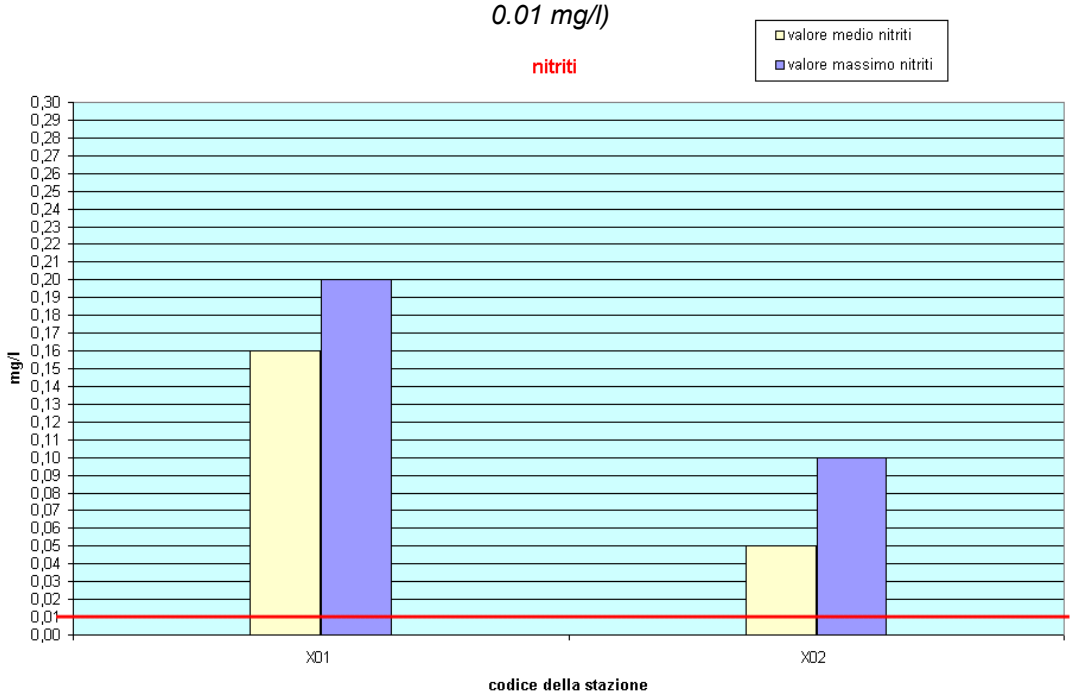


Fig. 8.19: *Istogramma relativo ai valori medi e massimi di Escherichia coli*

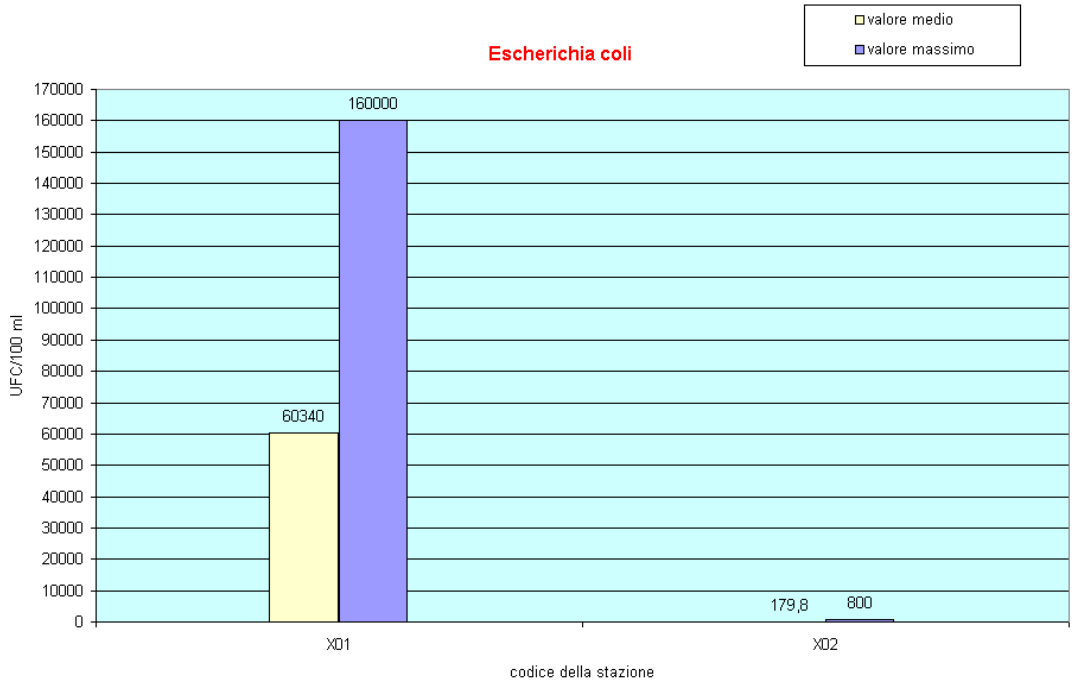
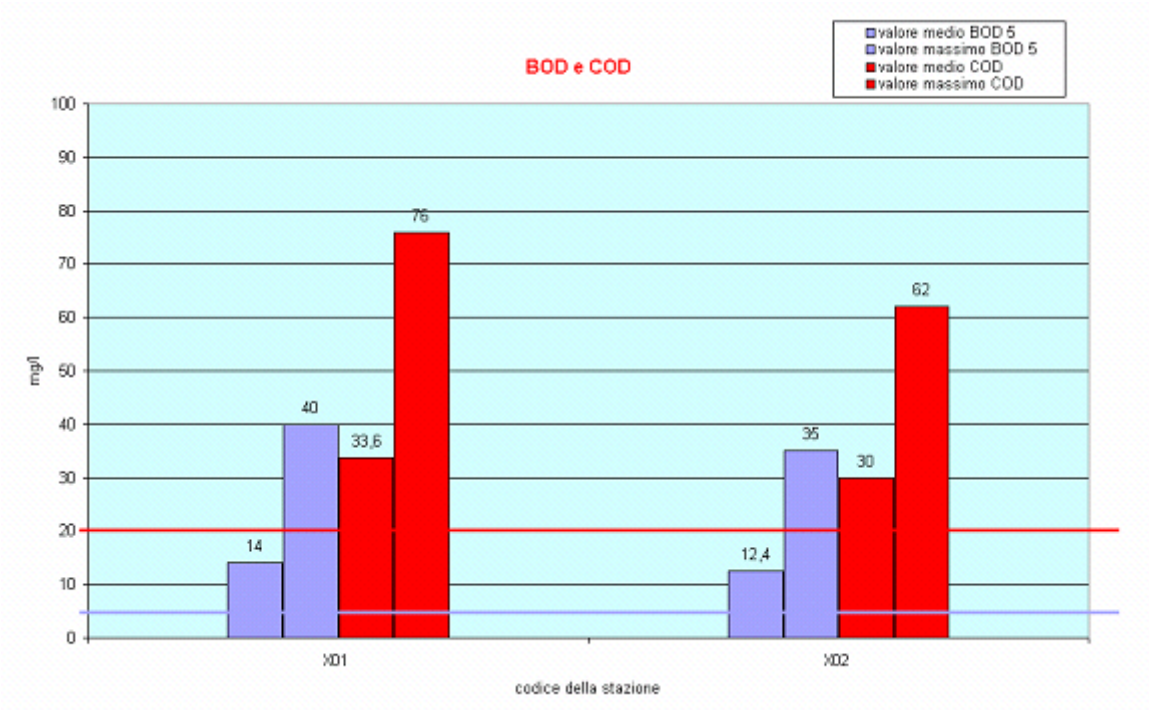


Fig.8.20: *Istogramma relativo ai valori medi e massimi di BOD5 e COD (linea rossa e linea viola = limiti Allegato 1 Tabella 7 D. Lgs 152/99 stato buono/sufficiente pari rispettivamente a 20 e 4 mg/l per il COD e per il BOD5)*



In occasione del campionamento effettuato il 21/07/04 nel tratto a valle, sono state rilevate concentrazioni molto elevate di cloruri, di sodio, di magnesio e valori di conducibilità maggiori di 1200 μS/cm.

Questo insieme di valori potrebbe indicare la presenza di acqua di mare.

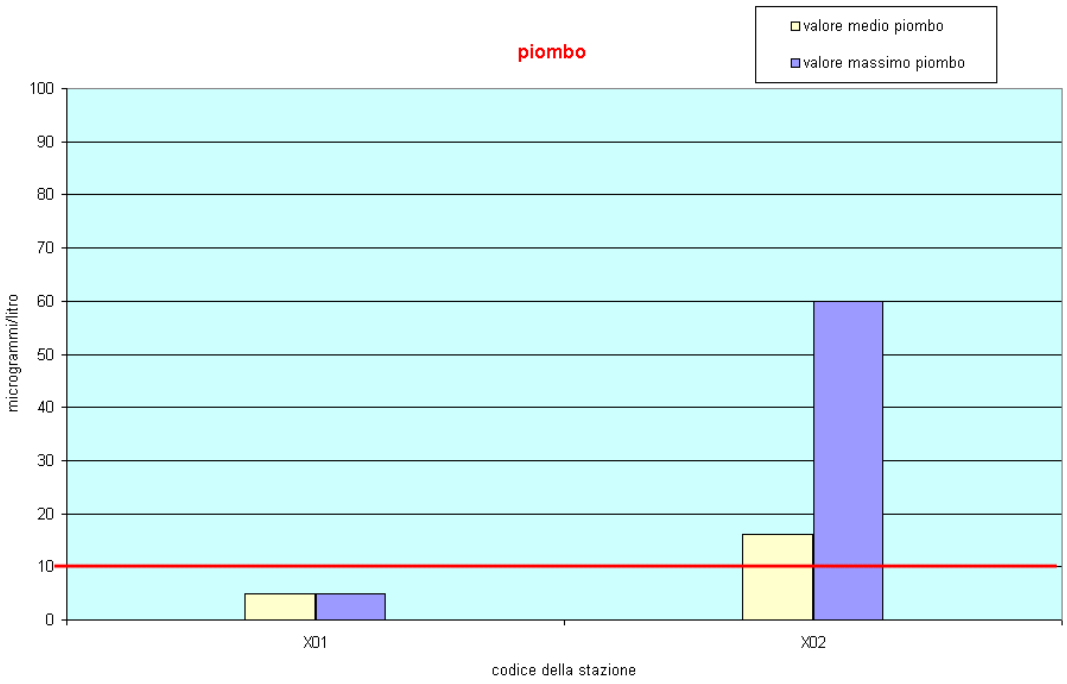
Inquinamento chimico

Per quanto riguarda la presenza di microinquinanti, sono stati rilevati, nei due tratti esaminati, due valori di fenoli > LdQ, ma inferiori al valore limite di 0.01 mg/l.

Il 21.02.2005, nel tratto a valle, inoltre, è stata rilevata una concentrazione elevatissima di idrocarburi di origine petrolifera mentre tutti gli altri valori riscontrati nel bacino sono inferiori all'LdQ.

In corrispondenza della stazione X02 è stato riscontrato, infine, il 21.07.2004, un valore sporadico elevato di Pb. In tutti gli altri campioni la concentrazione è risultata inferiore all'LdQ.

Fig. 8.21: *istogramma relativo ai valori medi e massimi di Pb (linea rossa = limite vita pesci salmonicola pari a 10 μg/l)*



Attraverso la PCA (Analisi in Componenti Principali) sono stati messi in relazione tutti i prelievi effettuati nelle due stazioni allo scopo di meglio caratterizzare i legami tra le acque monitorate a monte rispetto a quelle più a valle.

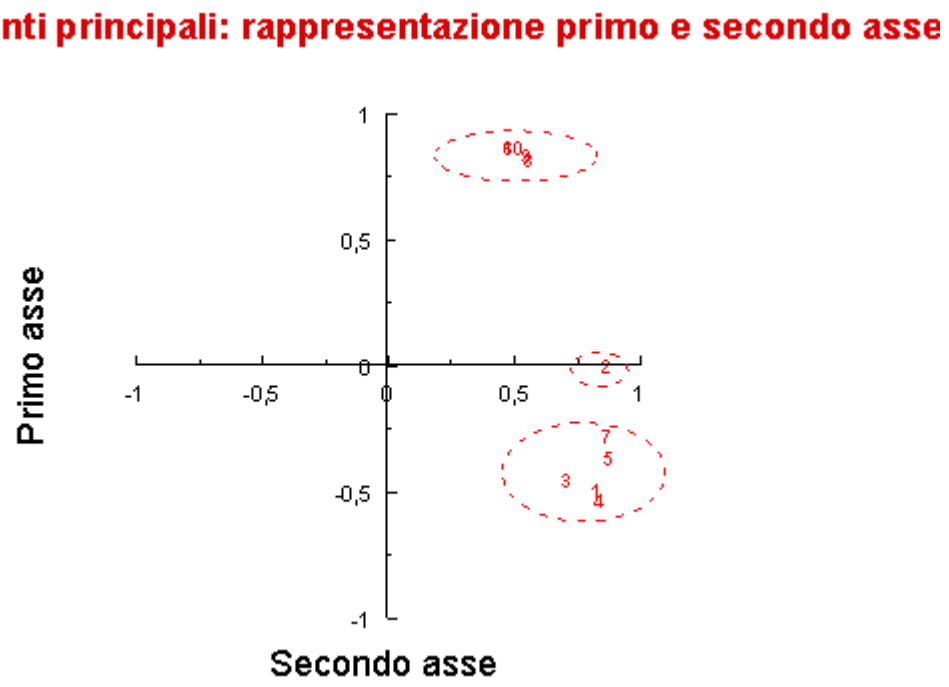
Le elaborazioni sono state eseguite con il programma statistico QYPLOT.

La fedeltà della rappresentazione sui primi tre assi è maggiore del 99%, come si desume dalla seguente tabella:

	Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3
Eigen Value	5,25	3,79	0,87
Proportion	0,52	0,37	0,08
Cumulative Proportion	0,52	0,90	**0,99**

Sul primo componente principale sono meglio rappresentati i campioni eseguiti in corrispondenza della stazione X01. Sul secondo componente principale, diversamente, vengono meglio rappresentati i campioni eseguiti sulla stazione X02 eccezion fatta per il prelievo effettuato il 21.07.2004. Quest'ultimo, infatti, rientra nel primo gruppo.

***Fig.8.22**: PCA proiezione dei primi due assi*



Legenda:

Codice	Stazione	Data prelievo
1	X01	06-apr-04
2	X01	21-lug-04
3	X01	02-nov-04
4	X01	21-feb-05
5	X01	09-mag-05
6	X02	06-apr-04
7	X02	21-lug-04
8	X02	02-nov-04
9	X02	21-feb-05
10	X02	09-mag-05

Come si desume dalla Figura 8.22 i prelievi effettuati sul T. Fossamastra sono raggruppabili in tre insiemi.

Tutti i campioni relativi alla stazione X01, eccezion fatta per il campione n° 2 (vedi legenda) hanno una correlazione molto forte e sono, di conseguenza, raggruppati nel medesimo insieme. Nello stesso insieme rientra il prelievo effettuato il 21.07.2004 nella stazione X02.

Il campione n°2 rappresenta il secondo insieme.

Nel terzo insieme sono, infine, compresi tutti i prelievi effettuati in corrispondenza della stazione X02.

Nel complesso si può affermare ragionevolmente che i due tratti sottesi dalle stazioni X01 e X02 presentino caratteristiche fisico-chimiche significativamente differenti.

Occorre fare una precisazione circa le due anomalie rappresentate dai campioni n°2 e n° 7 del 21.07.2004: il primo rappresenta il prelievo estivo, effettuato nel tratto a valle, di cui si è già fatto cenno, caratterizzato dalla presenza di acqua “salata”. Questo aspetto verrà discusso nel paragrafo delle conclusioni.

Nel campione n°7, nel tratto a monte, invece, sono stati riscontrati valori di *Escherichia coli* e di Enterococchi significativamente maggiori rispetto a quelli rilevati nello stesso punto durante le altre campagne. I valori di *Escherichia coli*, tuttavia, risultano inferiori al valore limite pari a 1000 UFC/100 ml. Questa situazione potrebbe indicare la presenza di un inquinamento organico derivante da scarichi domestici.

Fosso Pagliari

Nella Figura 8.23 i punti di prelievo delle acque superficiali del Fosso Pagliari sono proiettati su un'ortofotocarta.

Il Fosso Pagliari raccoglie, da una parte le acque provenienti dalla discarica Saturnia (punto X06), dall'altra quelle provenienti dall'area ex Ipodec e dalla ditta PbO. Il punto di prelievo X03 non è mai stato campionato per assenza d'acqua.

Il percorso naturale di questo corpo idrico, come si evince dalle foto, è in diversi casi interrotto da opere quali canalizzazioni, tombinamenti etc. In particolare i punti X06 e X08 sono localizzati a valle di condotte cementificate provenienti dalla discarica Saturnia, mentre il punto X07 è ubicato a valle dell'uscita (sx orografica) della tombinatura in cemento armato del Rio Pagliari che passa sotto alla Pbo.

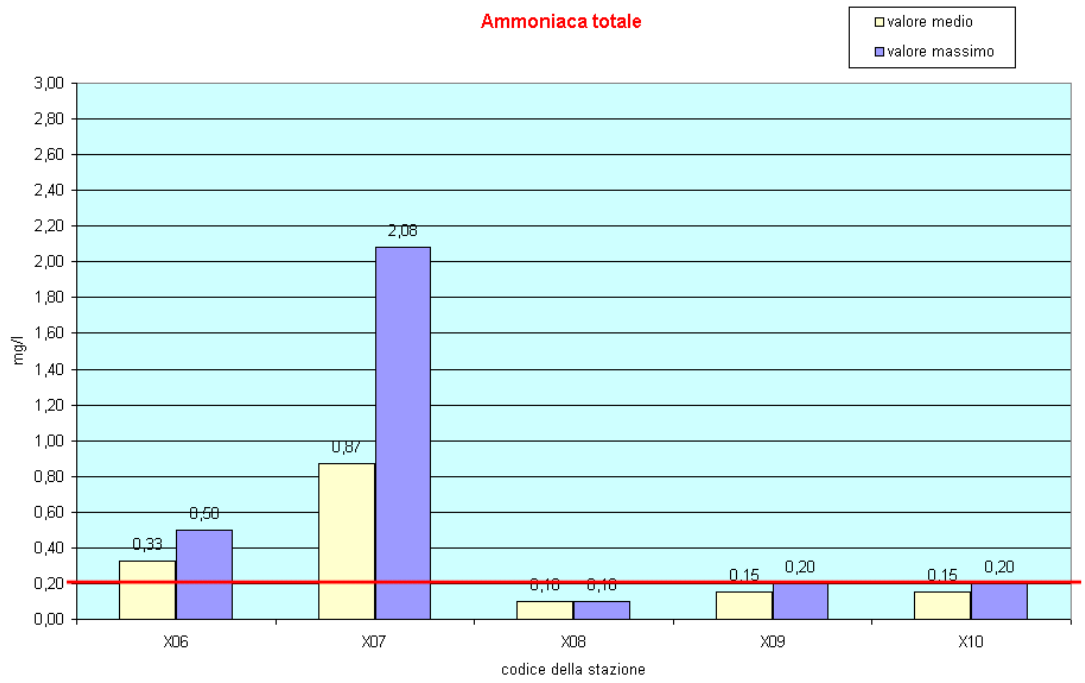
Fig. 8.23: *Punti di prelievo delle acque superficiali localizzati sul Fosso Pagliari*

Oltre al punto X03 non è stato possibile monitorare per mancanza d'acqua la stazione X04. Negli altri punti i prelievi sono stati talvolta eseguiti anche con un flusso idrico molto ridotto.

In queste condizioni non si verificano sufficienti processi di miscelamento delle acque di ruscellamento con quelle di dilavamento e/o derivanti da scarichi idrici. Si ritiene opportuno, tuttavia, tenere in considerazione anche i risultati di questi prelievi, che, comunque, fotografano la situazione ambientale in condizioni di stress idrico, tipiche dei corpi idrici del territorio indagato.

Per quanto riguarda l'inquinamento organico nelle stazioni X06 e X07, localizzate rispettivamente a valle della discarica Saturnia e della ditta PbO, sono stati rilevati valori elevati di ammoniaca totale, di nitriti, di nitrati, di fosforo totale oltre che di materiale in sospensione, di BOD_5 e di COD.

Fig.8.24: *Istogramma relativo ai valori medi e massimi di ammoniaca totale (linea rossa = limite vita pesci salmonicola pari a 0.2 mg/l)*



Nella stazione X08, ove è stato possibile effettuare un solo prelievo, è stato osservato un valore di nitriti pari a 0.02 mg/l.

***Fig.8.25**: Istogramma relativo ai valori medi e massimi di nitriti (linea rossa = limite vita pesci salmonicola pari a 0.01 mg/l)*

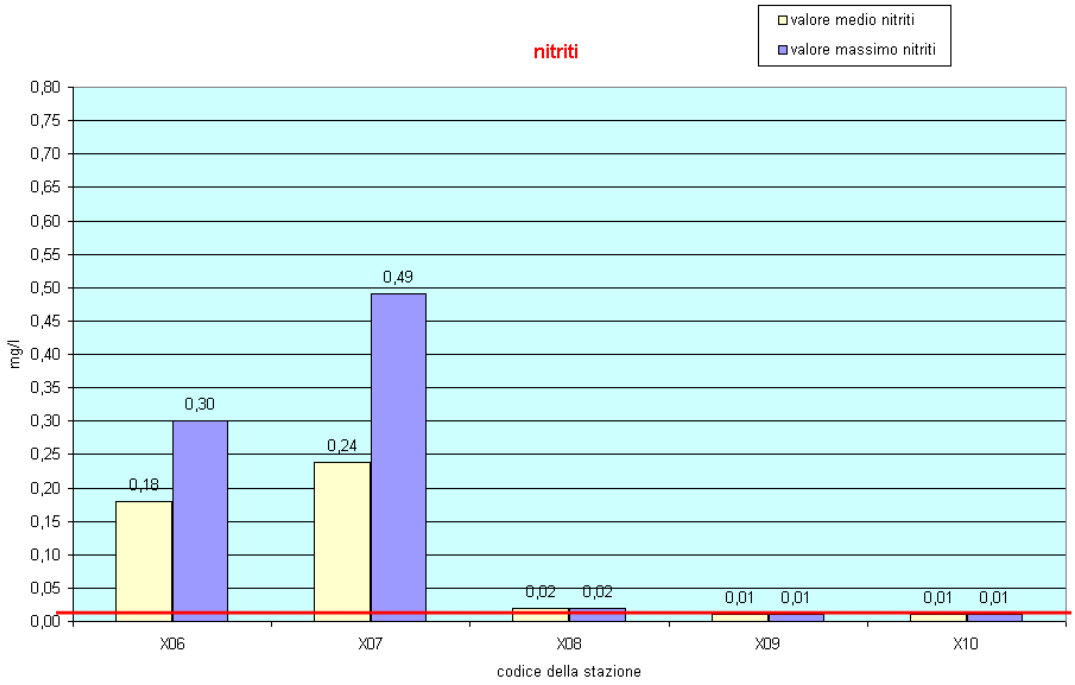


***Fig.8.26**: Istogramma relativo ai valori medi e massimi di fosforo totale (linea rossa = limite Allegato 1 del D.Lgs 152/99 tab. 7, classi buono/sufficiente, pari a 0.15 mg/l)*

