

AGENZIA REGIONALE PER LA PROTEZIONE DELL'AMBIENTE DELLA SARDEGNA ARPAS

Direzione Tecnico Scientifica

Dipartimento Specialistico Regionale Geologico

Dipartimento Carbonia Iglesias

Determinazione dei valori di fondo nelle matrici ambientali dell'area di Portoscuso

Indice

| PREM | ESSA | 3 |
|---------|---|----|
| 1. | INQUADRAMENTO DEL TERRITORIO D'INDAGINE | 3 |
| 1.1. | Assetto geologico e strutturale | 3 |
| 1.2. | Assetto Idrologico ed Idrogeologico | 7 |
| 2. | ESECUZIONE DELLE CAMPIONATURE | 10 |
| 2.1. | Campionamento suoli | 10 |
| 2.2. | Campionamento acque sotterranee | 12 |
| 3. | ESECUZIONE DELLE DETERMINAZIONI ANALITICHE | 14 |
| 4. | ANALISI DEI DATI SITO SPECIFICI | 15 |
| 4.1. | Suoli | 15 |
| 4.2. | Acque sotterranee | 18 |
| 5. | DETERMINAZIONE DEI VALORI DI FONDO | 20 |
| 5.1. | Suoli | 20 |
| 5.1.1. | Analisi statistica dei dati | 20 |
| 5.1.2. | Calcolo dei valori di fondo naturale | 26 |
| 5.2. | Acque sotterranee | 28 |
| 5.2.1. | Analisi statistica dei dati | 28 |
| 5.2.2 C | Calcolo dei valori di fondo naturale | 30 |
| 6. | CONFRONTO TRA VALORI DI FONDO E VALORI SITO SPECIFICI | 31 |
| 7. | CONCLUSIONI | 34 |
| 8. | DOCUMENTAZIONE ALLEGATA | 35 |

PREMESSA

Nella Conferenza dei Servizi Decisoria del 19/02/08 tenutasi presso il Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio, per il sito di bonifica di interesse nazionale del Sulcis Iglesiente Guspinese, è stato approvato il progetto operativo presentato da ARPA Sardegna relativo alla determinazione dei valori di fondo nelle matrici ambientali dell'area di Portoscuso nella provincia di Carbonia Iglesias.

Le attività sono consistite nella raccolta e determinazione analitica di suoli ed acque sotterranee e sono state svolte dalle strutture ARPAS e PROGEMISA, nel 2008. Sulla base dei dati relativi alle fasi di campionatura ed analitici sono state quindi effettuate elaborazioni statistiche per la determinazione del valore di Fondo Naturale, seguendo le indicazioni fornite dal: "Protocollo operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli e metalloidi nei suoli dei siti d'interesse nazionale" APAT - ISS 2006.

Il Servizio attività Laboratoristiche del Dipartimento provinciale Carbonia Iglesias di ARPA Sardegna ha effettuato le analisi fisico-chimiche sui campioni di suolo e acque per la determinazione dei parametri ai sensi del D.Lgs 152/06, tabella 1A e tab. 2 dell'allegato 5 al titolo V parte Quarta.

La campionatura sui suoli e le acque è stata realizzata da PROGEMISA, così come la determinazione dei Valori di Fondo.

1. INQUADRAMENTO DEL TERRITORIO D'INDAGINE

L'area oggetto dell'indagine proposta ha un'estensione particolarmente rilevante e comprende quasi interamente l'area dei cinque comuni. Sono state escluse solo alcune aree costiere, come nel comune di Sant'Antioco a sud, e parte del territorio di Gonnesa a nord.

Si è compreso quindi il territorio limitato principalmente dal bacino idrologico del Rio Flumentepido e minori (U1) e marginalmente del Rio Cixerri (R3) e del Rio Palmas (T2) e dei corsi d'acqua minori dell'isola di S. Antioco (fonte dati CEDOC della RAS), vedi figura 1.2.2.

1.1. Assetto geologico e strutturale

L'assetto geologico è caratterizzato da tre complessi principali: il basamento metamorfico paleozoico, il complesso intrusivo tardo ercinico e le coperture vulcaniche-sedimentarie da tardopaleozoiche a quaternarie. Nella tavola 1.1 è riportato uno stralcio della recente Carta geo-litologica (2006 Università di Sassari) dove alcune delle formazioni principali sono state accorpate e semplificate.

I depositi più recenti, appartenenti al Quaternario, rappresentano una composita sequenza di facies detritiche più o meno continue, formate prevalentemente da depositi clastici continentali e/o di ambiente paralico colmanti le depressioni formatesi durante l'attività tettonica distensiva pliocenica (localmente accentuate da movimenti neotettonici) e dai movimenti di subsidenza. Affiorano estesamente nel settore costiero pianeggiante compreso tra Portoscuso e S. Giovanni Suergiu, nel settore settentrionale dell'isola di S. Antioco e lungo i principali corsi d'acqua.

I depositi terziari sono prevalentemente vulcanici e subordinatamente sedimentari. I depositi magmatici (cronologicamente più recenti) sono legati al vulcanismo di affinità calco-alcalina di epoca Oligo-Miocenica appartenenti al "Distretto vulcanico cenozoico del Sulcis", mentre i depositi clastici



rappresentano un'importante fase di sedimentazione inizialmente carbonatico-detritica e successivamente detritica, di epoca paleocenico-eocenica e subordinatamente oligocenica.

Il vulcanismo citato, nell'area in oggetto, ha determinato la messa in posto di spessori di alcune centinaia di metri di prodotti sia a chimismo basico che a chimismo acido e intermedio. I prodotti vulcanici basici, che rappresentano le prime manifestazioni effusive, sono costituiti soprattutto da lave andesitiche porfiriche associate a facies vulcanoclastiche e piroclastiche di significativo spessore. Affiorano nel settore compreso tra Carbonia, Narcao e Tratalias e nel settore centrale e meridionale dell'isola di S. Antioco.