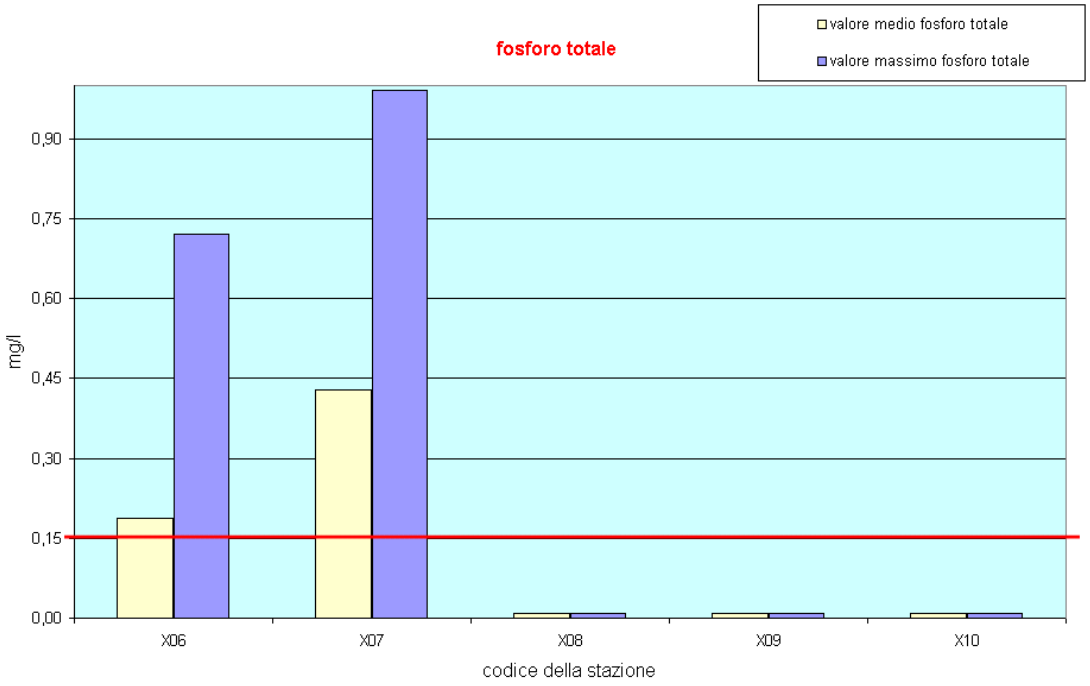
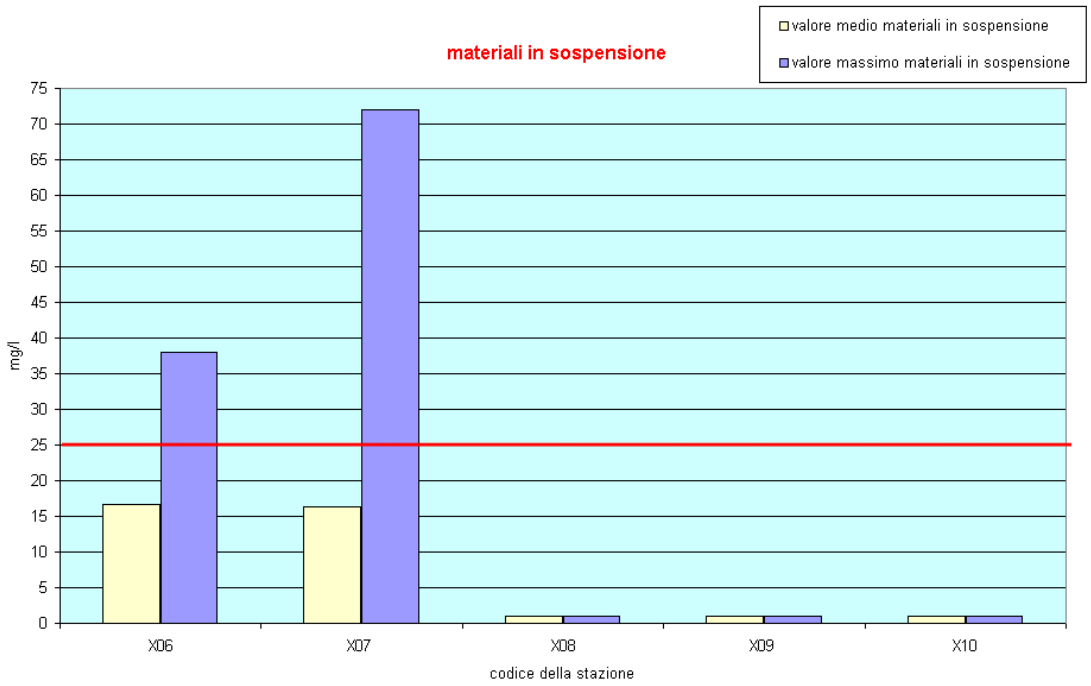


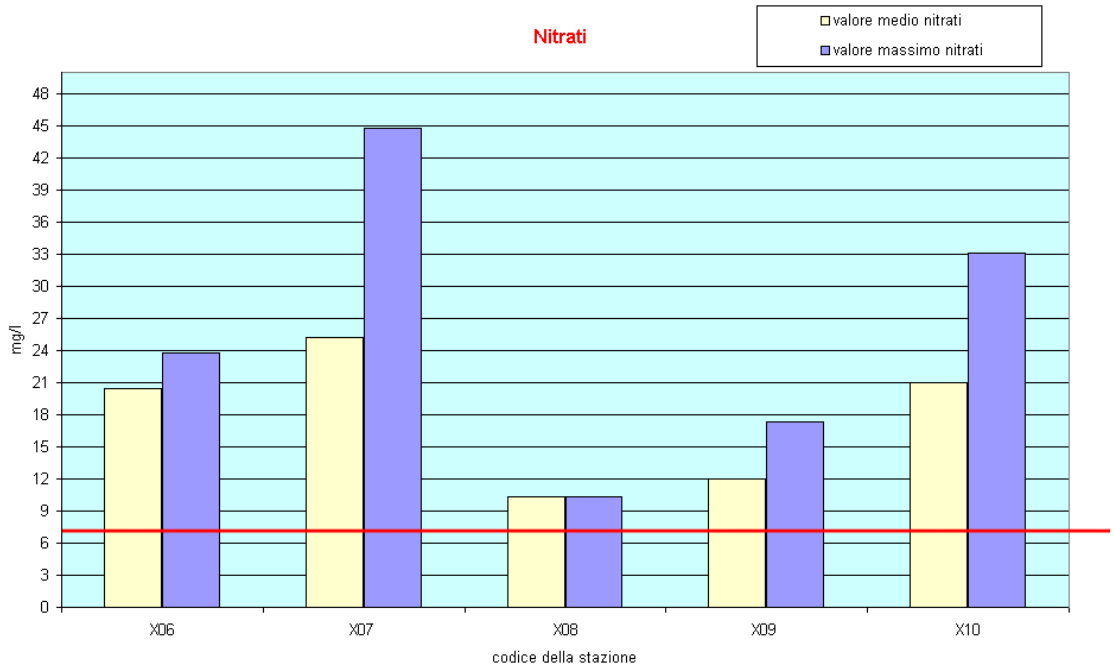
***Fig.8.27**: Istogramma relativo ai valori medi e massimi del materiale in sospensione (linea rossa = limite salmonicolo vita pesci pari a 25 mg/l)*



Per quanto riguarda i nitrati (vd.Figura 8.28), l'inquinamento risulta diffuso anche nei tratti a monte della ditta PbO.

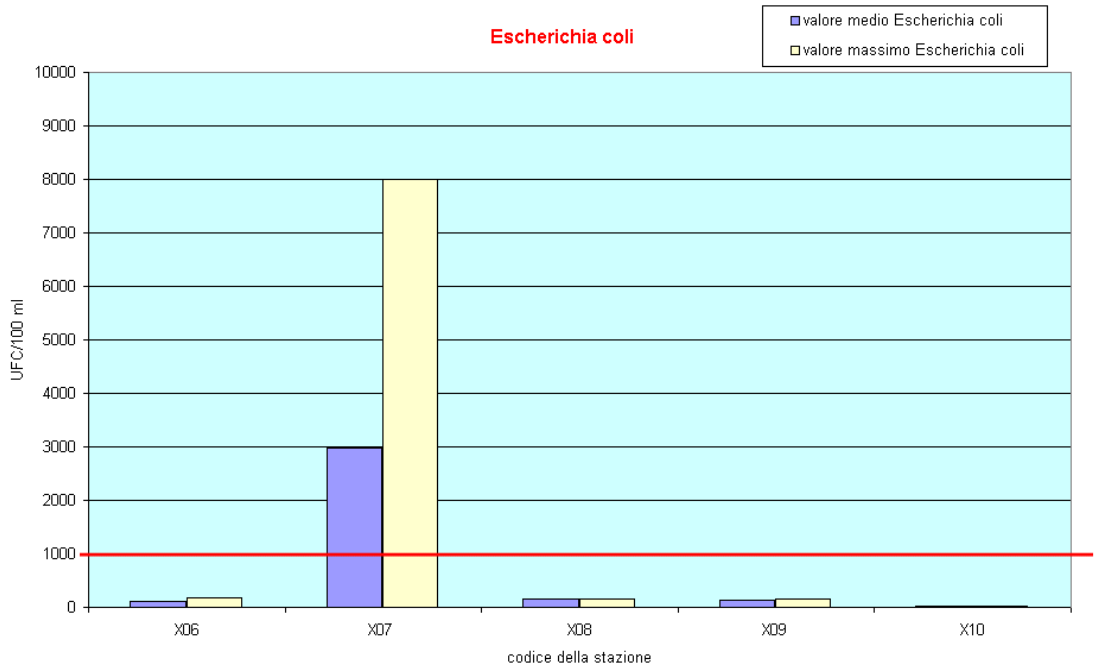
Riferendosi ai valori limite indicati nella tabella 7 dell'Allegato 1 del D. Lgs 152/99 tutti i punti di prelievo di questo bacino non raggiungerebbero, come valore medio, l'obiettivo BUONO. Tutte le stazioni risulterebbero classificate, limitatamente a questo indicatore, nello stato di qualità SUFFICIENTE. La stazione X07 ricadrebbe, come valore medio, nello stato SCADENTE.

***Figura 8.28**: Istogramma relativo ai valori medi e massimi di nitrati (linea rossa = limite Allegato 1 del D.Lgs 152/99 tab. 7, classi buono/sufficiente, pari a 6.52 mg/l)*



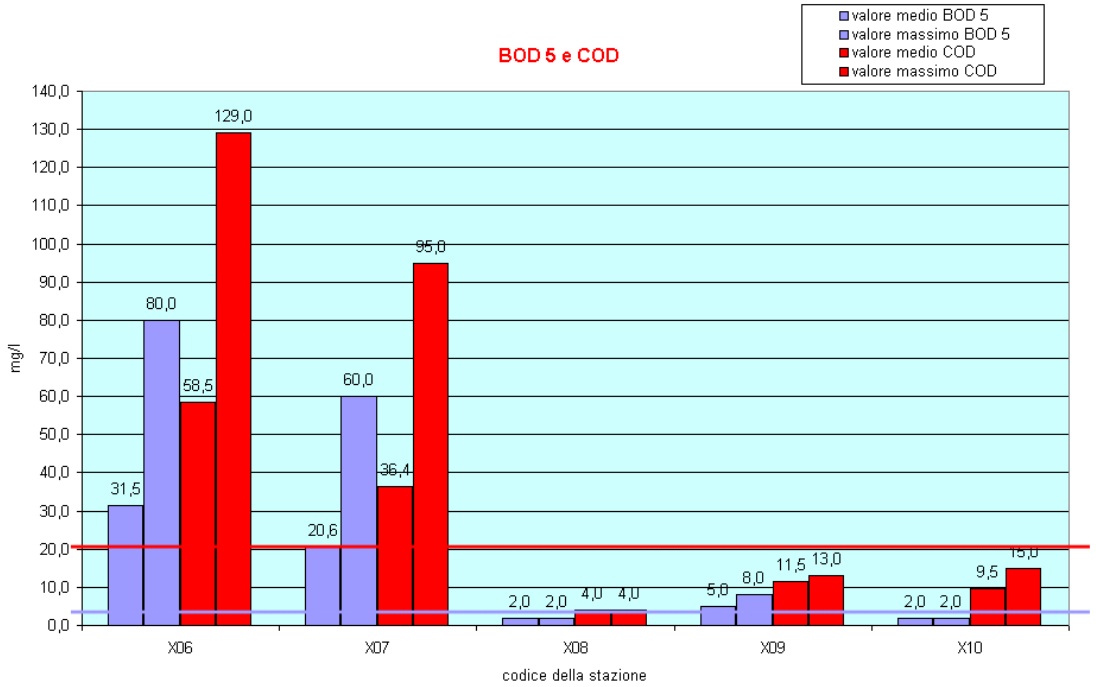
Per quanto riguarda l'*Escherichia coli,* l'unico punto (vd Figura 8.29) che risente degli apporti derivanti dagli scarichi di tipo domestico è la stazione X07, a valle della Ditta PbO.

***Fig.8.29**: Istogramma relativo ai valori medi e massimi di Escherichia coli (linea rossa = limite Allegato 1 del D.Lgs 152/99 tab. 7, classi buono/sufficiente, pari a 1000 UFC/100 ml)*



Per quanto concerne il BOD_5 ed il COD le situazioni maggiormente critiche sono rappresentate, come già detto, dalle stazioni X06 e X07. Utilizzando i criteri indicati dalla tabella 7 dell'Allegato del D.Lgs 152/99, a questi valori medi corrisponderebbe lo stato di qualità PESSIMO. Si osserva un lieve inquinamento da COD anche a valle dell'area ex Ipodec (stazione X09).

***Fig. 8.30**: Istogramma relativo ai valori medi e massimi di BOD_5 e COD (linea rossa e linea viola = limiti Allegato 1 Tabella 7 D. Lgs 152/99 stato buono/sufficiente pari rispettivamente a 20 e 4 mg/l per il COD e per il BOD_5)*



In corrispondenza del punto di prelievo a valle della discarica Saturnia sono stati rilevati (vd. Figure 8.31, 8.32, 8.33) valori elevati di sodio, di conducibilità e di solfati.

Per quanto riguarda il sodio questo supero è limitato esclusivamente alla stazione X06; nella stazione X08, invece, sempre localizzata a valle della discarica Saturnia e campionata una sola volta, è stato rilevato un valore di conducibilità prossimo a 1000 μS/cm.

Anche per quanto concerne i solfati nella stazione X08 è stato osservato un supero.

I coefficienti di correlazione di questi tre parametri (conducibilità, sodio e solfati), uniti ai cloruri, che comunque rispettano i valori limite, sono maggiori di 0.98.

***Fig.8.31**: Istogramma relativo ai valori medi e massimi del sodio (linea rossa = limite D.Lgs 31/2001 pari a 200 mg/l)*

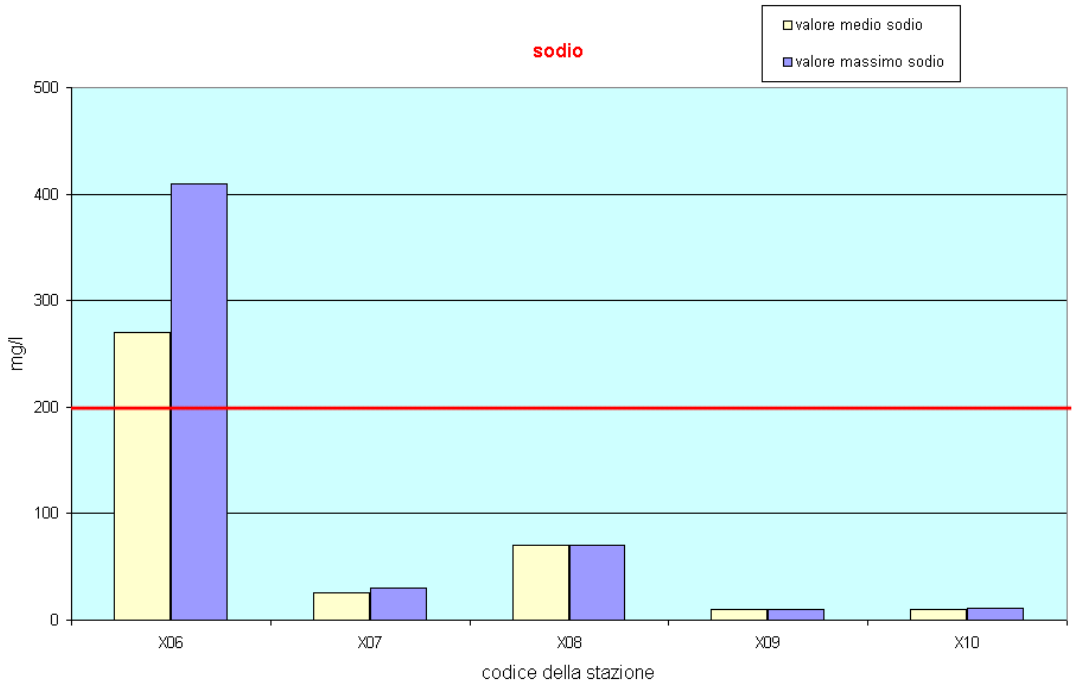
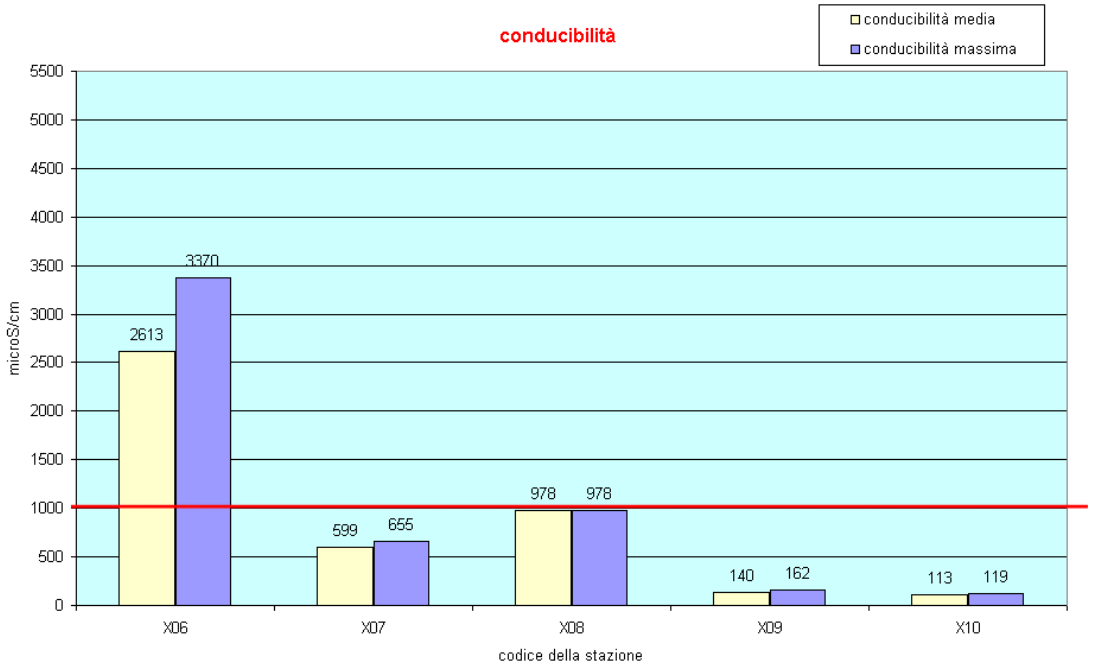
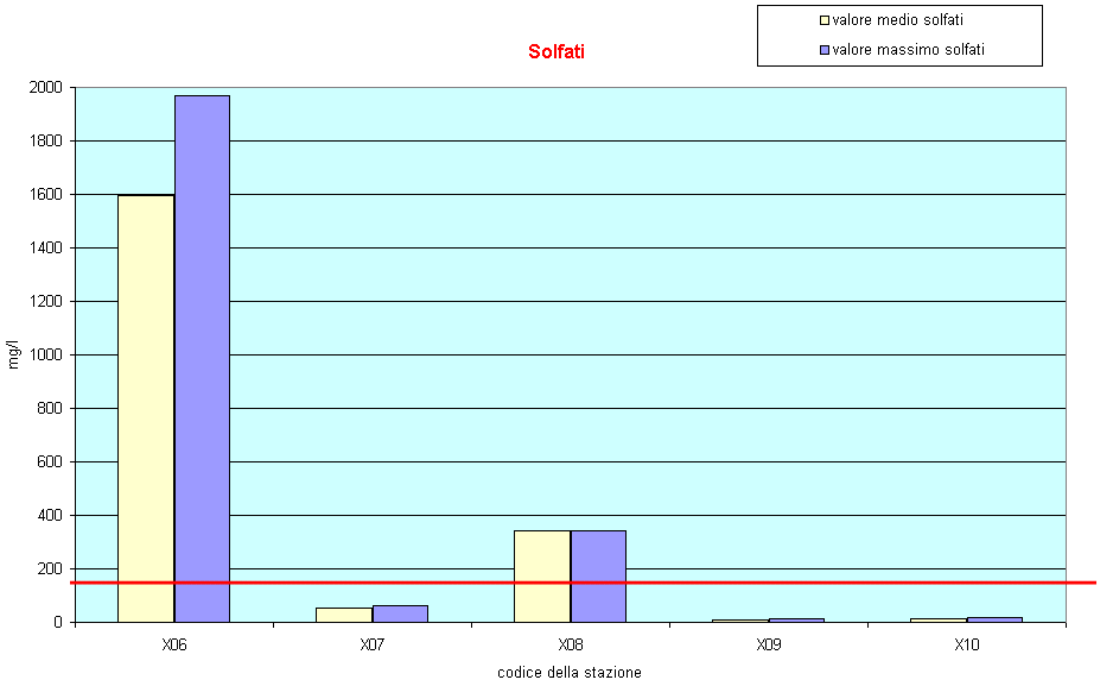


***Fig.8.32**: Istogramma relativo ai valori medi e massimi di conducibilità (linea rossa = limite acque destinate al consumo umano pari a 1000 μS/cm)*



Per quanto riguarda i solfati, sono stati registrati valori maggiori dei limiti in corrispondenza delle stazioni X06 e X08.

***Fig.8.33**: Istogramma relativo ai valori medi e massimi di solfati (linea rossa = limite acque destinate al consumo umano pari a 150 mg/l)*



Inquinamento chimico

Da questo punto di vista sono rilevanti due aspetti: da una parte il valore significativo di Cd rilevato in corrispondenza della stazione X10; dall'altro il valore elevatissimo di Pb rilevato in corrispondenza della stazione X07 e, in maniera molto più lieve, della stazione X10.

Sulla base delle informazioni ad oggi disponibili non è possibile individuare le origini dei valori significativi di Pb e di Cd in corrispondenza della stazione X10.

Un discorso più approfondito merita l'inquinamento da Pb riscontrato nella stazione X07.

In corrispondenza della stazione X09 (vedi Figura 8.35), localizzata a valle dell'area ex Ipodec, i valori di Pb risultano inferiori al limite di 10 μg/l: nella stazione X07, a valle del sito industriale PbO, invece, i valori di Pb riscontrati, eccezion fatta per il campionamento del 21.07.2004, superano, talvolta di un ordine di grandezza, il valore limite attestandosi su un valore medio, su 5 campionamenti eseguiti, di circa 137 μg/l.

Questo argomento, già trattato nel cap. 3 della presente relazione, sarà approfondito nel par. 8.3.2 Conclusioni.

Fig.8.34: *Istogramma relativo ai valori medi e massimi di cadmio (linea rossa = limite vita pesci valore imperativo salmonicolo pari a 2.5 μg/l)*

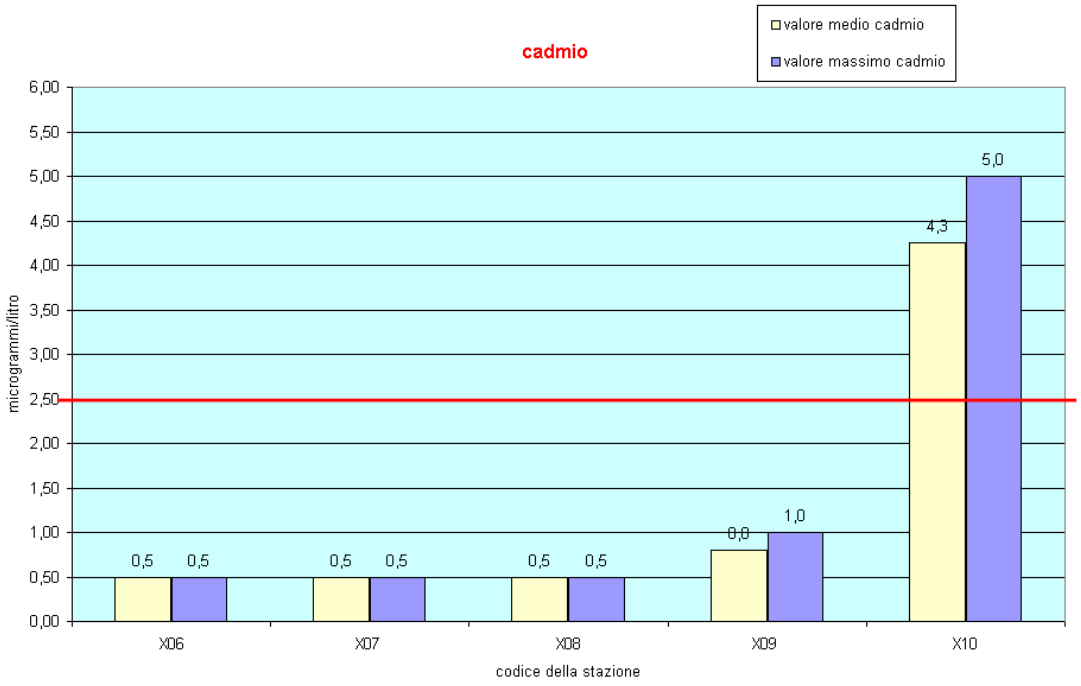
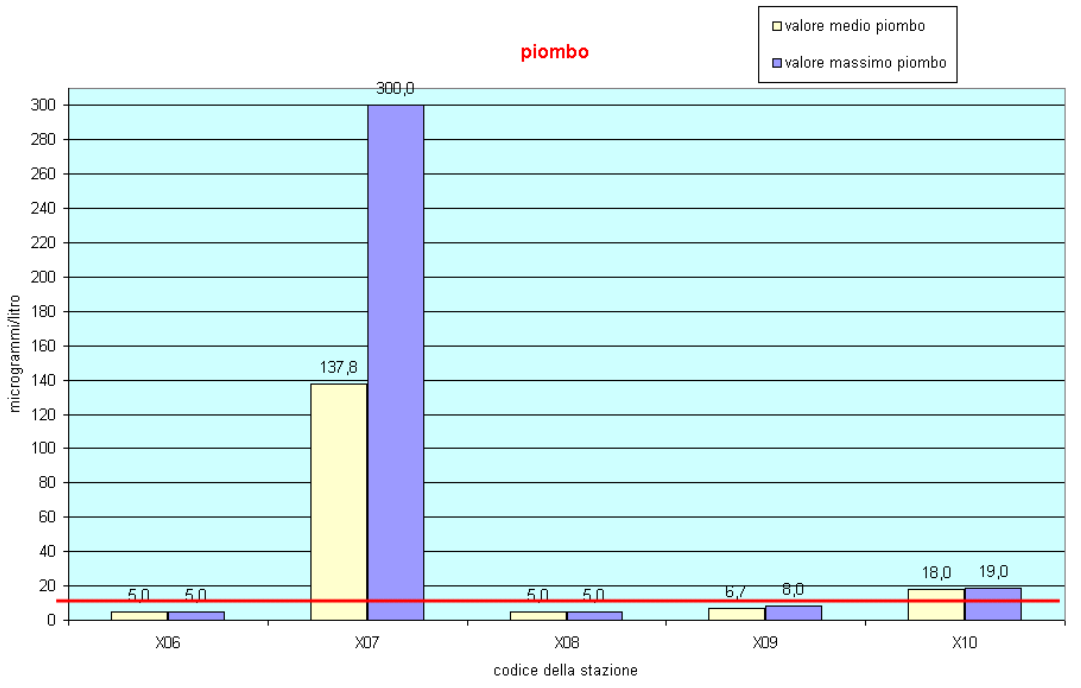


Fig.8.35*: Istogramma relativo ai valori medi e massimi di Pb (linea rossa = limite vita pesci valore salmonicolo pari a 10 μg/l*



Per quanto concerne gli altri microinquinanti, sono stati rilevati sporadici fenomeni di inquinamento da fenoli nelle stazioni X06 e X07; il valore massimo, rilevato nella stazione X07 il 3.05.2005, supera il valore limite pari a 0.01 mg/l.

Per quanto riguarda i PCB, sono stati rilevati due valori > LdQ nelle stazioni X06 e X09. Tutte le altre determinazioni risultano inferiori all'LdQ.

Rio Canalone

Nella Figura 8.36 i punti di prelievo delle acque superficiali del Rio Canalone vengono proiettate su un'ortofotocarta.

Il Rio Canalone raccoglie, durante il suo percorso, le acque provenienti dalla discarica Ruffino-Pitelli e, in sponda sinistra, quelle provenienti dal centro abitato che ben si distingue sulla foto a monte della stazione X14.

Il percorso naturale di questo corpo idrico, come si evince dalle foto, è interrotto da diverse opere di canalizzazione. La stazione X16 è localizzata nel punto di fuoriuscita di una canalizzazione, a monte della tubazione del rio Canalone.

A valle di questa è ubicata la stazione X13 in corrispondenza dell'uscita di un cilindro metallico di tombinamento delle acque rio Canalone, sempre a valle della discarica Ruffino Pitelli.

In particolare il tratto X12 – X16 risulta interamente tombinato.

In tutti i punti di prelievo è stato possibile eseguire solo 2 campionamenti, per la mancanza di acqua, eccezion fatta per la stazione X13 monitorata 3 volte.

***Fig.8.36**: Punti di prelievo delle acque superficiali localizzate sul Rio Canalone*

Nel Rio Canalone è stato rilevato, come si evince dagli istogrammi sottoriportati, un significativo inquinamento di matrice organica.

I punti maggiormente inquinanti risultano essere quelli ubicati a valle della discarica Ruffino-Pitelli.

In particolare, in corrispondenza delle stazioni X16 e X13 sono state rilevate forti concentrazioni di ammoniaca totale, di nitrati, di nitriti, di BOD_5 e di COD.

Utilizzando i criteri indicati nella tab. 7 dell'Allegato 1 del D. Lgs 152/99 per la valutazione della qualità ambientale, al BOD_5 ed al COD verrebbe attribuito lo stato di qualità PESSIMO.

In misura meno eclatante anche altri punti di prelievo risultano compromessi, eccezion fatta per la stazione X12 localizzata a monte della discarica.

Nelle stazioni X14 e X15, per esempio, i valori medi di concentrazione superano i limiti rientrando anch'essi nello stato PESSIMO; i valori rilevati, tuttavia, risultano inferiori di un ordine di grandezza rispetto alle stazioni X13 e X16 direttamente esposte agli apporti di sostanze inquinanti provenienti dalla discarica Ruffino-Pitelli.

I parametri ammoniaca totale, BOD_5 e COD hanno coefficienti di correlazione R maggiori di 0.85.

In corrispondenza della stazione X12 l'inquinamento è meno rilevante.

Fig.8.37: *Istogramma relativo ai valori medi e massimi di ammoniaca totale (linea rossa = limite VP salmonicolo pari a 0.2 mg/l)*

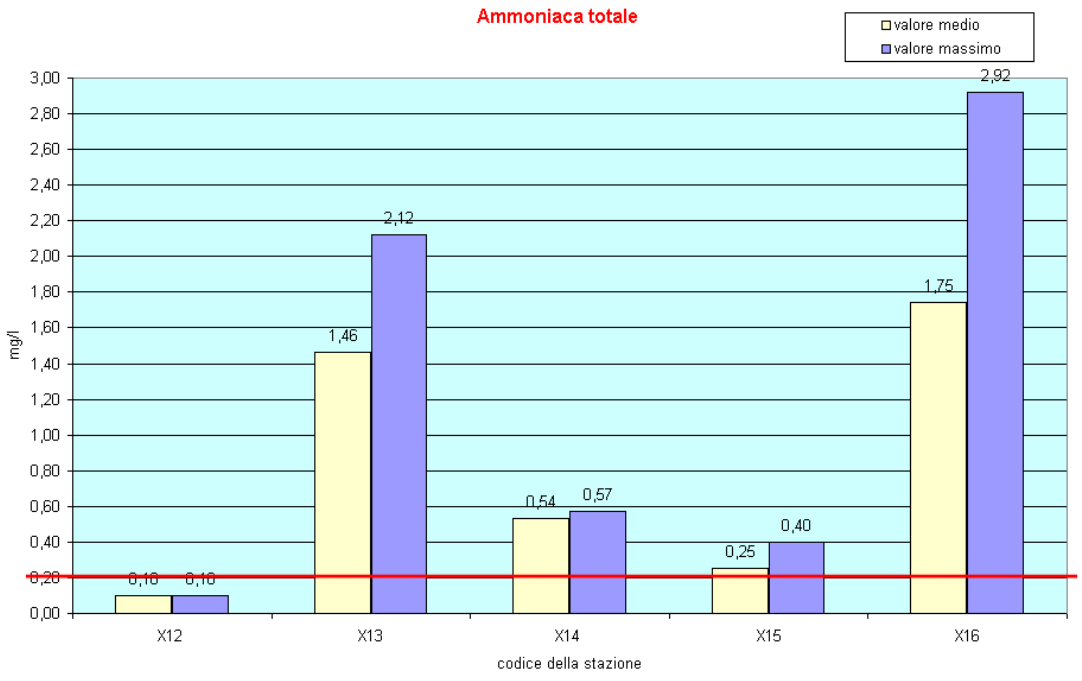
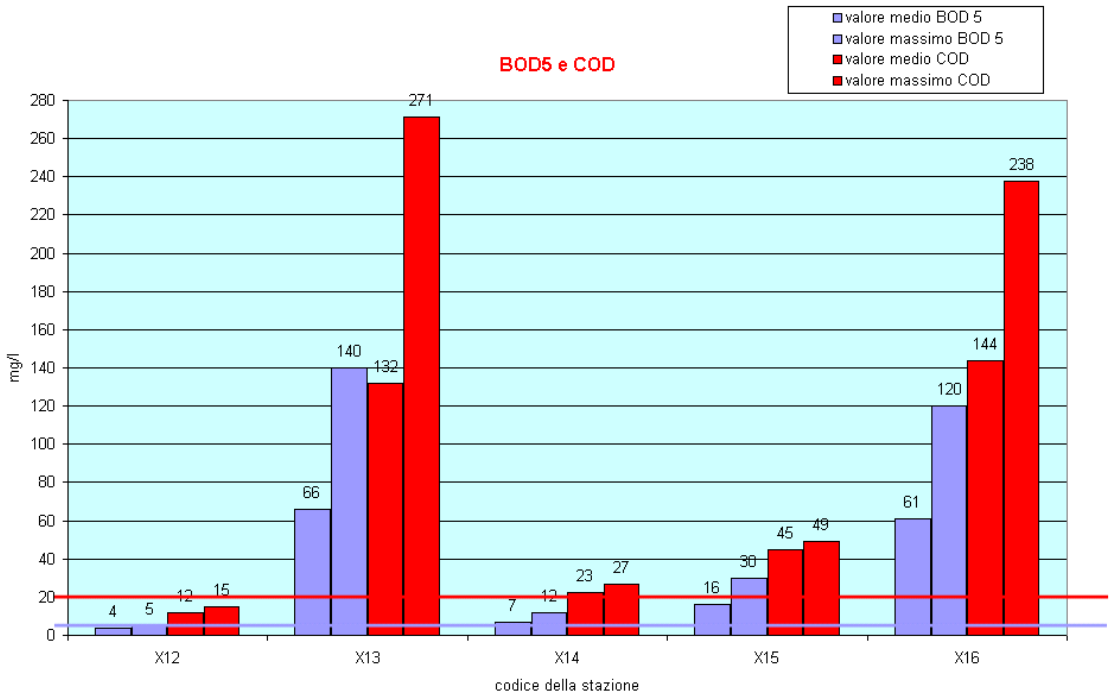


***Fig.8.38**: Istogramma relativo ai valori medi e massimi di BOD_5 e COD (linea rossa e linea viola = limiti Allegato 1 Tabella 7 D. Lgs 152/99 stato buono/sufficiente pari rispettivamente a 20 e 4 mg/l per il COD e per il BOD_5)*



I parametri nitriti e nitrati mostrano una correlazione maggiore di 0.07 con gli altri parametri (BOD_5, COD e ammoniaca totale).

A differenza di quanto succede per gli altri parametri, si è rilevato un inquinamento consistente di nitrati anche in corrispondenza della stazione X12, localizzata a monte della discarica Ruffino-Pitelli. Facendo riferimento ai valori della tabella 7 dell'Allegato 1 del D.Lgs 152/99, a questo punto di prelievo verrebbe attribuito lo stato di qualità SCADENTE.

Anche in questo caso i valori massimi sono concentrati in corrispondenza delle stazioni X13 e X16, a valle della discarica. La stazione meno influenzata da questa tipologia di inquinamento risulta essere quella ubicata a valle del centro abitato, ma non interessata dagli apporti della discarica.

E' presente un inquinamento diffuso anche di nitriti (vedi Figura 8.40), eccezion fatta per la stazione X12.

***Fig.8.39**: Istogramma relativo ai valori medi e massimi di nitrati (linea rossa = limite Allegato 1 del D.Lgs 152/99 tab. 7, classi buono/sufficiente, pari a 6.52 mg/l)*

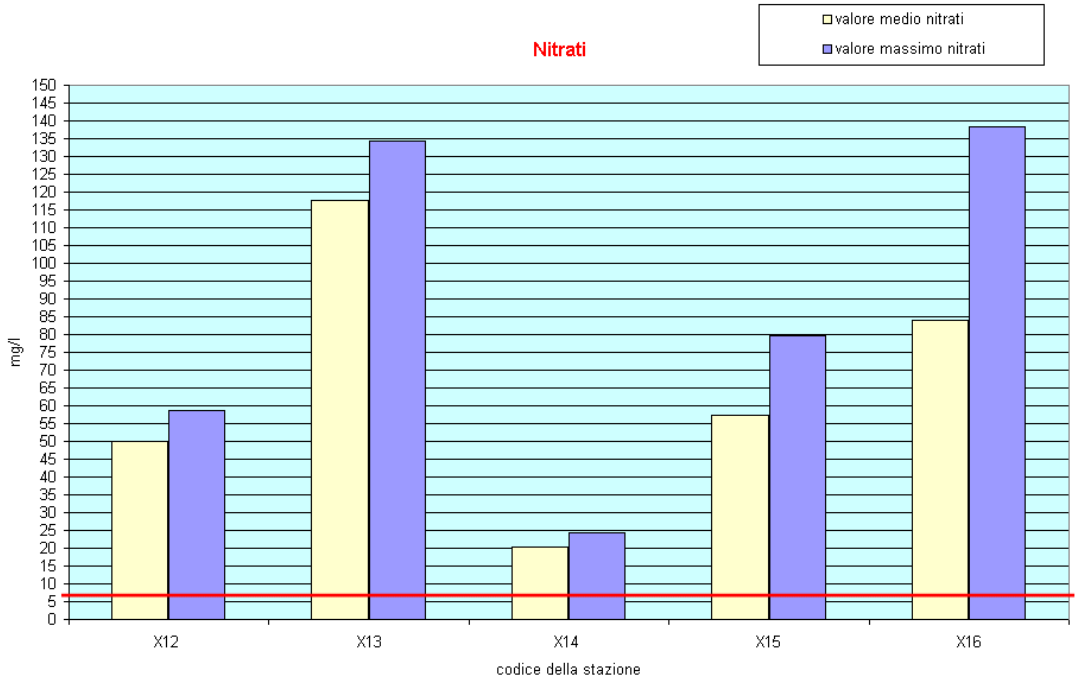
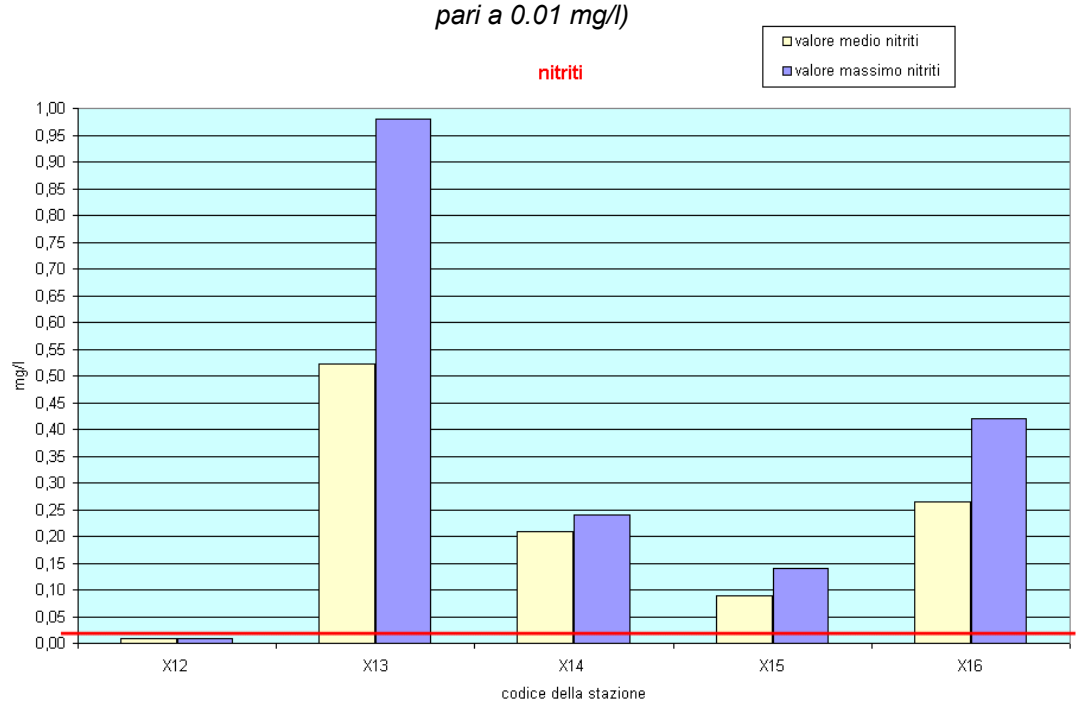
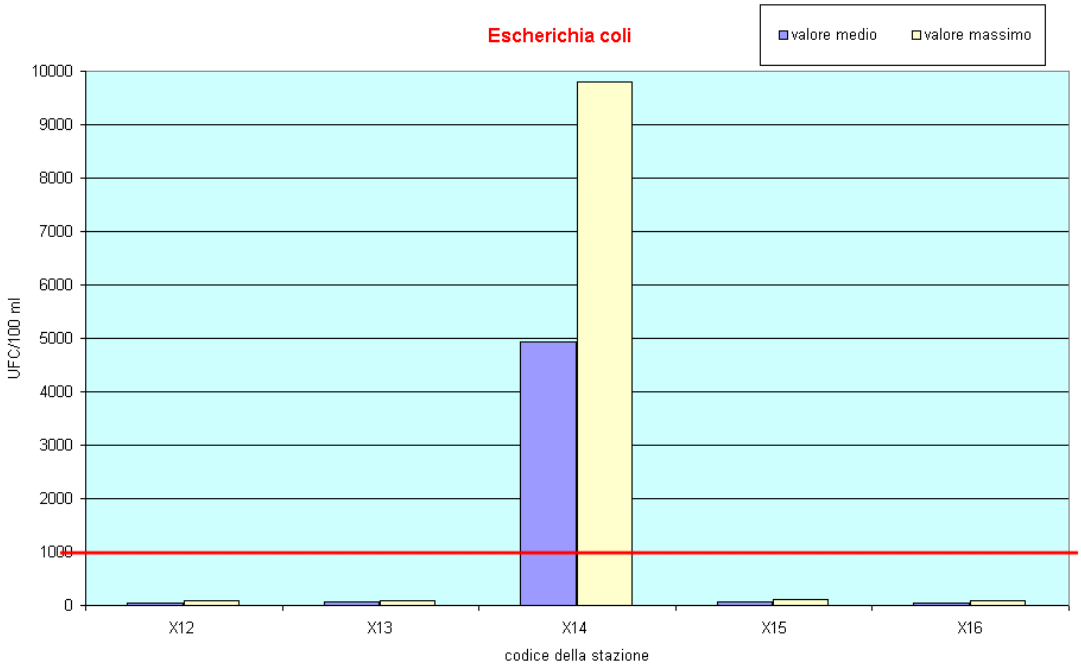


***Fig.8.40:** Istogramma relativo ai valori medi e massimi di nitriti (linea rossa = limite vita pesci salmonicola pari a 0.01 mg/l)*



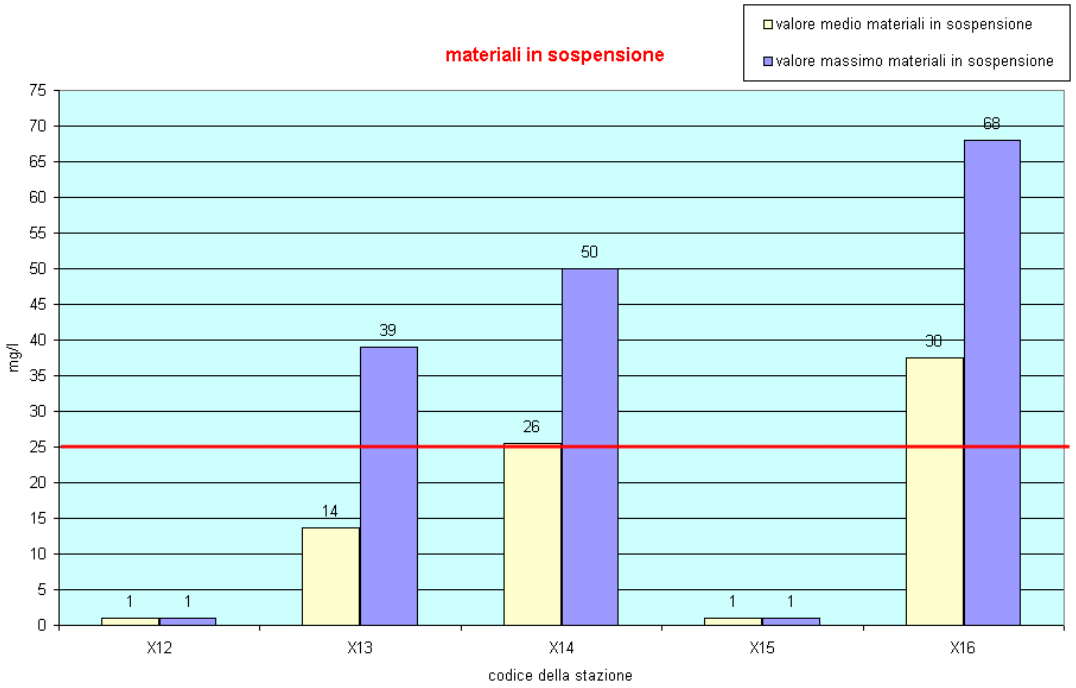
Per quanto riguarda l'inquinamento di tipo microbiologico, valori significativi di *Escherichia coli* sono stati rilevati, nel campionamento del 21.02.2005, in corrispondenza della stazione X14 localizzata sull'affluente destro del Rio Canalone, a valle del centro abitato.

***Fig.8.41**: Istogramma relativo ai valori medi e massimi di Escherichia coli (linea rossa = limite Allegato 1 del D.Lgs 152/99 tab. 7, classi buono/sufficiente, pari a 1000 UFC/100 ml)*



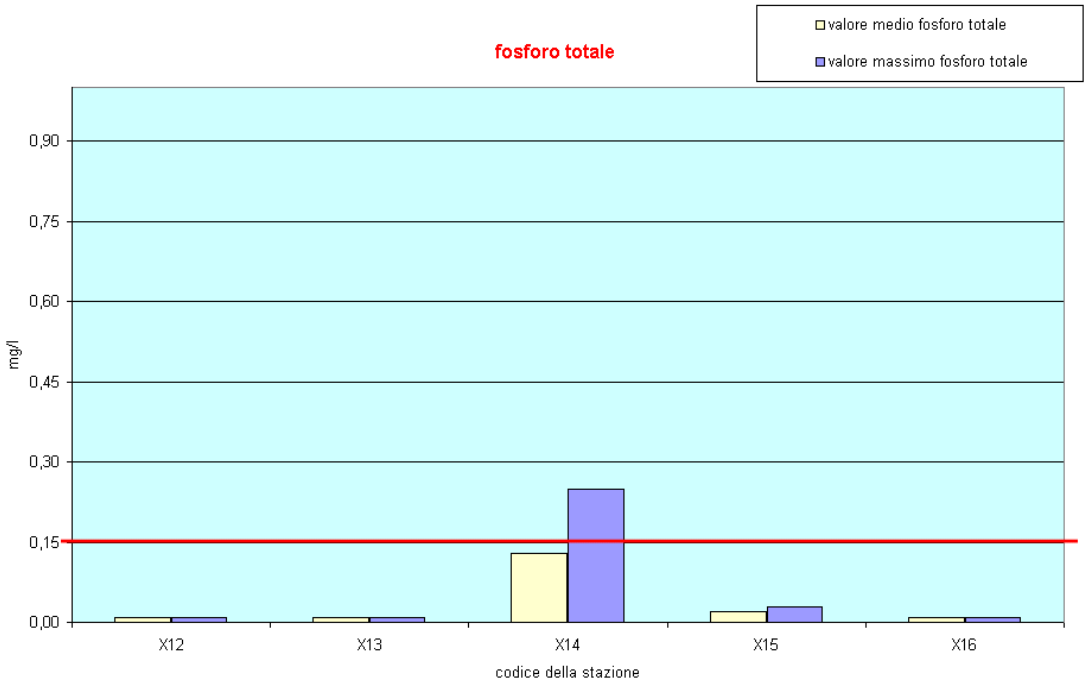
I materiali in sospensione presentano una distribuzione differente rispetto agli altri parametri. Le concentrazioni maggiori, come mostrato in Figura 8.42*Fig.*, sono state rilevate nelle stazioni X14 e X16. Il fenomeno non è tuttavia costante: in entrambe le stazioni in un solo caso, su due, i valori osservati hanno superato il valore limite di 25 mg/l.

***Fig.8.42**: Istogramma relativo ai valori medi e massimi del materiale in sospensione (linea rossa = limite salmonicolo vita pesci pari a 25 mg/l)*



In un solo caso è stato rilevata una concentrazione significativa di fosforo totale in corrispondenza della stazione X14, interessata dagli scarichi civili. Questo parametro risulta correlato fortemente, infatti, all'*Escherichia coli* (R = 0.99).

***Fig.8.43**: Istogramma relativo ai valori medi e massimi di fosforo totale (linea rossa = limite Allegato 1 del D.Lgs 152/99 tab. 7, classi buono/sufficiente, pari a 0.15 mg/l)*



Come si evince dagli istogrammi sottoriportati, i parametri cloruri, conducibilità, magnesio, sodio, potassio e solfati risultano fortemente correlati tra loro (0.76<R<0.99). Le concentrazioni più elevate sono quelle riscontrate nei tratti che risentono, direttamente o indirettamente, dell'influenza della discarica. In particolare le concentrazioni massime sono riscontrate, nell'ordine, nelle stazioni X16, X13 e X15. Allontanandosi dalla discarica, quindi, i valori diminuiscono sensibilmente.

***Fig.8.44**: Istogramma relativo ai valori medi e massimi del sodio (linea rossa = limite D.Lgs 31/2001 pari a 200 mg/l)*

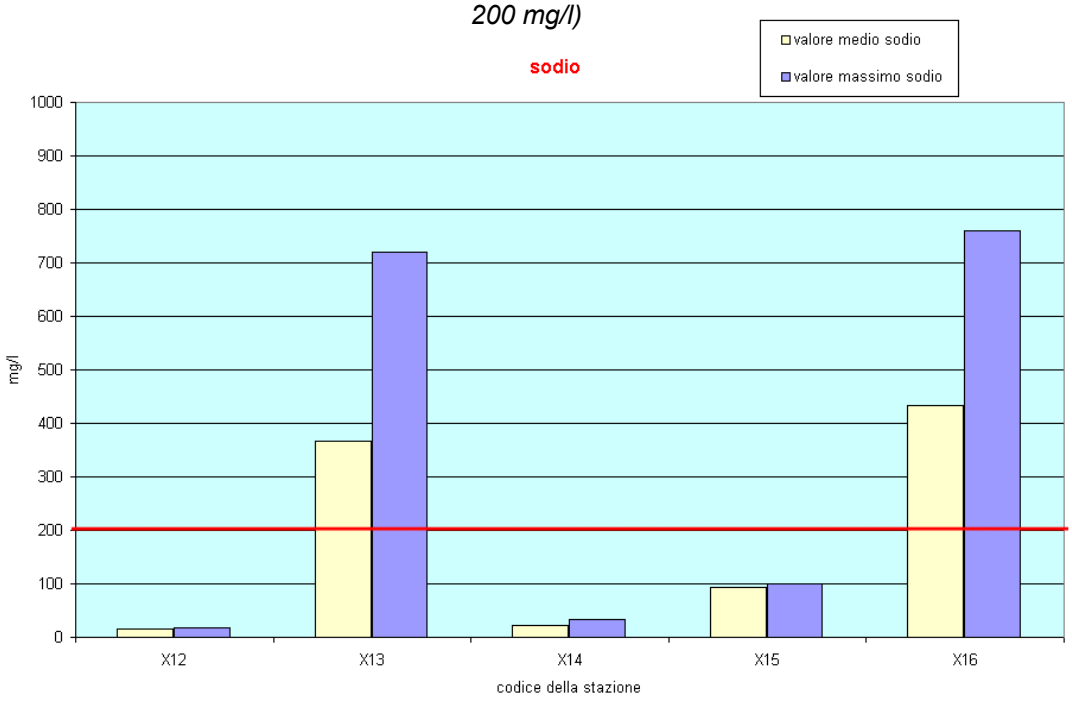


***Fig.8.45**: Istogramma relativo ai valori medi e massimi di magnesio (linea rossa = valore di riferimento ricavato dalla bibliografia pari a 30 mg/l)*

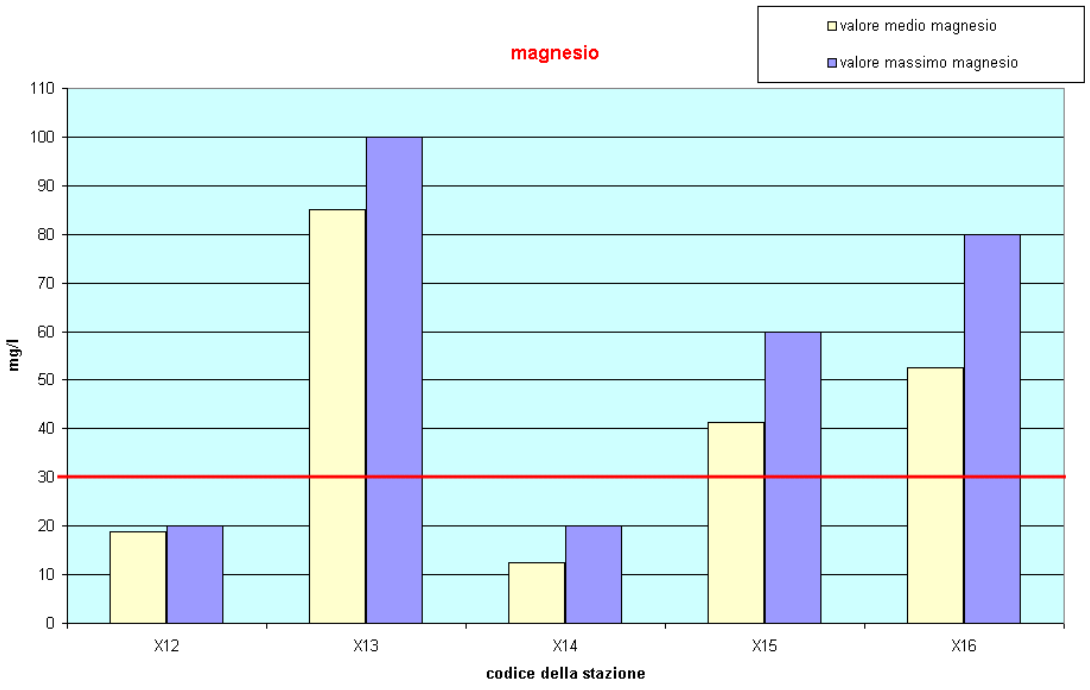


Fig.8.46: *Istogramma relativo ai valori medi e massimi di cloruri (linea rossa = valore limite relativo alle acque destinate al consumo umano pari a 200 mg/l)*

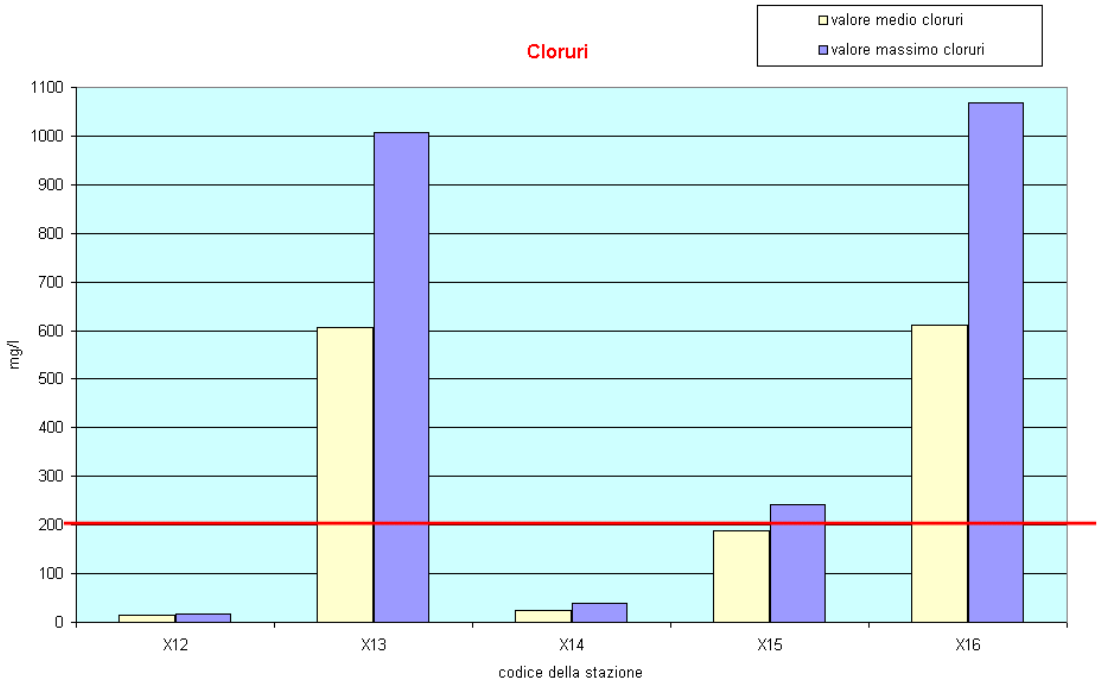


Fig.8.47: *Istogramma relativo ai valori medi e massimi di solfati (linea rossa = valore limite relativo alle acque destinate al consumo umano pari a 150 mg/l)*

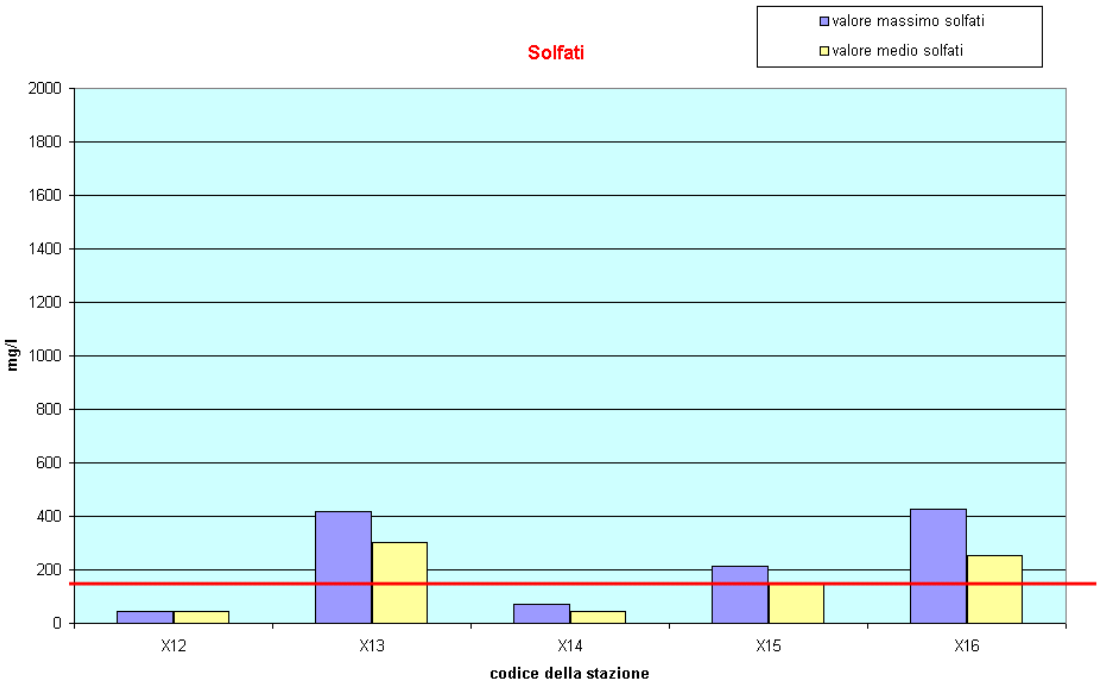
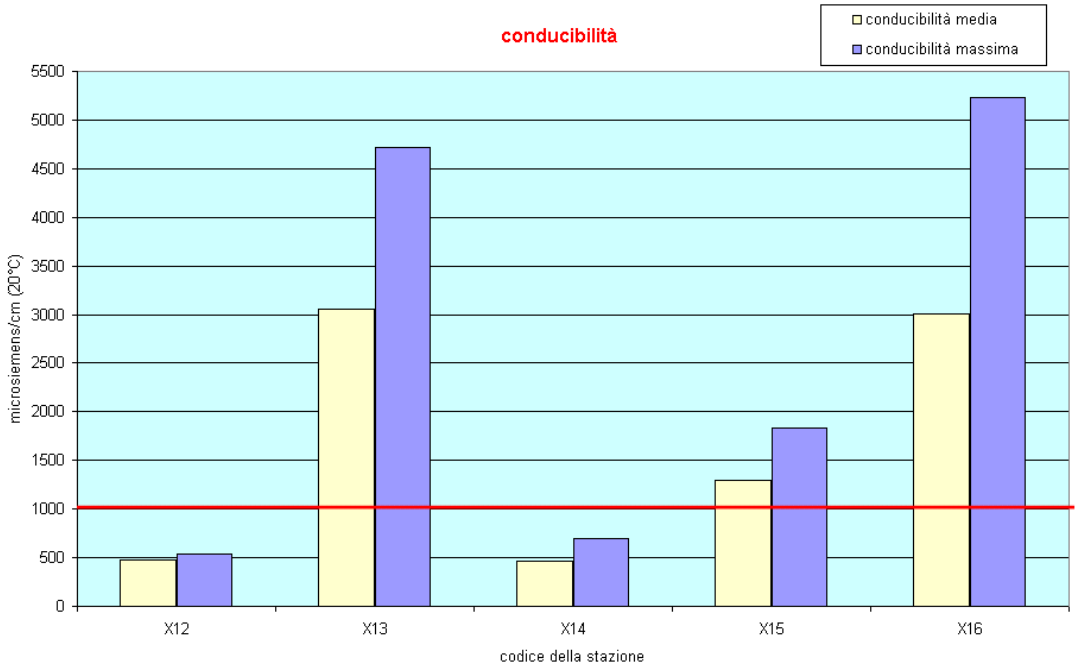
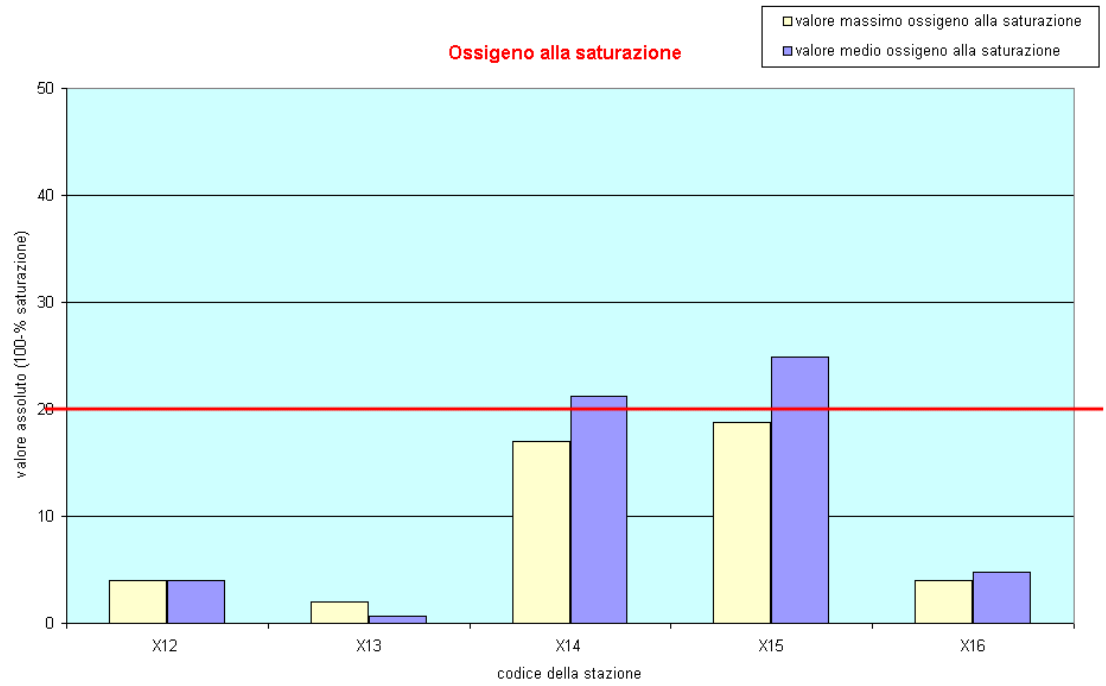


Fig.8.48: *Istogramma relativo ai valori medi e massimi di conducibilità (linea rossa = valore limite relativo alle acque destinate al consumo umano pari a 1000 μS/cm)*



Per quanto riguarda l'arricchimento di ossigeno, sono stati rilevati due valori elevati in corrispondenza dei tratti interessati dall'inquinamento proveniente dagli scarichi civili.

Fig.8.49*: Istogramma relativo ai valori medi e massimi di ossigeno alla saturazione (linea rossa = valore limite ricavato dalla tab. 7 dell'Allegato 1 del D. Lgs 152/99 pari a 20 (100-% saturazione))*

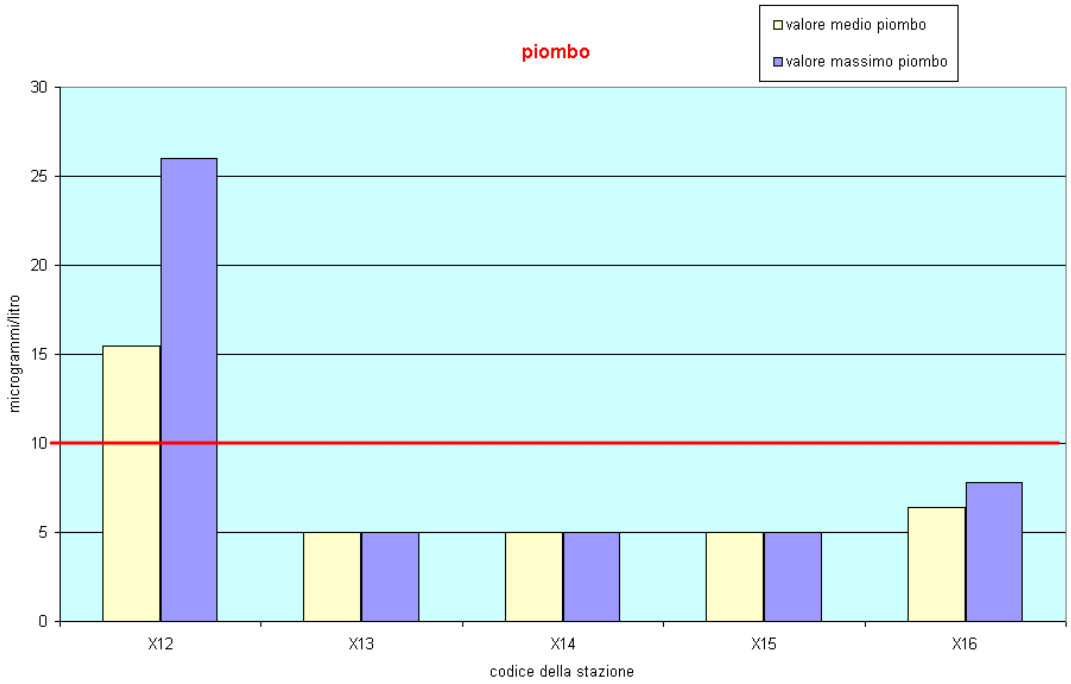


Inquinamento chimico

Sulla base dei dati disponibili, si può dedurre che non è presente un inquinamento evidente da microinquinanti. Saltuariamente sono state, tuttavia, rilevate significative concentrazioni di alcune sostanze pericolose.

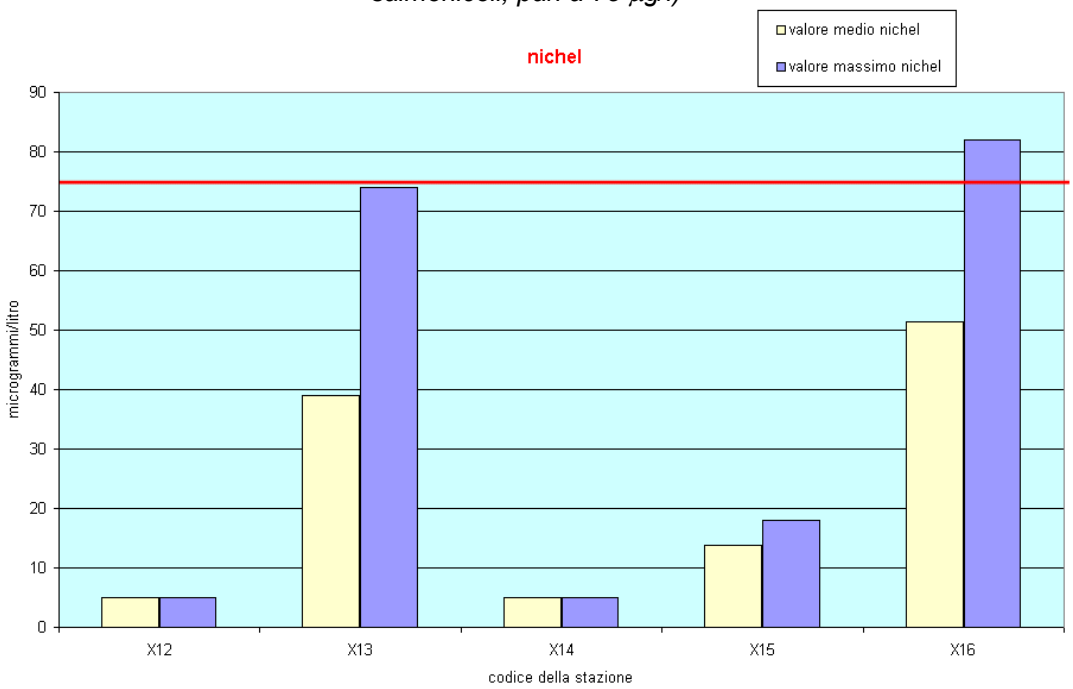
Per quanto riguarda il Pb (Figura 8.50), in un solo caso, a monte della discarica, è stato rilevato un valore maggiore di 10 μg/l (disponendo di due sole determinazioni, il valore medio risulta maggiore del limite).

Fig.8.50: *Istogramma relativo ai valori medi e massimi di piombo (linea rossa = valore guida pesci salmonicoli, pari a 10 μg/l)*



In una occasione sono state riscontrate concentrazioni elevate di nichel nelle stazioni a valle della discarica, il 2.11.2004. Questo parametro risulta fortemente correlato a quelli valutati quali indici dell'inquinamento proveniente dalla discarica (conducibilità, magnesio, sodio, cloruri e solfati).

Fig. 8.51: *Istogramma relativo ai valori medi e massimi di nichel (linea rossa = valore guida pesci salmonicoli, pari a 75 μg/l)*



Sono stati rilevati, inoltre, altri fenomeni sporadici di inquinamento da PCB, da fenoli e da tensioattivi.

Per quanto riguarda i PCB è stato riscontrato un valore significativo sporadico nella stazione X16. Tutti gli altri valori risultano inferiori all'LdQ.

In 4 casi, X13, X14 e X16, sono state rilevate concentrazioni maggiori dell'LdQ di fenoli, tutte inferiori al limite di 0.01 mg/l.

Per quanto riguarda i tensioattivi, in due occasioni è stata riscontrata la loro presenza nella stazione più a valle. Entrambi i valori risultano, tuttavia, inferiori ai limiti indicati.

Dal punto di vista statistico tutti i prelievi effettuati nel bacino risultano avere una forte correlazione tra di loro, eccezion fatta per il campione del 21.02.2005, prelevato a valle dell'abitato, in occasione del quale è stato riscontrato un significativo inquinamento di origine civile di *Escherichia coli* e di fosforo totale.

Tutto i punti di prelievo, eccezion fatta, quindi, per la stazione X14 a valle dell'abitato, subiscono l'influsso del carico inquinante della discarica Ruffino-Pitelli.

8.3.2 Conclusioni

Torrente Fossamastra

Nel complesso sul corpo idrico è presente un forte inquinamento di tipo organico (ammoniaca totale, nitriti, BOD_5, COD ed *Escherichia coli*), distribuito in maniera non omogenea all'interno del bacino.

E' stato rilevato anche uno sporadico inquinamento chimico da fenoli e da Pb.

Dalle elaborazioni statistiche si può desumere che la qualità delle acque rilevata nel tratto a monte della stazione X02 è significativamente migliore rispetto a quella rilevata a monte della stazione X01.

Nel tratto X01, X02, sono presenti fonti puntuali e diffuse di pressione rappresentate dalle aree del sito industriale ENEL PRODUZIONE S.P.A., dall'OTO MELARA e dai reflui della discarica Valbosca.

In particolare, in questo tratto, sono presenti in sponda dx la centrale termoelettrica ed in sponda sx i carbonili dell'Enel.

L'Enel utilizza l'acqua di mare nei processi di raffreddamento. L'acqua utilizzata viene trasportata lungo una condotta interrata adiacente al corso d'acqua.

Anche nel tratto a monte della stazione X02 sono presenti fonti di pressione antropiche rappresentate dai bacini di stoccaggio delle ceneri della ditta ENEL SPA.

A valle della stazione X01 è presente, infine, il depuratore di acque reflue urbane Stagnoni il cui scarico si riversa nel Canale Melara.

L'ARPAL non è a conoscenza della presenza di altri significativi scarichi industriali o civili.

Partendo da monte, i parametri BOD_5 e COD mostrano livelli significativi, seppur inferiori a quelli riscontrati più a valle, anche in corrispondenza della stazione X02. Questa componente inquinante, di probabile origine industriale, potrebbe provenire dai depositi di ceneri dell'ENEL SPA.

Nel tratto a valle del punto di prelievo X02 il corpo idrico riceve un forte carico inquinante di origine civile. I valori di *Escherichia coli*, in questo tratto, si attestano su un valore medio di circa 60000 UFC/100 ml, su 5 prelievi effettuati.

Il punto X01 è ubicato circa 150 m a monte della confluenza con il Canale Melara, nel quale scarica il depuratore Stagnoni. Il Torrente Fossamastra presenta un deflusso superficiale consistente.

All'interno del bacino non sono presenti, come evidenziato nella Figura 8.15*Fig.* , centri abitati di rilievo.

Allo stato attuale delle conoscenze non è possibile valutare l'origine di questo inquinamento. Le informazioni ad oggi disponibili, tuttavia, sembrano escludere la possibilità di una risalita delle acque del torrente in corrispondenza della confluenza con il Canale Melara. Sarebbe opportuno, comunque, valutare con un eventuale supporto modellistico, il regime idrologico delle acque in questo tratto. A tal fine si renderà necessario rilevare anche i valori di portata sui due corpi idrici.

Un'altra fonte di inquinamento microbiologico in questo tratto è rappresentato dai reflui della discarica Valbosca. Anche in questo caso i risultati dei controlli effettuati dall'ARPAL sembrerebbero escludere la responsabilità di questa attività.

Nel tratto X1-X2, come già accennato in precedenza, sono stati rilevati, in un'occasione, valori molto elevati di conducibilità, di cloruri e di sodio. Questo prelievo è stato effettuato in un mese estivo. Tale inquinamento potrebbe provenire da eventuali perdite della condotta che trasporta l'acqua di raffreddamento dell'Enel al mare. Il corpo idrico raccoglie anche i reflui della discarica Valbosca. I valori di conducibilità rilevati durante i controlli dello scarico da parte dell'ARPAL, tuttavia, risultano significativamente inferiori a quelli misurati nel corpo idrico. Si ritiene più attendibile, pertanto, la prima ipotesi.

Fosso Pagliari

Nel complesso i punti di campionamento che presentano le maggiori criticità sono quelli localizzati a valle della discarica Saturnia e della ditta PbO (punti X06 e X07).

In corrispondenza della stazione X06, oltre a valori elevati di ammoniaca totale, di BOD_5, di COD, di fosforo totale, di nitriti, sono state rilevate concentrazioni elevatissime di solfati, di sodio e valori elevati di conducibilità. Queste analisi indicano un evidente inquinamento proveniente dalla discarica Saturnia, che raccoglie RSU e ceneri della centrale termoelettrica. Non è presente nessuna forma di impermeabilizzazione per i rifiuti solidi urbani.

Un altro punto critico è rappresentato dalla stazione X07, posizionata all'uscita della condotta interrata che passa sotto la ditta ex PbO.

Questa problematica, di particolare rilievo, è già stata introdotta nel cap. 3.3.3, punto 1 (Insediamento ex PbO) della presente relazione.

In questo punto, infatti, sono stati rilevati valori molto elevati di ammoniaca totale, di nitriti, di nitrati, di *Escherichia coli*, di fosforo totale, di BOD_5, di COD, di materiali in sospensione, ma soprattutto, di Pb.

Nella Tabella 8.8 sono messi in relazione i dati relativi alle piogge, ricavati dai verbali di campionamento, con le concentrazioni di Pb rilevate.

Tab. 8.8: *Relazione tra i valori di concentrazione di Pb e le piogge*

Data del prelievo	Pioggia	Valore di Pb (µg/l)
6 aprile 2004	Il giorno precedente pioggia leggera al mattino	121
21 luglio 2004	Tempo sereno	5
2 novembre 2004	Precipitazioni intense il giorno precedente	225
8 febbraio 2005	Precipitazioni deboli il giorno precedente	38
3 maggio 2005	Tempo nuvoloso-sereno	300

Come si deduce dalla lettura, le concentrazioni di Pb rilevate dipendono fortemente dalle precipitazioni. I valori più elevati di concentrazione sono stati riscontrati i giorni successivi alle piogge. In corrispondenza della stazione X09, localizzata a valle del sito Ex Ipodec ed a monte della ditta PbO, sono state riscontrate concentrazioni decisamente più basse di tali sostanze, tutte inferiori ai valori limite, eccezion fatta per il parametro nitrati.

Questi risultati fanno ragionevolmente dedurre che l'acqua riceva questo ingente apporto di Pb e delle altre sostanze attraversando l'area della ditta PbO che utilizza come materia prima piombo elettrolitico per produrre ossidi di Pb.

Allo stato attuale delle conoscenze la ditta PbO capta le acque di dilavamento dei piazzali e le riutilizza attraverso un sistema a circuito chiuso.

In presenza di precipitazioni, tuttavia, vengono rilevate concentrazioni molto elevate di Pb. Questo evento potrebbe essere dovuto ad un malfunzionamento del sistema a circuito chiuso che, in presenza di eventi piovosi, rilascia il Pb in ambiente.

Questa ipotesi è stata avvalorata dagli elementi ricavati in seguito ad un sopralluogo effettuato recentemente dal Dipartimento ARPAL della Spezia. Da tale sopralluogo è emerso che la vasca di prima raccolta delle acque di dilavamento, posta in alveo del canale Pagliari subito a monte della ditta, dalla quale le acque vengono poi pompate ai silos di stoccaggio per il riutilizzo nel ciclo produttivo, è munita di troppo pieno ed in caso di forti piogge è possibile uno sversamento nelle acque del torrente. A conferma dei risultati sopra citati, si segnala che un ulteriore campionamento di acqua superficiale eseguito il 25 ottobre 2005: dopo piogge intense ha evidenziato livelli di piombo dello stesso ordine di grandezza (147 µgr/l).

Oltre agli aspetti appena considerati, occorre segnalare la presenza diffusa in tutto il bacino di concentrazioni elevate di nitrati.

Questo problema desta particolare interesse se messo in relazione al corpo idrico finale: il Fosso Pagliari, infatti, sfocia all'interno del porto della Spezia.

La gravità dell'apporto di nutrienti deve essere valutata, in questo caso, in relazione alla fragilità dell'ecosistema marino ricevente.

Non è possibile, sulla base dei dati disponibili, valutare gli apporti di nitrati al mare perché il Fosso Pagliari, nel suo tratto finale, non è mai stato monitorato per mancanza d'acqua. In questo modo non è stato possibile nemmeno valutare la capacità depurativa del corpo idrico.

Se da un lato la mancanza d'acqua rappresenta un vantaggio, ostacolando i processi di rilascio continuo dei carichi inquinanti al mare, dall'altro fa sì che, in condizioni di piena, il processo risulti fortemente amplificato.

Rio Canalone

Questo corso d'acqua risente dell'influenza di due fonti di pressione antropica: la discarica Ruffino – Pitelli e l'abitato ubicato sulla sponda sinistra del corso d'acqua.

Per quanto riguarda il primo aspetto, il tratto a monte della Discarica Ruffino - Pitelli, non risente di un inquinamento significativo. Si segnala, tuttavia, un valore elevato di Pb riscontrato il 20 aprile 2005 e concentrazioni significative di nitrati.

Le stazioni X16 e X13, invece, risentono direttamente dell'influsso della discarica Ruffino - Pitelli. La stazione X14, risente dell'influsso del centro abitato, ubicato in sponda sinistra. La stazione X15 raccoglie le acque provenienti sia dalla discarica, sia dal centro abitato.

Il tratto immediatamente a valle della discarica è caratterizzato dalla presenza di concentrazioni molto elevate di ammoniaca totale, di BOD_5, di COD, di nitrati, di nitriti, di sodio, di magnesio, di solfati, di cloruri abbinate ad elevati valori di conducibilità.

L'inquinamento più consistente è rilevato, in generale, più a monte, in corrispondenza della stazione X16. Nella stazione X13 l'inquinamento risulta, seppur molto elevato, inferiore rispetto a quello della stazione X16.

Per quanto riguarda la seconda fonte di pressione del bacino, a valle dell'abitato ubicato in sponda sinistra, invece, è stato rilevato, in un'occasione, un inquinamento organico di tipo civile (*Escherichia coli,* fosforo totale, nitriti, ammoniaca totale etc.). In questa stazione è stato possibile eseguire due soli prelievi.

La stazione X15 risente sia dell'influsso delle acque inquinate provenienti dalla Discarica Ruffino - Pitelli, sia delle acque provenienti dall'abitato localizzato in sponda sinistra.

In questa stazione l'inquinamento rilevato, seppur maggiore dei valori soglia per quanto riguarda i nitrati, i nitriti, il BOD_5, il COD ed i valori di conducibilità, è significativamente inferiore rispetto alle stazioni X13 e X16. Questa diminuzione può essere dovuta ai fenomeni di diluizione e/o, in minima parte, alle capacità autodepurative del corso d'acqua (la stazione X15 a soli 150 m dalla stazione X13).

Per quanto riguarda l'inquinamento derivante dalla discarica, allontanandosi dalla fonte di pressione la qualità delle acque migliora sensibilmente, conservando traccia del

carico inquinante ricevuto fino alla stazione X15. Le concentrazioni, infatti, anche a causa degli effetti di diluizione, diminuiscono ma i rapporti tra le varie sostanze inquinanti si mantengono pressoché costanti. A conferma di ciò le correlazioni tra i parametri sono molto elevate.

Anche in questo bacino è presente un inquinamento diffuso da nitrati che si percepisce anche nel tratto più a valle. In corrispondenza della stazione X15, che dista circa 500 m dal mare, il valore medio dei nitrati è di circa 55 mg/l.

In termini di concentrazione, si osserva un significativo abbattimento del nutriente dalla stazione X13 alla stazione X15. Sarebbe opportuno valutare, tuttavia, se a questa diminuzione in termini di concentrazione corrisponda una diminuzione in termini di carico.

Questa determinazione non è possibile perché non si dispone di dati di portata. In termini generali, si può ragionevolmente presumere, tuttavia, che l'abbattimento rilevato sia solo apparente in quanto il corso d'acqua riceve lungo il suo percorso le acque di alcuni piccoli rii tra cui quello localizzato a valle dell'abitato e le sue acque vengono, quindi, diluite.

Inquinamento microbiologico

Un discorso a parte merita la valutazione dell'inquinamento microbiologico.

In tutti i casi sottoelencati è stata riscontrata, infatti, la presenza di salmonella.

***Tab.8.9**: Casi in cui è stata rilevata la presenza di salmonelle spp in 1000 ml*

Codice della stazione	Data del prelievo
X01	21-lug-04
X01	21-feb-05
X01	9-mag-05
X02	21-lug-04
X02	2-nov-04
X06	2-nov-04
X06	17-mag-05
X08	6-mag-04
X09	6-mag-04
X13	2-nov-04
X13	20-apr-05
X15	6-mag-04
X15	20-apr-05
X16	2-nov-04
X16	20-apr-05

Il genere Salmonella comprende microrganismi bastoncellari appartenenti alla famiglia delle Enterobatteriacee, gram negativi, aerobi e anaerobi facoltativi.

Le salmonelle possono provocare, nella maggior parte dei casi, qualora ingerite con cibi e acqua contaminati, gastroenteriti. In soggetti più deboli (bambini, anziani o immunodepressi) possono provocare sintomatologie più gravi.

Nell'area di Pitelli, come si evince dalla Tabella 8.9, è stata rintracciata in tutti i tre bacini monitorati (Fossamastra, Pagliari e Canalone).

La presenza di salmonelle nell'ambiente idrico è indice di una contaminazione fecale primaria (immissione diretta di scarichi fognari) o secondaria (ad esempio, dilavamento da suoli contaminati, come per esempio le discariche).

Le salmonelle, in condizioni ambientali favorevoli, possono sopravvivere per settimane in ambiente idrico e per mesi nel terreno.

In questo caso, diversamente dai nitrati, la gravità della presenza di questo agente patogeno nei corsi d'acqua deve essere valutata non tanto in relazione alla vulnerabilità

dell'ecosistema marino in termini di qualità ambientale, ma quale eventuale rischio sanitario nell'ambito dei processi di bioaccumulo lungo la catena alimentare.

Tenendo presente quanto già descritto circa l'inquadramento idrogeologico generale dell'area in esame (cap. 4.4), nel presente capitolo verranno individuati i principali sistemi di circolazione idrica sotterranea supportati dall'elaborazione dei dati idrogeologici, analitici e meteorologici.

8.4.1 Descrizione idrogeologica degli acquiferi

Schematicamente si possono individuare due tipi di circolazione idrica sotterranea che genericamente saranno chiamati acquiferi: una in roccia e una più superficiale in sedimenti sciolti.

La localizzazione della/e falda/e presenti in corpi sedimentari è riportata alla Figura 8.52, dove è anche riportata l'ubicazione dei piezometri.

Si sottolinea che nel prosieguo del capitolo si farà riferimento semplicemente a "acquifero superficiale" e a "acquifero profondo" o "acquifero in roccia" per identificare le due diverse circolazioni.

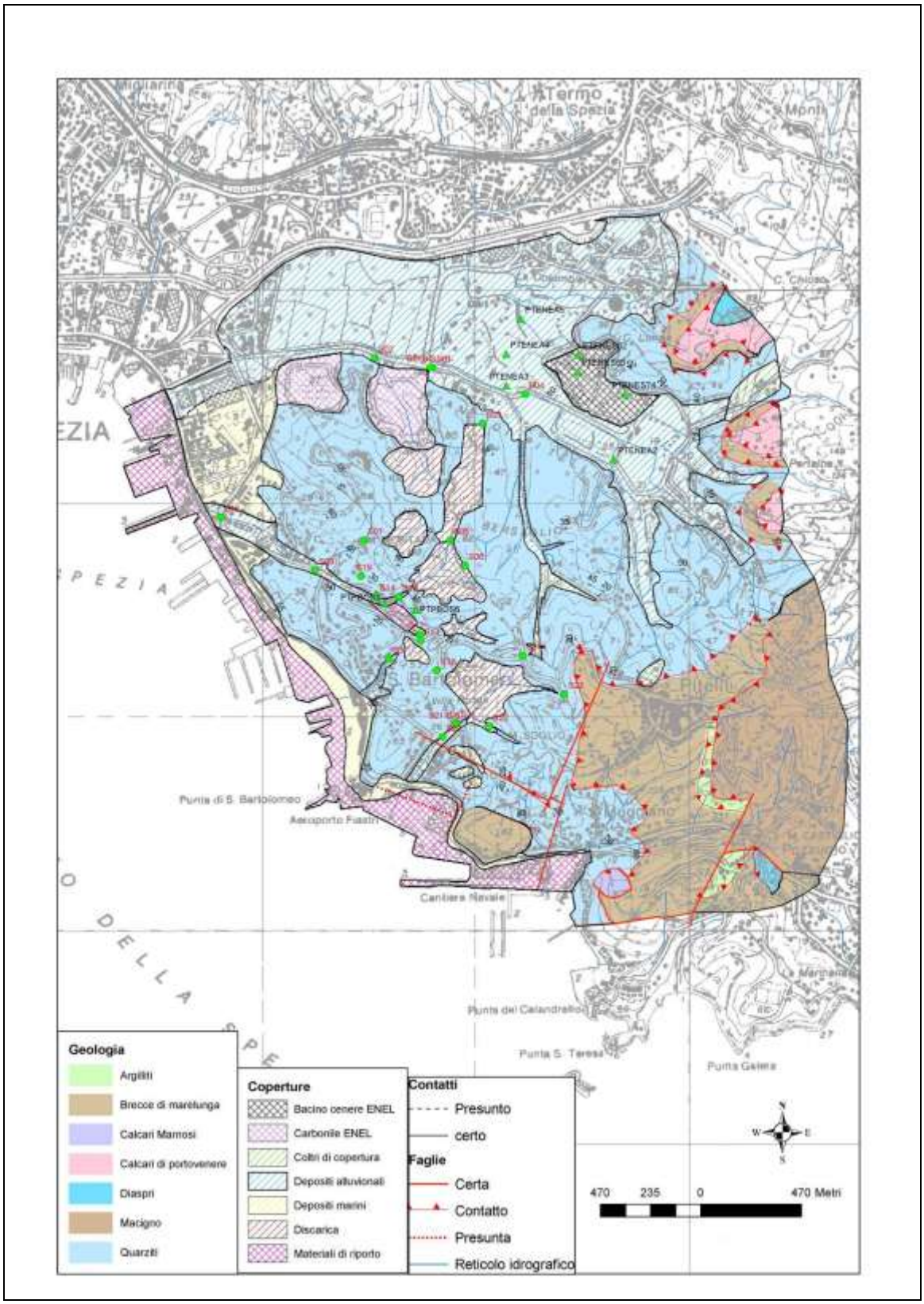


Figura 8.52: *Carta geologica con riferimenti geografici*

Circolazione nelle quarziti

La circolazione in roccia avviene nelle formazione delle Quarziti e Filladi (cfr. cap. 4.3), affioranti in maniera preponderante nell'area di indagine. Dal punto di vista idrogeologico la circolazione idrica è assicurata dall'avanzato e pervasivo stato di tettonizzazione determinato dalla sovraimposizione di almeno due eventi plicativi. Tuttavia in molti affioramenti sono visibili sia "strati litoidi" non alterati che livelli di filladi e metasiltiti piegati in modo duttile che possono avere comportamento impermeabile.

La presenza sporadica e la discontinuità spaziale di questi acquiclude risulta molto importante dal punto di vista della circolazione e dell'interpretazione dei dati analitici derivanti dai monitoraggi. Infatti, se a scala regionale si può fare riferimento a un comportamento isotropo, localmente si possono instaurare condizioni peculiari ed indipendenti.

Anche le diverse risposte della falda alle precipitazioni meteoriche sono sicuramente da ricondurre alla presenza di "livelli" a diversa permeabilità che influenzano la ricarica attraverso la percolazione verticale delle acque; questi localmente permettono anche l'esistenza di porzioni di acquifero contraddistinte da acque in pressione.

In Figura 8.53 è stato riportato, unitamente alle precipitazioni, l'andamento nel tempo (ottobre 2004 – ottobre 2005) dei livelli piezometrici, riferiti al livello medio marino, misurati nei piezometri che ricevono contributi unicamente dalla falda in roccia.

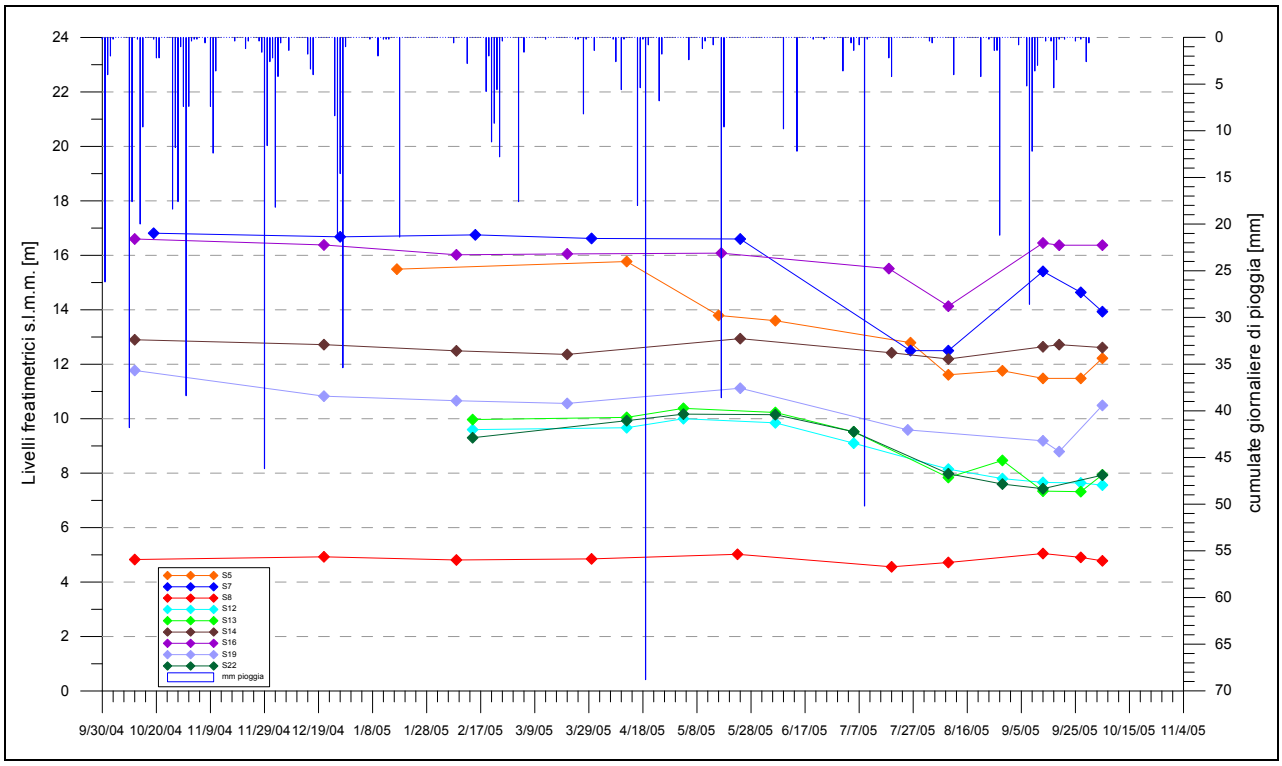


Figura 8.53: *Andamento del tempo del livello piezometrico misurato nei pozzi dell'acquifero in roccia.*

Dall'esame della figura sopra riportata, è visibile come coppie o gruppi di piezometri abbiano andamento leggermente discordante tra loro, soprattutto durante il periodo di monitoraggio con maggiore frequenza di controlli. Tale comportamento è imputabile, come detto, a differenze locali esistenti nel sistema acquifero-ricarica. Si noti a tal proposito la Figura 8.54, dove sono stati isolati i pozzi ad andamento simile.

Di seguito si riportano le caratteristiche peculiari di ciascun gruppo di pozzi:

- S12, S13, S16 e S22: Piezometri che hanno le fenestrature nelle quarziti sature e che presentano, durante tutto il periodo di monitoraggio, un importante battente d'acqua sovrastante le stesse; risentono in modo meno marcato di eventi piovosi isolati, assumendo andamenti stagionali.
- S07 e S19: Piezometri posizionati in zone di versante con le fenestrature posizionate nella zona di oscillazione del livello di falda, risentendo in modo marcato e quasi immediato delle piogge e/o dei periodi di secca.
- S05: Piezometro profondo ubicato in zona altimetricamente elevata con le fenestrature posizionate nella zona di oscillazione del livello di falda, non risente delle acque di percolazione verticale a causa della distanza delle fenestrature dalla

superficie. L'andamento nel tempo del livello piezometrico sembra approssimare un trend stagionale.

– S08 e S14: Pozzi posizionati in prossimità del rio Pagliari, possono risentire delle acque che temporaneamente permeano le alluvioni sovrastanti le quarziti, infatti l'andamento nel tempo dei livelli piezometrici sembra approssimare quelli registrati nei piezometri terebrati interamente nelle alluvioni.

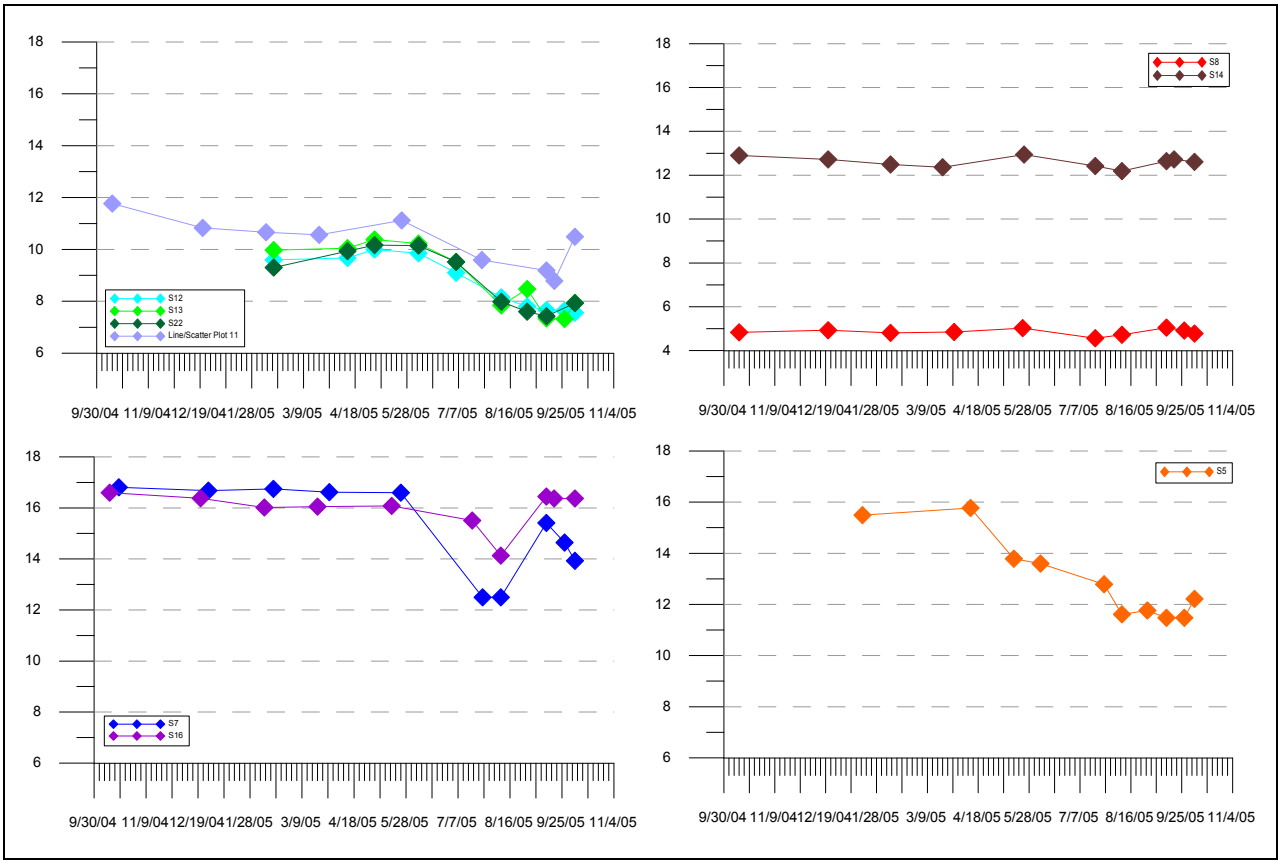


Figura 8.54: *Piezometri ad andamento temporale confrontabile.*

Nonostante le differenze rilevate si è deciso di estrapolare la superficie piezometrica, tuttavia ciò è stato eseguito solo dopo aver attentamente verificato che le fenestrature di questi piezometri sono posizionate in corrispondenza delle quarziti e che durante le terebrazioni non vi era presenza di zone sature al di sopra delle fenestrature stesse. La rappresentazione ottenuta attraverso il kriging lineare è riferita alle misure effettuate da ARPAL il giorno 5 ottobre 2005. Si precisa che nell'elaborazione è stato inserito come valore noto anche il livello piezometrico rilevato il 14 ottobre nel piezometro,

relativo al piano di caratterizzazione del Porto Lotti ed identificato in carta con il codice “porto”. Tale soluzione ha permesso di estrapolare la conoscenza del livello piezometrico ad una porzione più ampia di territorio, arrivando a interpretazioni che raggiungono la linea di costa.

La carta delle isopieze evidenzia un massimo abbastanza pronunciato in corrispondenza dei piezometri S07 e S16, tale alto potrebbe essere determinato o da acque in pressione o da eventi piovosi che hanno determinato accumuli temporanei di acque nelle coltri sovrastanti le quarziti in corrispondenza di zone a minor permeabilità.

Nella zona indagata Il flusso medio delle acque sotterranee circolanti nelle quarziti ha direzione circa NE-SW verso mare. Tale flusso medio, al di là di variazioni puntuali dei livelli piezometrici imputabili alle medesime motivazioni sopra riportate, rimane pressoché costante durante l’intero periodo di osservazione (ottobre 2004 – ottobre 2005).

Ciò trova conferma dall’esame di Figura 8.53, dove le linee, ognuna rappresentante l’andamento nel tempo delle piezometrie di ogni piezometro considerato, mantengono sull’intero periodo le reciproche posizioni, senza mai incrociarsi; solo le misure del 26.07.2005 e del 09.08.2005 (periodo di secca) misurate nel piezometro S07 (linea blu) e l’andamento peculiare registrato in S05 (linea arancione) determinano sovrapposizioni fra le diverse linee, non influenzando tuttavia l’andamento generale della falda.

Visto il numero ridotto di punti noti (valori piezometrici dei singoli piezometri) e le molteplici variabili idrogeologiche a scala locale, non si è ritenuto opportuno estendere le estrapolazioni ottenute attraverso algoritmi interpolanti anche alle aree esterne ai punti di misura utilizzati. Pertanto il flusso medio delle acque sotterranee è riferito unicamente ad una porzione dell’intera area da caratterizzare (Figura 8.55).

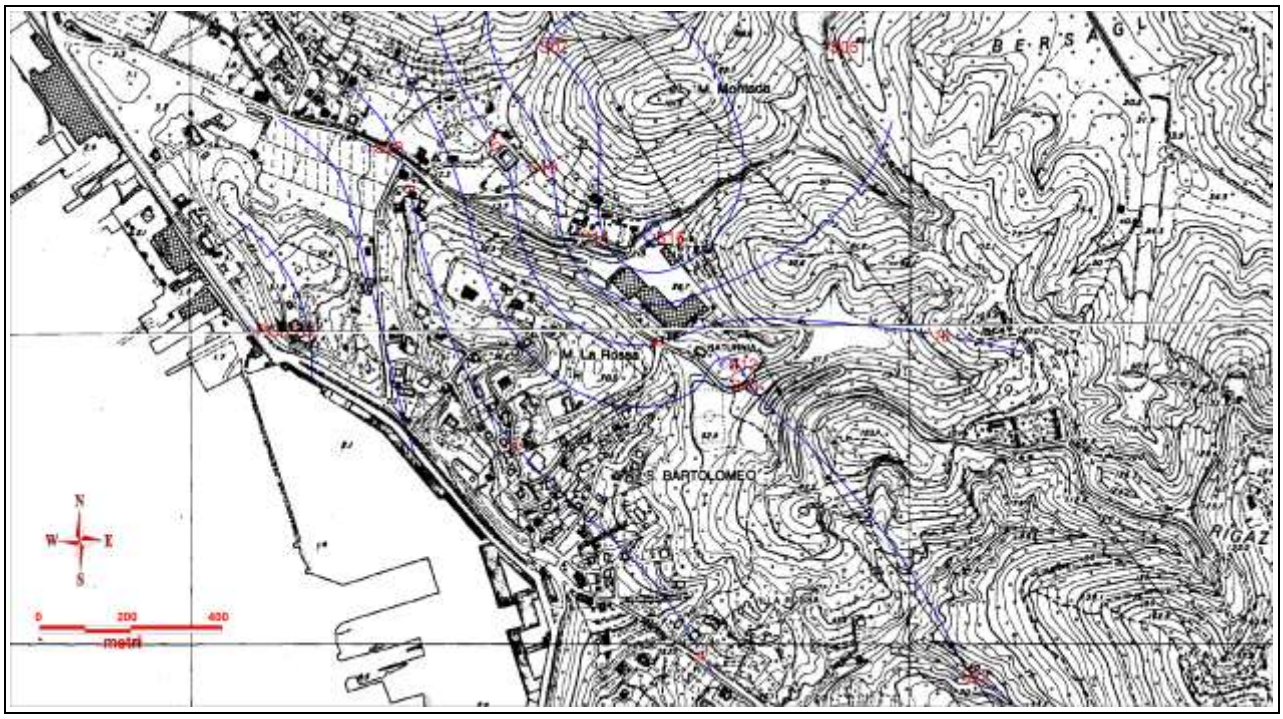


Figura 8.55: *Superficie piezometrica dell'acquifero in roccia.*

Circolazione nei sedimenti alluvionali recenti

Nell'area di indagine esistono diversi corpi di materiale sciolto di varie origini e tipologie che possono essere considerati come ipotizzabili "serbatoi" di acque sotterranee superficiali. Di seguito si riporta una schematizzazione geografica e tipologica degli accumuli principali esistenti nell'Area Pitelli, che sono così localizzati (fare riferimento alla Figura 8.52 per l'ubicazione e al cap. 8.2.2 per una dettagliata descrizione delle stratigrafie):

1. Nella parte settentrionale dell'area di indagine in corrispondenza della piana alluvionale del rio Fossamastra che si estende anche lungo la parte terminale dei sui maggiori tributari. In questa zona si trovano vaste aree rimodellate dove sono talvolta presenti abbondanti materiali di riporto a granulometria variabile (es zone carbonili ENEL). I depositi naturali sono caratterizzati da un'alternanza di materiale grossolano con livelli a granulometria fine, contraddistinti da discontinuità laterali. Il prisma alluvionale ha uno spessore massimo di circa 40 metri. Dall'elaborazione della nella sezione E-F (Allegati 8.3 stratigrafie e 8.4 sezioni stratigrafiche), si può notare uno strato continuo a comportamento impermeabile-semi permeabile (limi e argille) che localmente potrebbe separare l'acquifero in due falde distinte. Tale evenienza è confermata sia dalle stratigrafie eseguite durante la terebrazione dei piezometri S01 e S01bis sia dalla valutazione e dal confronto dei dati analitici relativi alle acque sotterranee campionate nei due punti.

2. In una stretta fascia lungo il rio Pagliari che si allarga verso la linea di costa. I sedimenti alluvionali sono costretti dai ripidi versanti dei rilievi vallivi, la loro potenza non raggiunge i 10 metri, se non spostandosi verso la linea di costa, dove i sedimenti continentali sono interdigitati con i depositi marini raggiungendo spessori notevolmente maggiori (vedere sezione A-B).
   La granulometria dei sedimenti fluviali è estremamente eterogenea e non si ipotizzano corpi lenticolari di apprezzabile estensione.

3. Nella zona parallela alla linea di costa compresa tra le foci dei due rii sopra citati. Per quest'area, in assenza di indagini dirette, si ipotizzano interdigitazioni (eteropia di facies) tra depositi marini, marino lacustri e continentali. La sequenza tipo potrebbe essere quella riportata nella stratigrafia del piezometro S15.

4. Nelle coltri eluvio-colluviali variamente distribuite sul territorio. Queste aree dal punto di vista idrogeologico non hanno rilevante importanza, rappresentano zone a prevalente percolazione verticale e talvolta possono essere sede di temporanei "accumuli" d'acqua sotterranea. Infatti i depositi eluvio-colluviali possono raggiungere anche potenze importanti ai piedi di versanti.

5. Lungo le parti terminali dei rii minori, i ridottissimi volumi di materiale sedimentato non sono serbatoi rilevanti e svolgono il ruolo di canali di raccolta temporanei di acque piovane superficiali.

Si fa notare inoltre che durante l'esecuzione di tutti i sondaggi (giugno-settembre 2004), eccezione fatta per quelli ubicati sui depositi del rio Fossamastra, i sedimenti di risulta (cuttings) sono apparsi asciutti o parzialmente umidi, facendo quindi presupporre l'esistenza di zone insature con una circolazione idrica sotterranea per lo più verticale o al più di falde temporanee relazionabili al regime pluviometrico locale.

Alla luce di quanto descritto l'acquifero superficiale, così come definito ad inizio capitolo, sarà identificato unicamente con il prisma alluvionale del rio Fossamastra, benché questo risulti poco produttivo e con sistemi di ricarica limitati.

La densità di copertura dei dati freatimetrici presenti nell'unico acquifero superficiale individuato non permette l'elaborazione di carte isofreatiche. Tuttavia, dall'analisi di figura 8.56, si nota che i livelli del battente d'acqua, registrati sull'intero periodo di monitoraggio in ciascuno dei piezometri S04, S02 e S01 hanno oscillazioni inferiori al metro e si attestano su valori medi rispettivamente di circa 1.8, 3.5 e 7 metri sul l.m.m.. Pertanto, come era facilmente ipotizzabile, si identifica un deflusso delle acque sotterranee verso mare circa parallelamente al rio Fossamastra.

Anche il basso valor medio della freatimetria misurata nel punto S15 (circa 1 metro sul l.m.m.), ubicato nella parte terminale delle alluvioni del rio Pagliari, indica un flusso

diretto a mare con direzione circa parallela al corso del rio stesso di eventuali falde temporanee circolanti nelle alluvioni.

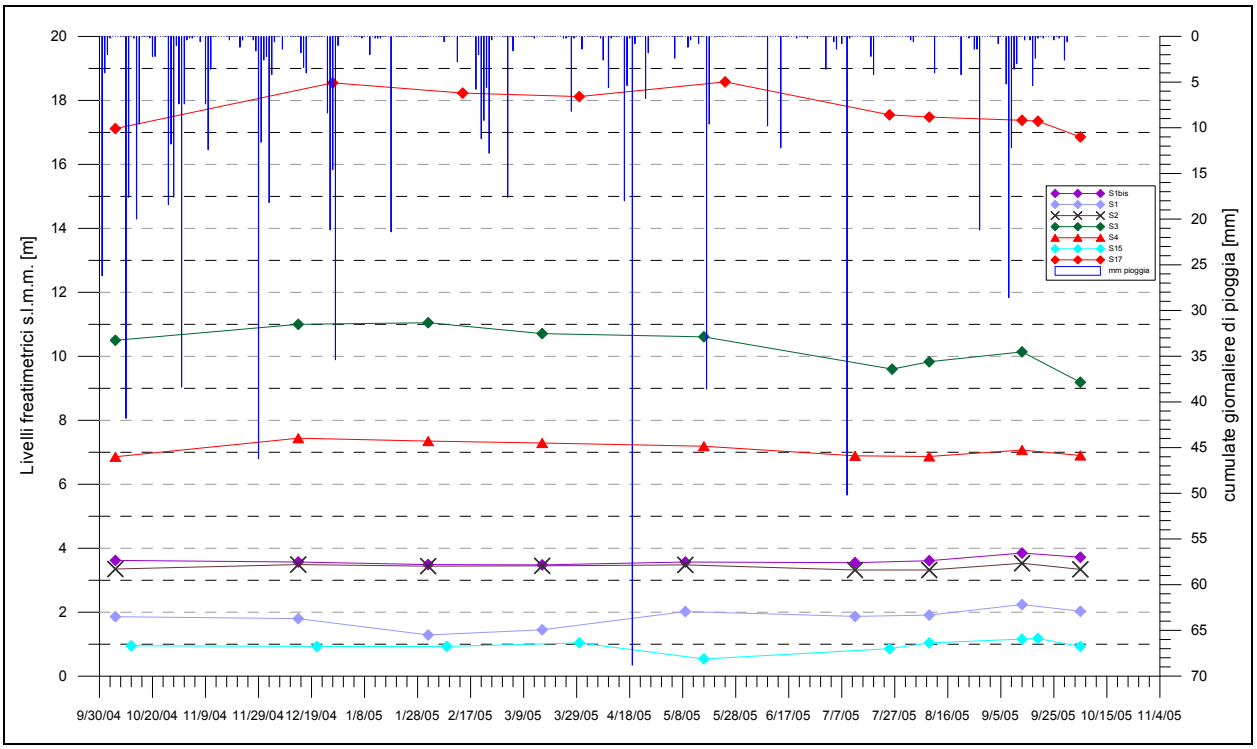


Figura 8.56: *Andamento nel tempo del livello piezometrico misurato nei pozzi dell'acquifero in sedimenti sciolti.*

In ultima analisi si sottolinea che le due tipologie di circolazione idrica sotterranea, a causa delle caratteristiche idrogeologiche dei corpi reservoir, non sono del tutto indipendenti. Da una parte le acque profonde, talvolta salienti con marcate peculiarità idrotermali, circolanti nelle quarziti, possono localmente permeare le sovrastanti alluvioni recenti, fino a raggiungere in alcuni casi anche la superficie topografica. Dall'altra, data la confrontabilità delle permeabilità dei due acquiferi, le acque presenti nei prismi alluvionali e/o nelle coperture eluvio-colluviali (stratigraficamente sovrastanti) raggiungono le acque profonde circolanti nelle quarziti, le quali a tutti gli effetti si comportano come un "contenitore" dove possono essere raccolte sia le acque circolanti nei prismi alluvionali sia quelle di percolazione attraversanti le coperture eluvio-colluviali.

A dimostrazione di questa ipotesi si fa notare che i sedimenti sciolti, esclusi quelli del rio Fossamastra, attraversati al momento della terebrazione dei sondaggi sono apparsi asciutti o parzialmente umidi, sicuramente non saturi e produttivi.

8.4.2 La geochimica delle acque sotterranee ed interpretazione dei dati analitici

Durante il percorso sotterraneo, attraverso l'interazione acqua-roccia[2] (dissoluzione e precipitazione congruente e/o incongruente di fasi solide), le acque tendono verso un equilibrio termodinamico (principio della minimizzazione dell'energia libera di Gibbs). Tale evoluzione conferisce alle acque sotterranee una determinata composizione chimica. I diversi chimismi individuano distinte tipologie di acque che possono essere identificate attraverso opportuni diagrammi e grafici. Si sottolinea che durante l'evoluzione delle acque sotterranee giocano un ruolo estremamente importante anche gli scambi con fasi gassose, la mediazione batterica, variazioni di temperatura e pressione, effetti di miscelamento e condizioni di sistema "chiuso" o "aperto".

A spiegazione dell'elaborazioni che seguiranno si riporta che, partendo dal presupposto che le caratteristiche composizionali di ogni acqua sotterranea sono dipendenti dall'ambiente di provenienza e dal "cammino" effettuato, gruppi di campioni che occupano uno stesso settore di un determinato grafico possono aver subito la stessa evoluzione.

Inoltre allineamenti più o meno marcati di campioni possono individuare trend evolutivi determinati per esempio o da effetti di miscelamento di acque a diverse composizioni o variazioni temporali (es trend stagionali) di una stessa acqua.

Alla luce di ciò si sono pertanto elaborati differenti diagrammi classificativi ed interpretativi, per arrivare ad una prima caratterizzazione geochimica degli acquiferi considerati ed eventualmente interpretare effetti di alterazioni antropiche.

Diagrammi di Langelier-Ludwig

Il diagramma quadrato di Langelier-Ludwig (LL), equivalente al più popolare Piper a forma di rombo, è di immediata interpretazione ed è suddiviso in quattro porzioni corrispondenti ad altrettante tipologie di acque, variabili a seconda degli accoppiamenti scelti di anioni o cationi (vedi ad esempio Figura 8.57). Permette di superare il limite dei

[2] Roccia è da intendersi in senso lato poiché le acque possono incontrare anche terreni sciolti, sostanze di origine antropiche, sostanze organiche, ecc.

diagrammi triangolari, che hanno lo svantaggio di discriminare le tipologie di acque attraverso o i soli cationi o i soli anioni separatamente.

Dalla posizione di un campione all'interno dei diagrammi LL si può immediatamente vedere in quali percentuali siano presenti gli ioni o gruppi di ioni principali di un campione d'acqua e quindi discriminare a quale tipo di acque appartenga tra quelle previste dalla costruzione del diagramma stesso.

La posizione di un campione nel grafico è ottenuta calcolando innanzitutto la somma dei cationi e degli anioni principali (Σ_{cat} e Σ_{an}) mediante le equazioni seguenti:

$$\Sigma_{cat} = e_{Ca} + e_{Mg} + e_{Na} + e_K$$

$$\Sigma_{an} = e_{Cl} + e_{SO4} + e_{HCO3}$$

dove e_i rappresenta la concentrazione della specie i-esima espressa in eq/l.

Poi le percentuali di ciascun catione o anione, per esempio sodio e cloro,

sono calcolate in base a:

$$\% Na = 50\, e_{Na} / \Sigma_{cat}$$

$$\% Cl = 50\, e_{Cl} / \Sigma_{an}$$

Nel presente lavoro è stato deciso di presentare due diagrammi distinti, visibili nelle Figure 8.57 e 8.58, rispettivamente riferiti ai campioni provenienti dall'acquifero in quarziti e quello in alluvioni. In entrambi i casi, relativamente ai cationi, si sono confrontate le concentrazioni di %Ca + %Mg rispetto a %Na + %K, mentre per gli anioni si è contrapposta la somma %Cl + %SO_4 rispetto alla %HCO_3. La concentrazione degli ioni bicarbonato è stata calcolata imponendo il bilancio di carica secondo l'equazione:

$$\Sigma_{cat} = \Sigma_{an} \quad => \quad e_{Ca} + e_{Mg} + e_{Na} + e_K = e_{Cl} + e_{SO4} + e_{HCO3} + e_{NO3}$$

$$e_{HCO3} = e_{Ca} + e_{Mg} + e_{Na} + e_K - e_{Cl} - e_{SO4} - e_{NO3}$$

Per tale motivo, visto che la concentrazione di HCO_3 è stata calcolata imponendo Σ_{cat}-Σ_{an} = 0 e il bilancio di carica è usualmente considerato accettabile con percentuali di sbilanciamento comprese fra ± 10%, il posizionamento orizzontale di alcuni campioni potrebbe essere leggermente falsato. Tale affermazione nasce dal fatto che, se la somma delle concentrazioni misurate dei cationi si scostasse da quella reale, si ritengono significative le considerazioni desunte dall'analisi dei dati per le quali si è considerato il parametro HCO_3.

Diagrammi di correlazione Cl vs Na e Cl vs Na

La zona di indagine è particolarmente esposta all'aerosol marino poiché si sviluppa entro poche centinaia di metri dalla linea di costa.

Microscopici sali vengono immessi in atmosfera dall'azione combinata del moto ondoso e del vento; queste particelle divengono i nuclei di condensazione delle gocce di pioggia che riflettono pertanto il chimismo delle acque marine. Anche la composizione delle acque sotterranee, soprattutto quelle relative a circuiti superficiali o di infiltrazione diretta in falda, risente di questa particolare situazione comune a tutte le zone costiere (a meno di fenomeni di miscelazione di acque a chimismi differenti, i rapporti tra le specie chimiche presenti rimangono costanti anche in condizioni di diluizione infinita o di concentrazione per evaporazione).

Per questo motivo sono stati costruiti due grafici con i valori delle concentrazioni di Cl^- sempre in ascisse e di Na^+ e SO_4^{2-} alternativamente in ordinate, sui quali è rappresentata la retta che esprime il rapporto esistente tra le variabili considerate nelle acque di mare nel range di concentrazioni osservato.

Dal posizionamento dei campioni rispetto alle rette si vedrà se il chimismo delle acque è influenzato o meno dagli aerosol marini e da eventuali intrusioni di acque marine.

Si ricorda che la disponibilità di Na^+ nelle fasi solide, con le quali le acque sotterranee sono a contatto, è estremamente maggiore della disponibilità di Cl^-, pertanto è lecito aspettarsi punti posizionati nella parte di grafico superiore alla retta di diluizione infinita dell'acqua di mare.

Inoltre nei grafici sono stati plottati anche campioni di percolati e di acque in zone occupate da attività produttive, pertanto si potranno ipotizzare, a meno di precipitazioni di

fasi sodiche, miscelamenti con acque di derivazione antropica ricche in uno degli elementi considerati (per esempio percolati di discariche di rifiuti solidi urbani).

8.4.2.1 Classificazione geochimica ed elaborazione dei dati dell'acquifero profondo

Si premette che in questo paragrafo non saranno presi in considerazione gli ioni Mn^{2+} e NH^{4+}, unici parametri per i quali sono state registrate concentrazioni superiori ai limiti normativi vigenti, significative sia per valore che per numero di campioni. Questa problematica verrà affrontata separatamente nel paragrafo successivo.

La formazione delle Quarziti e Filladi (cfr. cap. 4.3) è stata interpretata come un "serbatoio" nel quale sono contenute acque di circolazione profonda provenienti dalle aree esterne all'Area Pitelli, acque piovane di percolazione e acque di falde superficiali (temporanee e permanenti). I campioni di acqua provenienti da questo acquifero sono a tutti gli effetti una miscela di acque a diverso chimismo, pertanto l'elaborazione dei dati analitici, considerando anche possibili alterazioni antropiche, risulterebbe assai difficoltosa, soprattutto nel quantificare i vari contributi dei componenti miscelati. Tuttavia valutando i diversi sistemi di ricarica in senso quantitativo ed ipotizzando che quello relativo alla circolazione profonda sia in larga misura preponderante rispetto agli altri, si possono riportare le seguenti valutazioni:

1. Essendo la zona di indagine interamente compresa in una più vasta area interessata da importanti circolazioni termali, la composizione e il grado di salinità delle acque, almeno relativamente agli ioni maggiori[3], hanno caratteristiche geochimiche riconducibili a quelle caratteristiche di un "bacino termale";
2. Le acque piovane di percolazione o quelle provenienti da "accumuli temporanei" in coltri, essendo quantitativamente irrilevanti, non sono in grado di alterare sensibilmente la qualità delle acque sotterranee profonde se non puntualmente

[3] Ca, Mg, Na, K, Cl, SO_4 e NO_3

nello spazio e nel tempo. Si consideri inoltre che le acque profonde in esame possono raggiungere un grado di salinità medio-alto, che rende ancor meno visibili eventuali effetti di miscelazione,

3. Variazioni temporali apprezzabili possono verificarsi localmente allorquando o la falda profonda permea i sovrastanti sedimenti incoerenti o le acque di percolazione, solitamente poco evolute e relativamente povere di elementi in fase acquosa, risentano di forti sovraimposizioni antropiche. Più facilmente le acque immature di percolazione potrebbero diluire quelle profonde.

   Le valutazioni riportate ai punti precedenti, escludendo nette modificazioni antropiche per le quali non sarebbe comunque possibile individuarne l'origine, sono del tutto riscontrabili dall'analisi delle figure 8.57, 8.59 e figura 8.60.[4]

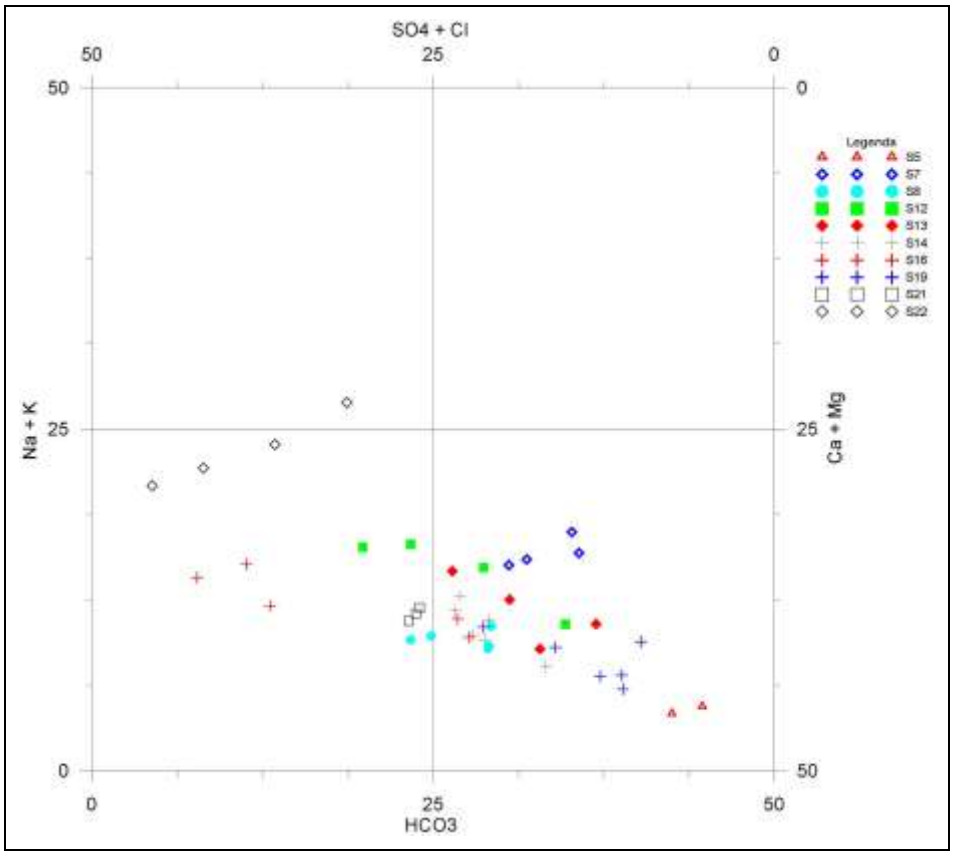


Figura 8.57: *Diagramma LL dei campioni relativi all'acquifero profondo.*

[4] Da "Le acque termo-minerali del golfo della Spezia" G. Brozzo, Luna Editore 1998.

Nel diagramma LL (Fig. 8.57), dove ad ogni simbolo corrispondono campioni di uno stesso piezometro, si può notare come le acque passino da una composizione bicarbonato calcio-magnesiaca, acque di circuiti più superficiali, verso composizioni solfato-cloruro dominanti a carattere più spiccatamente termale. Tale trend risulta evidente anche in figura 8.60 (grafico a) dove sono stati plottati, relativamente ad uno studio geochimico sul bacino idrotermale del golfo della Spezia, campioni di acque termo-minerali provenienti da zone esterne all'Area Pitelli, plausibilmente non influenzate dalle attività antropiche qui insediate. Si rimanda a tale lavoro per una trattazione geochimica approfondita.

Anche i due diagrammi di salinità (figura 8.59 e 8.60b - grafico di dettaglio in scala lineare) mostrano forti analogie avvalorando l'ipotesi che il chimismo delle acque sotterranee dell'acquifero profondo è principalmente controllato dalle circolazioni termali. A tal proposito si considerano di origine naturale i valori di solfati superiori al valore limite del DM 471/99, riportati in Tabella 8.10.

Tabella 8.10:

Codice punto	Data	SO4 [mg/l]
S08	08-feb-05	398.5
S16	12-ott-04	282.7
S16	21-dic-04	261.2
S16	21-mar-05	266.3
S16	17-mag-05	311.3
S22	12-apr-05	255.6
S22	05-lug-05	258.4
Valore limite [□g/l]		250

Da notare infine le variazioni temporali del chimismo (allineamenti di uno stesso simbolo in Figura 8.57) registrate in uno stesso piezometro, giustificate da quanto descritto ai punti 1) e 2).

Infine in tabella 8.11 sono riportati i superamenti dei limiti normativi relativi ai parametri presenti in traccia. Tale evenienza, sulla base delle indagini svolte, non rappresenta una criticità delle acque sotterranee. Infatti gli esuberi dei campioni di S05, S07 e S13 sono di poco superiori al limite (1 mg/l per S05 e S13) ed occasionali durante l'intero periodo di monitoraggio. Anche la problematica relativa alla presenza di nichel, se così può essere definita, registrata in S22 mostra valori di poco superiori al valore soglia.

Tabella 8.11:

Codice punto	Data	Ni [□g/l]	Pb [□g/l]
S05	07-giu-05		11
S07	15-feb-05		45
S13	12-apr-05	21	
S22	03-mag-05	24	
S22	07-giu-05	24	
S22	05-lug-05	32	
Valori limite [□g/l]		20	10

8.4.2.2 Classificazione geochimica ed elaborazione dei dati dell'acquifero superficiale

Le acque dell'acquifero superficiale esistente nelle alluvioni del Fossamastra ed in generale le acque immagazzinate nelle coltri di qualsiasi origine esistenti nell'area di indagine sono inevitabilmente più vulnerabili. Si riportano di seguito, conseguentemente a quanto esposto per l'acquifero profondo, alcune semplici considerazioni utili alla comprensione dell'interpretazione dei dati:

1. Gli accumuli di acque sotterranee, permanenti o temporanei, in depositi incoerenti possono facilmente risentire di eventuali effetti di contaminazione derivante sia da immissioni artificiali in falda che da percolazioni di acque di piogge e ruscellamento, preventivamente arricchite in sostanze disciolte durante il loro cammino verticale;
2. Qualora la falda profonda saturi i sovrastanti sedimenti incoerenti le acque sotterranee più superficiali, solitamente poco evolute e relativamente povere di elementi in fase acquosa, a meno di marcate sovraimposizioni antropiche, potrebbero avvicinare o rispecchiare i chimismi delle acque circolanti nelle quarziti.

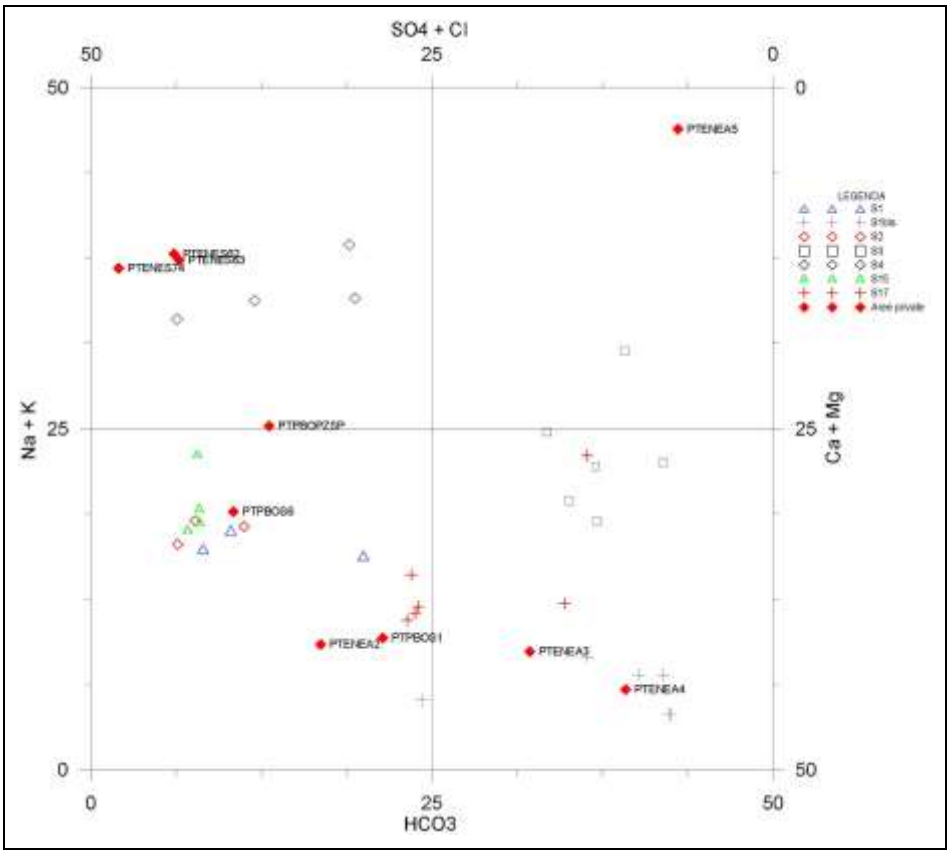


Figura 8.58: *Diagramma LL dei campioni relativi agli acquiferi superficiali*

Nel diagramma LL di Figura 8.58 sono stati plottati anche i pochi campioni dei punti monitorati per le aree private (rombi rossi) per i quali era stato adottato un profilo analitico che lo permettesse. Si è adottata la stessa scelta anche per il diagramma di salinità riportato in Figura 8.59, e per i due grafici di correlazione delle Figure 8.61 e 8.62, rispettivamente Cl vs Na e Cl vs SO_4. In quest'ultimo grafico è stato possibile inserire anche alcuni punti rappresentanti i campioni di percolati di alcune discariche presenti nell'area di indagine.

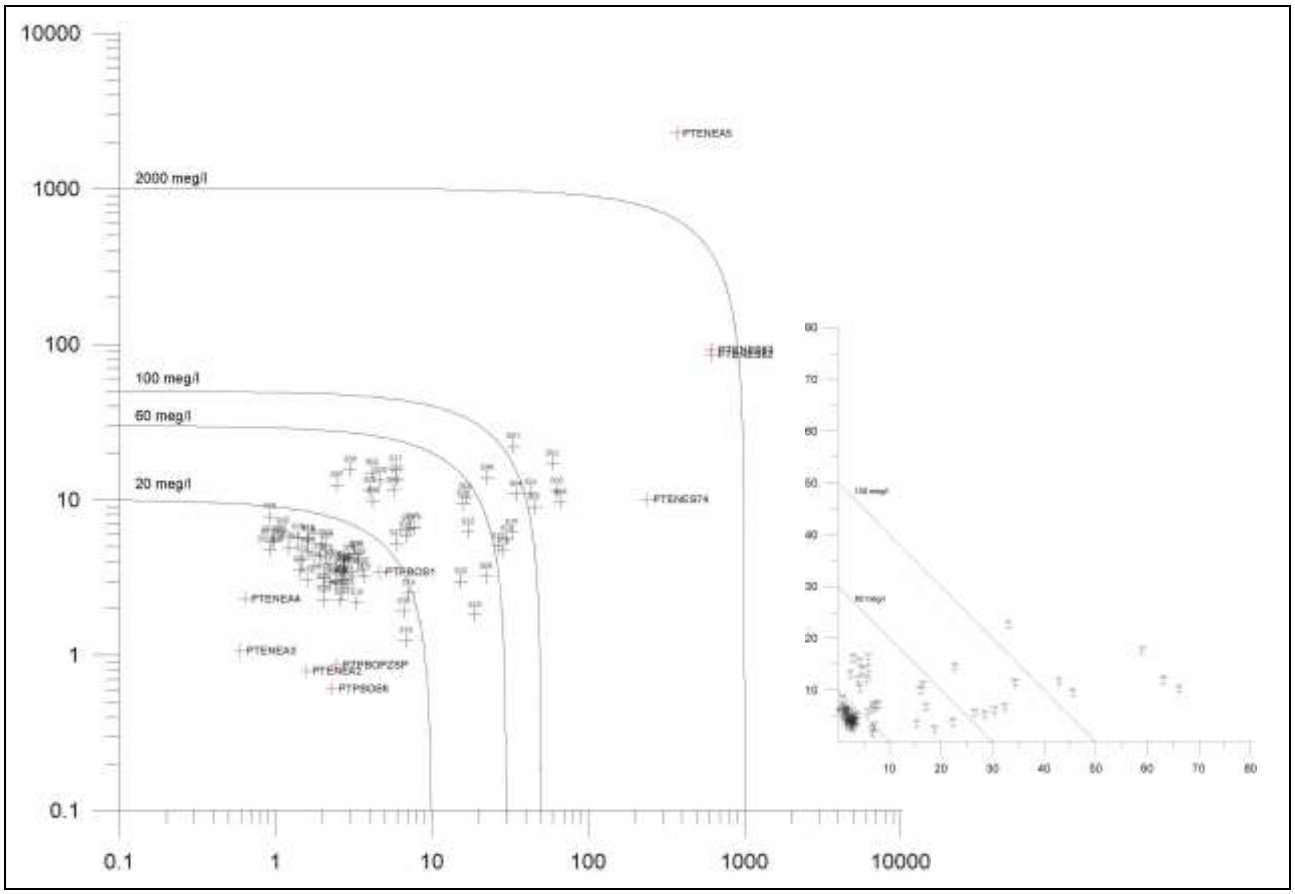


Figura 8.59: *Diagramma di salinità - I tratti continui rappresentano linee sulle quali si posizionano campioni ad ugual salinità totale. Le croci nere rappresentano i campioni dei piezometri aree pubbliche monitorati da ARPAL e le croci rosse quelli delle aree private.*

Questo permetterà di ipotizzare influenze di origine antropica sulle acque circolanti nelle coltri.

Dall'analisi di Figura 8.58 si noti come i punti occupino tutti i campi composizionali previsti dal diagramma stesso. Le acque dei campioni dei piezometri aree pubbliche tendenzialmente occupano la stessa posizione di quelli riportati in Figura 8.57 (acque profonde da composizione bicarbonato calcio-magnesiaca a composizioni solfato-cloruro dominanti). Tuttavia alcuni punti, soprattutto S03 e S04, sono spostati su composizioni cationiche più spiccatamente sodico-potassiche.

A giudicare dal posizionamento dei campioni PTENE62, PTENE63, PTENE74 e PTENEA5, verso i due vertici solfato-cloruro dominanti, sembrerebbe che le acque campionate in S03 e S04 risentano di possibili miscelamenti con acque a tale composizione anionica.

L'analisi del diagramma di Figura 8.59 (grafico in scala logaritmica) evidenzia che le acque sopra citate, campionate nelle aree private, hanno un grado di salinità superiore di oltre un ordine di grandezza rispetto a quelle campionate nelle aree pubbliche. Pertanto esse sarebbero in grado di influenzare qualitativamente il chimismo delle acque sotterranee dell'acquifero superficiale del Fossamastra.

Si noti infatti, sempre in Figura 8.59, che i punti che mostrano salinità medio alta rispetto alla maggioranza dei casi sono proprio quelli campionati in corrispondenza dei circuiti sotterranei più superficiali; a supporto di questa evidenza si tenga in considerazione quanto spiegato al precedente punto 1).

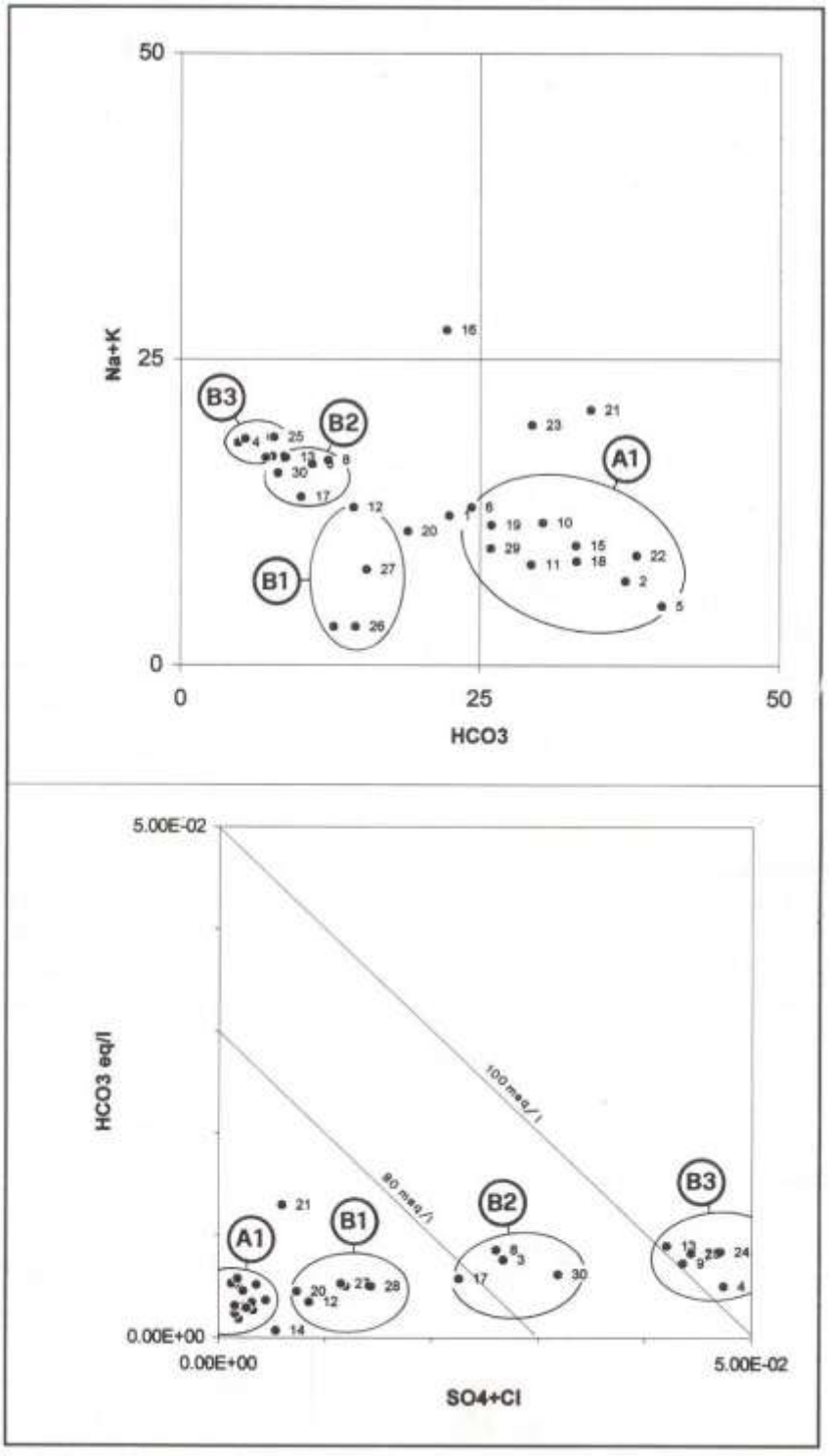


Figura 8.60: *Diagramma LL e grafico della salinità da "Le acque termo-minerali del golfo della Spezia" G. Brozzo, Luna Editore 1998.*

Per poter collegare i fenomeni sopra citati ad eventuali effetti di contaminazione derivanti da immissioni artificiali in falda o, localmente, da percolazioni di acque di piogge

preventivamente contaminate durante il loro cammino verticale, si sono elaborati i grafici delle Figure 8.61 e 8.62. In queste elaborazioni si sono riportate il best-fit relativo ai campioni aree pubbliche (linea nera) e la linea rappresentante il rapporto esistente tra le variabili considerate nelle acque di mare nel range di concentrazioni osservato (linea rossa).

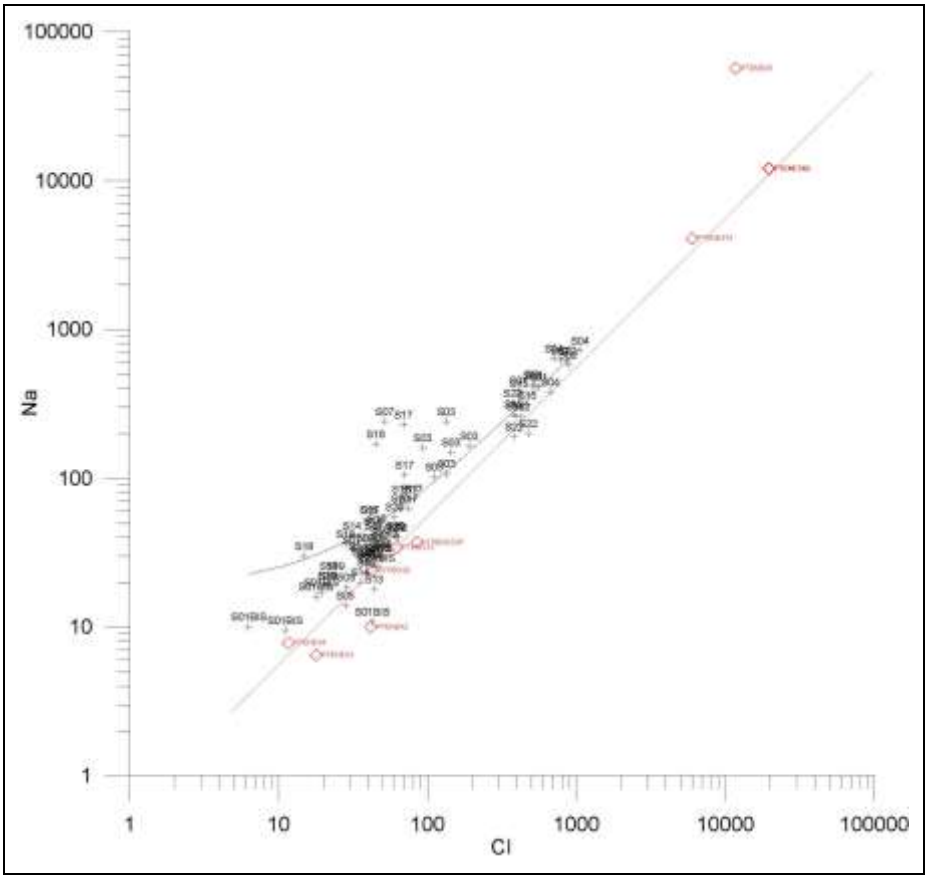


Figura 8.61: *Diagramma di correlazione Cl Vs Na espressi in mg/l. Le croci nere rappresentano i campioni dei piezometri aree pubbliche monitorati da ARPAL e i rombi rossi quelli delle aree private. La linea nera è il best-fit relativo alle croci mentre la linea rossa rappresenta il rapporto tra le variabili considerate nelle acque di mare nel range di concentrazioni considerato.*

Da entrambi i grafici si evince come la composizione media delle acque corrispondenti alle aree pubbliche, benché si sia in una zona costiera (cfr. paragrafo "Diagrammi di correlazione Cl vs Na e Cl vs Na"), sia tendenzialmente indipendente dalla

composizione delle acque di mare, mentre i punti delle aree private si dispongono in prossimità delle linee rosse e quelli dei percolati (quadrati rossi nel grafico Cl vs SO_4) mostrano composizioni particolari contraddistinte da alti valori di cloruri.

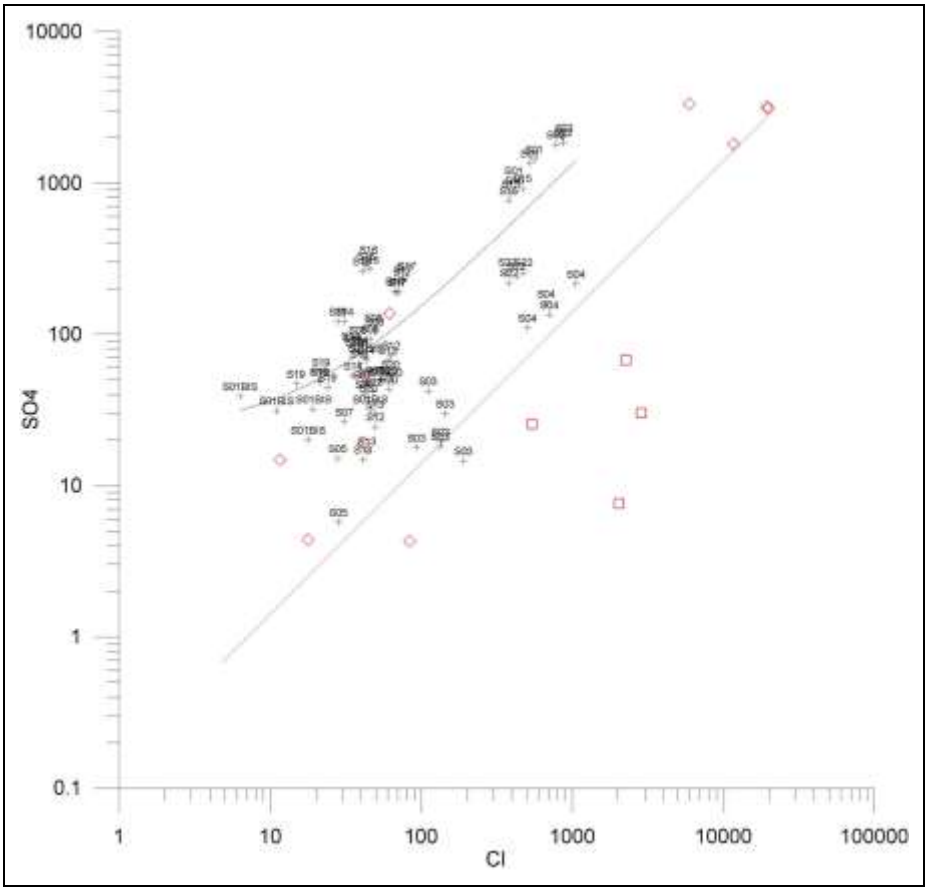


Figura 8.62: *Diagramma di correlazione Cl vs SO_4 espressi in mg/l. Le croci nere rappresentano i campioni dei piezometri aree pubbliche monitorati da ARPAL, i rombi rossi quelli delle aree private e i quadrati rossi i campioni dei piezometri di monitoraggio delle discariche effetti da ARPAL per conto della Provincia. La linea nera è il best-fit relativo alle croci mentre la linea rossa rappresenta il rapporto tra le variabili delle acque di mare nel range di concentrazioni considerato.*

Facendo inoltre riferimento all'ubicazione dei punti (Figura 8.52), si nota come i campioni dell'acquifero superficiale raccolti in S01, S02, S04 e in S03 possano aver risentito rispettivamente di fenomeni di miscelazione con la tipologia di acque campionate dai punti PTENE62, PTENE63, PTENE74, PTENEA5 e con i percolati delle discariche.

S01 e S02 mostrano valori anomali di solfati, di circa un ordine di grandezza superiori alla media, ed anche il campione denominato PTENE74 mostra alti rapporti SO_4/Cl che si discostano da quelli caratteristici delle acque di mare, indicando possibili arricchimenti antropici in solfati. Da notare a tal proposito che in figura 8.61 lo stesso punto ricadeva esattamente sulla retta rappresentante il rapporto esistente tra le variabili considerate nelle acque di mare.

L'unico punto riconducibile a circuiti profondi che mostra posizioni particolari è S22, comunque posizionato a valle della discarica Ruffino-Pitelli, mentre il posizionamento di S15 nel diagramma Cl vs Na può essere ricondotto all'influenza del cuneo salino.

In ultima analisi, visto che erano e sono utilizzate acque marine nei cicli produttivi dell'ENEL e considerando anomale le concentrazioni di SO_4 rispetto ai valori medi misurati nell'acquifero profondo, si riportano in Tabella 8.12 i valori di concentrazione dei solfati da considerarsi inquinati antropicamente in riferimento al limite imposto dalla normativa vigente.

In Tabella 8.13 sono riportati i superamenti dei limiti normativi relativi ai parametri presenti in traccia che, sulla base di quanto già affermato per le acque dell'acquifero profondo, non rappresentano una criticità delle acque sotterranee se visti nell'ottica del ripristino e del risanamento ambientale.

Tabella 8.12

Codice punto	Data	SO4 [mg/l]	Codice punto	Data	SO4 [mg/l]
S01	06-ott-04	1867.5	**S02**	16-mar-05	1854
S01	14-dic-04	1552	**S02**	09-mag-05	1784
S01	01-feb-05	1372	**S02**	12-lug-05	1991.5
S01	16-mar-05	1036	**S15**	12-ott-04	1244.1
S01	09-mag-05	1355	**S15**	21-dic-04	843

S01	12-lug-05	1434	**S15**	08-feb-05	917
S02	06-ott-04	2200	**S15**	30-mar-05	762.8
S02	14-dic-04	2002	**S15**	17-mag-05	894
S02	01-feb-05	1888	**S15**	25-lug-05	921.9
Valore limite [□g/l]		250	**Valore limite [□g/l]**		250

Tabella 8.13

Codice punto	Data	Ni [□g/l]	As [□g/l]	Pb [□g/l]
S01	06-ott-04	29		
S03	06-ott-04			55
S04	12-lug-05		17	
S17	06-ott-04	34		49.5
S17	23-mag-05			25
Valori limite [□g/l]		20	10	10

8.4.3 Il manganese nelle acque sotterranee

Si premette che quanto riportato circa la presenza di manganese nelle acque sotterranee, per quanto supportato dai dati sperimentali disponibili, è da interpretarsi nel campo delle ipotesi. Le conclusioni dovrebbero essere supportate da attività di ricerca dedicate alla risoluzione dei fenomeni descritti.

L'unica problematica rilevante osservata nelle acque sotterranee è riferita alla persistenza ubiquitaria di manganese, circa il 65% dei campioni prelevati dai 16 piezometri monitorati da ARPAL presenta valori di concentrazione superiori al limite previsto dal DM 471/99, con valori massimi superiori anche di due ordini di grandezza rispetto al CLA stesso. Gli esuberi dei restanti elementi in traccia analizzati mostrano invece carattere occasionale durante l'intero periodo di monitoraggio ed i valori di concentrazione misurati sono nella maggior parte dei casi superiori di poche unità rispetto al limite normativo, mostrando livelli di concentrazioni "normali" (vedere Tabelle 8.11 e 8.13). L'unica anomalia è rappresentata dalla presenza in molti campioni di NH_4 con valori massimi di molto superiori ai limiti riportati dal D.Lgs. 152/99 e D.Lgs. 31/01[5].

Questa semplice osservazione ha portato a ipotizzare una causa comune che determinasse la presenza ubiquitaria delle due sostanze in esame.

I litotipi presenti nell'Area Pitelli possono contenere naturalmente fasi minerali a manganese, fra le più abbondanti possiamo citare la Pirolusite MnO_2. Considerando acque sotterranee con concentrazioni elevate di NH_4^+ possiamo ipotizzare che una delle reazioni in grado di solubilizzare l'ossido di manganese sia la reazione di ossido riduzione sotto riportata:

[5] Il DM 471/99 non riporta il CLA per il parametro NH_4, si citano pertanto i valori soglia dei Decreti Legislativi 152/99 e 31/01 , rispettivamente inerenti la qualità e la potabilità delle acque.

$4\ MnO_2 + NH_4^+ + 6\ H^+ \leftrightarrow\square\square\square\ 4\ Mn^{2+} + NO_3^- + 5\ H_2O$

Ammettendo che questa reazione sia quantitativamente la predominante nel processo di solubilizzazione, i dati sperimentali dovrebbero evidenziare una relazione nel diagramma di correlazione Mn^{2+} vs NH_4^+.

Per tale motivo si è costruito il grafico in scala logaritmica, riportando in ascisse le concentrazioni dello ione ammonio e in ordinate quelle del manganese, entrambe espresse in □g/l.

Per una più completa trattazione del fenomeno indagato si è deciso di plottare, oltre ai campioni dei piezometri aree pubbliche (rombi blu), anche i campioni dei piezometri di monitoraggio delle discariche effettuati da ARPAL per conto della Provincia (quadrati verdi) e quelli dei monitoraggi effettuati ai sensi del D.Lgs. 152/99 (croci rosse).

Inoltre nel grafico sono state riportate due linee rosse, una continua e una tratteggiata, le cui equazioni sono state calcolate considerando il rapporto stechiometrico tra le variabili graficate nella reazione redox considerata, imponendo una ordinata all'origine una volta pari a 3 e una a 6 □g/l (ipotetici valori di fondo naturale della concentrazione di Mn in assenza di NH_4).

Trasformando i valori di molarità stechiometrici in rapporti di concentrazione si ottengono le due seguenti equazioni:

$[Mn^{2+}] \approx 12.22 \times [NH_4^+]+3$ (linea tratteggiata)

$[Mn^{2+}] \approx 12.22 \times [NH_4^+]+6$ (linea continua)

Appare immediatamente evidente come quasi tutti i punti occupino la parte sottostante le due rette. Ciò può significare che la disponibilità di manganese in forma solida non è sufficiente affinché avvenga la completa ossidazione di NH_4^+a NO_3^-; pertanto è lecito aspettarsi posizionamenti in tutto il campo composizionale al di sotto delle citate rette, mentre per i punti al di sopra di esse si devono considerare altri fenomeni e reazioni che abbiano determinato le alte concentrazioni di manganese allo stato acquoso, quali ad esempio miscelamenti con acque di origine antropica ricche in Mn^{2+}. A tal proposito si riporta che i punti blu allineati sul valore in ascisse pari a 100 □g/l (limite di quantificazione

strumentale[6])al di sopra delle rette sono campioni prelevati negli acquiferi superficiali, sicuramente più vulnerabili rispetto a quello profondo.

Si noti inoltre come i campioni prelevati dai piezometri delle aree pubbliche mostrino mediamente valori di manganese più elevati rispetto a quelli prelevati in prossimità delle discariche. Ciò può essere spiegato dal fatto che le acque arricchite in $NH4^+$ in prossimità delle discariche, proseguendo il loro percorso sotterraneo, incontrano progressivamente "nuovi" ossidi di manganese (sistema aperto) e la reazione di dissoluzione può procedere spostando le concentrazioni di Mn^{2+} verso il massimo dettato dal rapporto stechiometrico di equilibrio.

Da notare infine il gruppo di campioni relativi al monitoraggio delle discariche in basso a sinistra per i quali le alte concentrazioni di NH4+ sono correlate a bassissime concentrazioni di Mn^{2+}. Tali punti hanno valori di pH molto elevati (il valore è riportato nel grafico come etichetta), anche superiori a 12, e ciò potrebbe inibire la reazione di ossido riduzione, altra ipotesi è che queste acque non incontrino pirolusite lungo il loro percorso o che abbiano reagito per un tempo troppo breve con la fase solida.

Tornando alla valutazione dei dati relativi ai monitoraggi effettuati ai sensi del D.Lgs 152/99 sull'intero territorio regionale, si può notare come le considerazioni effettuate per l'area in esame (non considerando l'effetto dovuto ai diversi limiti di quantificazione) possano essere inquadrate come una problematica esistente su scala regionale. Tuttavia ciò, pur avvalorando statisticamente quanto ipotizzato, non esclude di dover considerare la problematica manganese sul piano degli interventi. Si ricorda a tal proposito che, anche a fronte di presenza naturale di fasi solide contenenti Mn, lo ione ammonio è spesso considerato come un marker dei percolati di discariche di rifiuti solidi urbani e la presenza di alte concentrazioni di Mn2+ nelle acque sotterranee può essere pertanto vista come la sovrapposizione di un fenomeno naturale con uno di chiara derivazione antropica.

Per quanto riguarda i possibili interventi tesi al miglioramento della qualità delle acque sotterranee, in prima istanza ed in attesa di opportune e precise proposte del piano preliminare di bonifica, si propone quanto segue:

[6] Anche l'allineamento delle croci rosse è dovuto al limite di quantificazione strumentale di 10 microg/l utilizzato per i monitoraggi D.Lgs. 152/99

- verifica ed eventuale riorganizzazione della regimazione delle acque superficiali che percolando attraverso i corpi di discarica possono determinare quanto descritto al primo punto;

- verifica delle impermeabilizzazioni superficiali di aree di discarica.

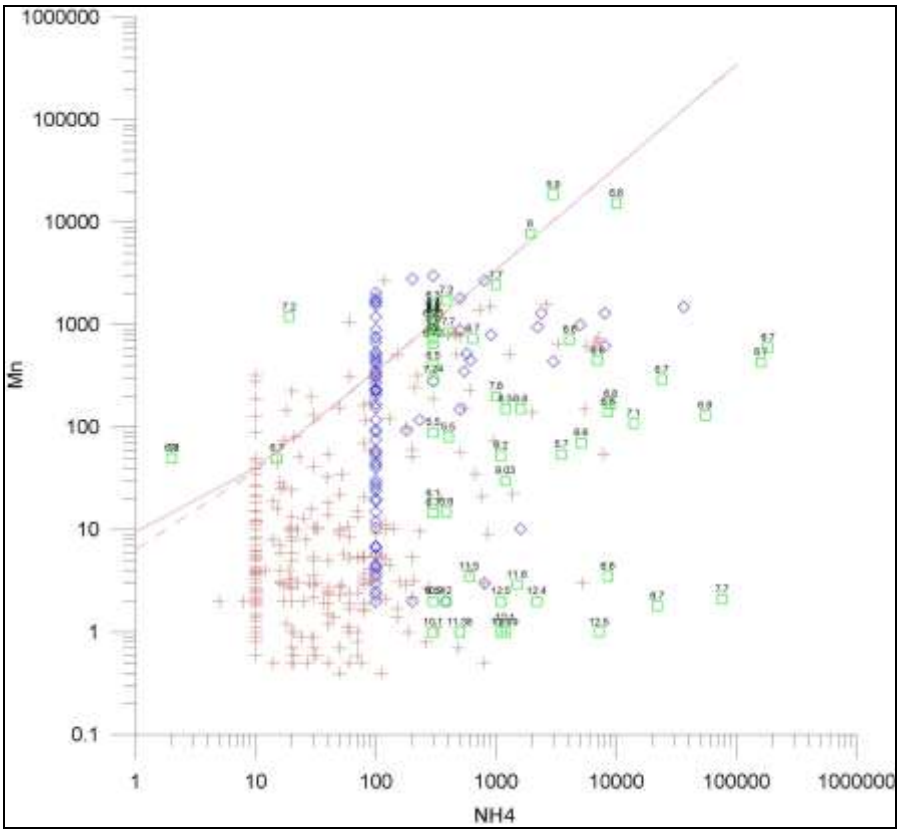


Figura 8.63: *Diagramma di correlazione Mn vs NH_4 espressi in □g/l. I rombi blu rappresentano i campioni dei piezometri aree pubbliche monitorati da ARPAL, le croci rosse quelli dei monitoraggi D.Lgs. 152/99 e i quadrati verdi i campioni dei piezometri di monitoraggio delle discariche effettuati da ARPAL per conto della Provincia. La linea rossa rappresenta il rapporto stechiometrico tra le variabili calcolato dalla reazione redox considerata, imponendo un ordinata all'origine uguale a 3 □g/l (valore di fondo naturale della concentrazione di Mn in assenza di NH_4)*

8.4.4 Considerazioni relative alle analisi tossicologiche

8.4.4.1 Introduzione

Anche se non specificatamente normati, si è ritenuto significativo effettuare dei test di tossicità nella matrice acque sotterranee e nei campioni di percolato delle discariche, per verificare la biodisponiblità degli inquinanti e valutare, confrontando i test con i risultati chimici ottenuti, possibili correlazioni tra le diverse matrici indagate.

In estrema sintesi, i test tossicologici vengono effettuati, immettendo in un campione della matrice da analizzare una quantità nota e standard di organismi sensibili alla presenza di potenziali sostanze o condizioni chimico-fisiche definibili come tossiche.

Si valuta quindi nel tempo la mortalità o immobilità espressa in percentuale degli organismi immessi. I test possono essere effettuati utilizzando, in serie ripetute, organismi appartenenti a diversi livelli trofici.

Inoltre i test possono essere utilizzati per valutazioni di tossicità acuta, oppure cronica.

Nel caso specifico sono stati effettuati test esclusivamente di tipo acuto e per dare un maggior peso alla validità dei dati, sono stati effettuati test “multispecie”. In particolare gli organismi test utilizzati sono stati il crostaceo *Daphnia Magna* e il batterio bioluminescente *Vibrio Fischeri.*

8.4.4.2 Approccio metodologico

Il test di tossicità acuta con *Daphnia Magna* si utilizza in particolare per valutazioni su inquinamento da metalli pesanti, in quanto il crostaceo risulta particolarmente sensibile ad essi. Un limite di tale test è dovuto alla sua applicazione solo su campioni di acqua dolce.

Per tale test si utilizzano gli organismi di età inferiore alle 24h applicando le procedure indicate da IRSA (1993).

I risultati possono essere espressi sia in termini di percentuale di organismi morti/immobili che come valore di EC 50 o 20, ovvero come concentrazione della sostanza tossica che determina la morte/immobilità rispettivamente del 50% o del 20% degli organismi impiegati nel test.

Il test di tossicità acuta con *Vibrio Fischeri* si utilizza in particolare per valutazioni su inquinamento da composti organici e volatili. A differenza del precedente è applicabile anche in campioni di acqua marina.

Il test sfrutta la naturale capacità di questi batteri di emettere luce, se si trovano nelle condizioni ottimali. Le misure vengono effettuate utilizzando uno specifico strumento, detto *luminometro*, con cadenze temporali determinate rispettivamente dopo 5, 15, 30 minuti.

Come nel caso sopra descritto i risultati vengono espressi in termini di percentuale di organismi morti (ovvero riduzione della bioluminescenza) che come valore di EC 50 o 20, ovvero come concentrazione della sostanza tossica che determina la morte rispettivamente del 50% o del 20% degli organismi impiegati nel test.

8.4.4.3 Limiti di Legge o valori soglia di riferimento

A livello nazionale l'unica legge che attualmente definisce dei limiti normativi per i test di tossicità è il D.Lgs. 152/99.

I limiti sono riferiti però soltanto alle matrici: *scarichi in acque superficiali e scarichi in rete fognaria*. Il Decreto prevede con saggio biologico obbligatorio solo quello su *Daphnia Magna* lasciando opzionali tutti gli altri. I valori limite che individuano la conformità o meno dello scarico sono rispettivamente:

- per gli scarichi in acque superficiali il numero di organismi immobili deve essere inferiore al 50%.
- per gli scarichi in fognatura il numero di organismi immobili deve essere inferiore all'80%.

In letteratura esistono diversi studi che individuano dei criteri per l'espressione del livello di tossicità.

Nella successiva Tabella 8.14 si riportano in sintesi i risultati di uno studio effettuato da Kenaga nel 1978 e utilizzato sia nelle procedure di valutazione dell'ARPA Piemonte sia nelle linee guida di ARPAL sul "metodo di valutazione della Tossicità acuta in campioni acquosi."

Va precisato che lo studio è stato effettuato su saggi con Daphnia Magna.

Tab. 8.14

Immobilizzazione % del campione tal quale	EC50	U.T.*	Giudizio di tossicità
<20%		0**	Assenza di tossicità
>=20% <50%		<1***	Debolmente tossico
>=50%	100 -10	1 – 10	Tossico
>50%	<10 - 1	11 - 100	Molto tossico
>50%	< 1	> 100	Estremamente tossico

*I valori di EC50 possono essere convertiti in Unità Tossiche (U.T.) con la seguente formula: U.T. = 100 / EC50 con valore approssimato per difetto o eccesso al numero intero.
**si esprime come U.T. = 0 il valore di tossicità del campione che saggiato al 100% determina una immobilizzazione < del 20%
*** Si esprime come U.T. < 1 il valore di tossicità del campione che saggiato al 100% non permette il calcolo della EC50

8.4.4.4 Risultatl del monitoraggio

I campioni di acque sotterranee prelevati e utilizzati per i test di tossicità sono quelli provenienti dai 9 piezometri S01, S01bis, S03, S07, S08, S12, S15, S17. Le campagne di monitoraggio effettuate per la realizzazione di quanto previsto dal Piano sono state variabili da 2 a 7 per piezometro.

Tutti i certificati analitici sono riportati in All. 6.5.3.

Dalla disamina dei certificati risulta che:

- **Piezometro S01:** nelle sette campagne effettuate il grado di tossicità dei campioni prelevati è sempre risultato compreso tra *debolmente tossico o esente da tossicità.* In particolare nella prima campagna, il trend di valori decrescente di % di mortalità rilevato nel test con *Vibrio Fischeri* potrebbe essere riconducibile alla presenza (seppure in concentrazioni modeste) di composti tossici volatili. Data la sua ubicazione, l'origine di eventuali molecole originanti l'effetto tossico rilevato non può essere stabilita, infatti il piezometro è stato posizionato nella zona di fondovalle del rio Fossamastra dove confluiscono tutti gli scarichi convogliati e diffusi degli impianti posti a monte.
- **Piezometro S01bis:** nelle sette campagne effettuate il grado di tossicità dei campioni prelevati è sempre risultato *esente da tossicità* tranne nella 5°campagna in cui è stata riscontrata una debole tossicità su entrambe le specie test.
- **Piezometro S03:** in questo piezometro sono state effettuate solo due campagne di test tossicologici. In entrambe i risultati fanno identificare i campioni come *tossici*. Il

livello di tossicità rilevato è sicuramente imputabile alla presenza della discarica di Vallegrande posta immediatamente a monte del piezometro, resta invece di più difficile identificazione l'elemento/composti che la determina.

- **Piezometro S07:** nelle sette campagne effettuate il grado di tossicità dei campioni prelevati è sempre risultato compreso tra *debolmente tossico o esente da tossicità.* In particolare il trend di valori decrescente di % di mortalità rilevato nel test con *Vibrio Fischeri* potrebbe essere riconducibile alla presenza (seppure in concentrazioni modeste) di composti tossici volatili. La causa di questa leggera tossicità potrebbe essere dovuta alla vicina presenza, poco a monte, della discarica di Monte Montada, come nel piezometro S03 resta invece di più difficile identificazione l'elemento/composti che determina la tossicità.
- **Piezometro S08:** nelle sette campagne effettuate il grado di tossicità dei campioni prelevati è sempre risultato *esente da tossicità* tranne nella 1° e 7°campagna in cui è stata riscontrata una debole tossicità su entrambe le specie test.
- **Piezometro S12:** nelle sei campagne effettuate il grado di tossicità dei campioni prelevati è risultato *esente da tossicità* nella 5° e 6°campagna, mentre nella 2° e nella 3° è risultato debolmente tossico e nella 1°e 4° è risultato tossico. I valori riscontrati sono comunque di difficile interpretazione non essendo correlabili a risultati analitici particolarmente anomali.
- **Piezometro S15:** nelle sette campagne effettuate il grado di tossicità dei campioni prelevati è risultato *esente da tossicità* ad eccezione della 1° e 5° campagna, dove è risultato debolmente tossico.
- **Piezometro S17:** nelle sette campagne effettuate il grado di tossicità dei campioni prelevati è risultato sempre *debolmente tossico.* I leggeri effetti di tossicità rilevati sugli organismi sono probabilmente imputabili alla presenza della discarica di Campetto posta a monte.
- **Piezometro S20:** nelle due campagne effettuate il grado di tossicità dei campioni prelevati è risultato debolmente tossico. I leggeri effetti di tossicità rilevati sugli organismi sono probabilmente imputabili alla presenza della discarica di Ruffino Pitelli posta a monte e agli scarichi civili di alcune abitazioni che recapitano nel rio Frana in prossimità della confluenza con il rio Canalone.

Valutazioni più specifiche sulle correlazioni tra i livelli di tossicità riscontrati e le concentrazioni dei vari analiti determinati sono difficili, in quanto non esiste una correlazione lineare tra le concentrazioni e la tossicità che può derivare anche dall'interazione dei vari contaminanti e dipende dallo stadio filogenetico dell'organismo utilizzato.

8.4.5 Conclusioni

L'elaborazione dei dati analitici relativi alla matrice acque sotterranee è stata effettuata sull'interpretazione idrogeologica contestualmente a considerazioni di carattere geochimico e si è sviluppata secondo il seguente percorso logico:

1. analisi puntuale dei dati stratigrafico geologici e freatimetrici;
2. individuazione degli acquiferi esistenti;
3. analisi complessiva dei dati analitici relativi ai monitoraggi aree private e pubbliche, nonché di altri dati disponibili;
4. classificazione ed interpretazione geochimica;
5. individuazioni di rilevanti apporti di acque sotterranee di origine termale, importanti sia quantitativamente che qualitativamente;
6. valutazione dei sistemi di ricarica di ciascun acquifero e loro possibile influenza sui chimismi delle falde;
7. valutazione di possibili effetti antropici sulle falde di entrambi gli acquiferi;
8. valutazione complessiva degli aspetti tossicologici;
9. individuazione delle criticità nell'ottica del risanamento ambientale.

Tale percorso ha permesso di sintetizzare Il modello concettuale relativo alla circolazione delle acque sotterranee, riportato nel diagramma a blocchi di Figura 8.64, e di individuare le criticità di cui si dovrà tenere conto nella fase di bonifica e ripristino ambientale:

- Presenza ubiquitaria in entrambi gli acquiferi di Mn^{2+}, legato alla presenza di NH_4^+. Le alte concentrazioni di manganese in fase acquosa possono dipendere dalla presenza naturale nelle rocce di fasi solide minerali contenenti Mn (Pirolusite MnO_2), che sono però mobilizzate da acque con caratteristiche tali da permettere l'instaurarsi della solubilizzazione delle fasi solide contenenti lo stesso elemento. Ricordiamo che lo ione ammonio è spesso considerato come un marker dei percolati di discariche di rifiuti solidi urbani;
- Presenza di SO_4 nelle acque dell'acquifero superficiale del Fossamastra al di sopra del limite normativo, imputabili all'utilizzo e conseguente dispersione in falda di

acque di mare utilizzate nei cicli produttivi delle attività presenti nell'area di indagine. Le acque di mare, una volta raggiunta la falda o immagazzinate nella zona vadosa, possono concentrarsi per evaporazione e raggiungere gradi di salinità anche molto superiori a quelli del mare stesso o depositare cristalli. In concomitanza di eventi piovosi, questi cristalli, depositatisi nella zona vadosa, possono nuovamente passare allo stato acquoso ed alterare sensibilmente il chimismo delle acque sotterranee. Non si possono comunque escludere anche altre fonti antropiche al momento non individuate, quali cause delle alte concentrazioni di solfati.

Concludendo si può affermare che le acque sotterranee risultano essere, sulla base dei dati elaborati, una delle matrici meno vulnerate nell'Area Pitelli, soprattutto se paragonata alla realtà evidenziata nei suoli superficiali.

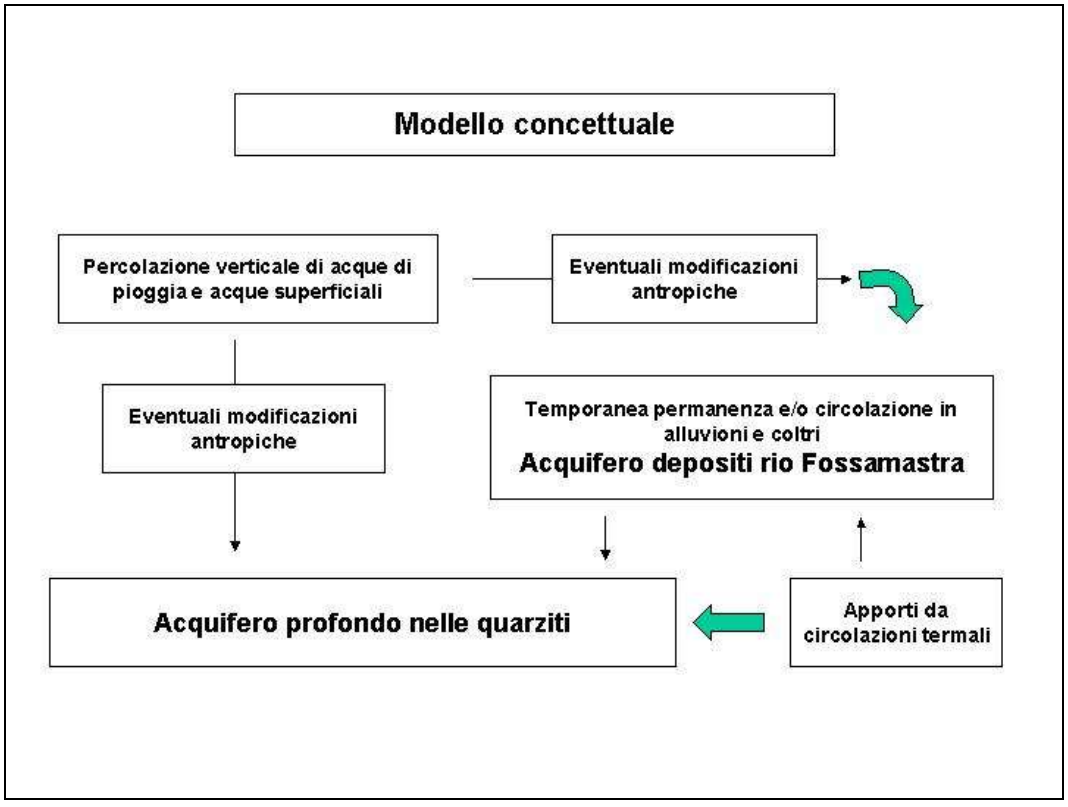


Figura 8.64: *Modello concettuale della circolazione idrica sotterranea.*

8.5 ARIA

Dall'esame dei dati riguardanti la quantificazione delle fibre asbestose aerodisperse si rilevano alcuni sporadici casi di presenza di fibre di amianto nei campioni acquisiti:

- Parco Comunale Pagliari – località Pagliari – La Spezia (codice punto STZF)
  Su **56** campioni prelevati, **3** hanno evidenziato presenza di fibre (C4-F3, C8-F3 e C8-F4). Il filtro n. 3 della campagna n. 4 (fine gennaio 2005) ed i filtri n. 3 e n. 4 della campagna n. 8 (giugno 2005)

- Società di canottaggio "Muggiano" – località Muggiano – La Spezia (codice puntoSTZM1)
  Su **28** campioni prelevati, **1** ha evidenziato presenza di fibre (C2-F2 – gennaio 2005)

- Giardino del civ. n. 11 di Via Ugo Botti – località Ruffino – La Spezia (codice punto STZM2)
  Su **28** campioni prelevati, **2** hanno evidenziato presenza di fibre (C3-F3 e C3-F4 – febbraio 2005)

- Terrazza della sede della Società Gumex – località Limone – La Spezia (codice punto STZM3)
  Su **28** campioni prelevati, **nessuno** ha evidenziato presenza di fibre.

Le tipologie di fibre riscontrate nei 6 campioni sono diverse: crisotilo, anfibolo e tremolite.

Su un totale di **140** campioni, **6** hanno evidenziato presenza di fibre, ma per ognuno di questi **in concentrazione inferiore 0,4 fibre/litro**, decisamente inferiore al valore limite di **2 fibre litro** individuato dal citato DM – Ministero della Sanità 6 settembre 1994 come criterio per la certificazione di restituibilità di un sito bonificato.