I successivi prodotti acidi e intermedi, sono invece costituiti da flussi piroclastici prevalentemente riolitico-riodacitici talvolta molto estesi e più o meno saldati, che si sono adattati alla morfologia del substrato andesitico e/o più antico. Questi affiorano nel settore centrale e settentrionale dell'isola di S. Antioco, nel settore compreso tra Porto Paglia e S. Giovanni Suergiu e in limitati areali compresi tra Giba e Piscina e nell'area circostante l'abitato di Narcao.

La successione carbonatico-detritica cenozoica, connessa con l'evoluzione paleogeografica del settore sud-occidentale della Sardegna a cavallo tra il Cretacico e il Paleogene, determina la colmata del "Bacino eocenico del Sulcis" con depositi di ambiente variabile da marino litorale a lagunare e fluvio-lacustre che evolve verso l'alto ad ambienti di piana alluvionale. Affiora a sud dell'abitato di Carbonia. I sedimenti mesozoici, localizzati nel settore più settentrionale dell'area di interesse e nel settore centro-meridionale dell'Isola di Sant'Antioco, appartenenti rispettivamente al Triassico medio e al Cretacico superiore, hanno un ruolo marginale nell'assetto geologico-stratigrafico complessivo. Depositi attribuibili al Permo-Carbonifero, localizzati solo nel settore settentrionale, costituiscono una potente successione clastica di ambiente fluvio-lacustre.

La successione litologica riferibile all'Era paleozoica è formata da un composito insieme litologico di genesi prevalentemente sedimentaria relativa al ciclo deposizionale pre-ercinico e, subordinatamente, magmatica intrusiva; quest'ultima, riferibile al Carbonifero superiore-Permiano, è formata da manifestazioni filoniane ipoabissali tardo e post-erciniche.

Le litologie metamorfiche affioranti nell'area di interesse (Cambriano-Carbonifero inferiore) sono caratterizzate da un metamorfismo regionale di basso grado e da una tettonica plicativa complessa, causati dal sovrapporsi degli eventi deformativi caledoniani e successivamente ercinici, e sono rappresentate da diverse successioni detritico-carbonatiche e carbonatiche di vari periodi, facenti parte del ciclo sedimentario Cambro-Ordoviciano e del ciclo sedimentario Ordoviciano-Devoniano.

Il primo è costituito da una complessa successione detritico-carbonatica compresa tra il Cambriano inferiore e l'Ordoviciano inferiore mentre il secondo, nettamente discordante sul primo e poggiante su di esso attraverso una netta superficie d'erosione, è formato da una successione detritico-carbonatica e vulcanoclastica dell'Ordoviciano superiore e da una successione detritico-carbonatica Siluriano-Devoniana, tra esse concordanti.

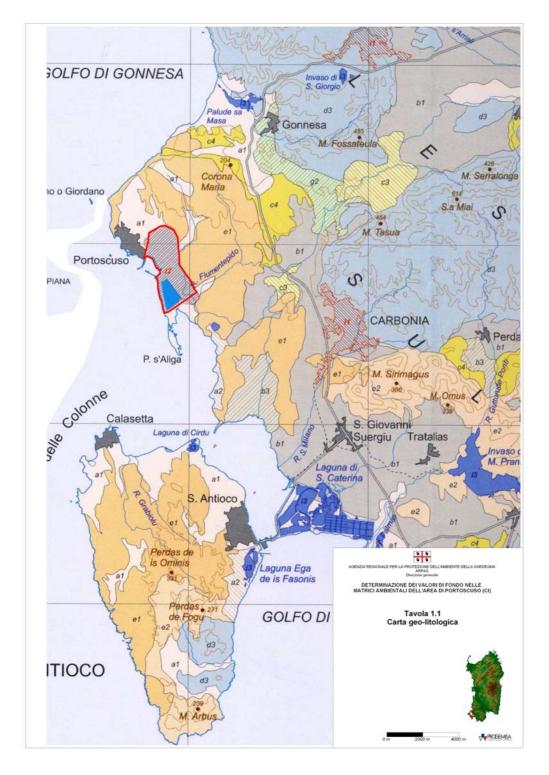
A questi sedimenti si sovrappone infine un'ulteriore successione clastica discordante, attribuita al Carbonifero inferiore interpretabile come deposito sintettonico d'avanfossa della catena ercinica.

Dal punto di vista strutturale l'area di interesse, è costituita da un locale bacino sedimentario di impostazione tettonica cenozoica, delimitato a N e a E dagli affioramenti prevalentemente paleozoici e a S e ad E, dalla linea di costa occidentale sulcitana e dalle Isole di Sant'Antioco e di San Pietro. L'attuale assetto morfo-strutturale dell'area d'interesse, è strettamente connesso con gli effetti della tettogenesi "alpina" che, già dal Mesozoico, si è manifestata attraverso diverse fasi di deformazione, sia distensive che compressive, caratterizzate da una continua variazione nel tempo della direzione di massimo raccorciamento con l'evolversi del movimento della placca africana verso nord. Tra queste si cita la fase oligo-miocenica responsabile dell'innesco del vulcanismo calcoalcalino attraverso una serie di fratture disgiuntive di orientazione NW-SE, N-S e NE-SW di impostazione tardo paleozoica.



La fase pliocenico-quaternaria rappresenta infine la fase tettonica che ha maggiormente favorito l'attuale assetto strutturale e morfologico poiché la distensione generalizzata connessa con l'apertura del Tirreno, ha determinato la riattivazione delle lineazioni tettoniche già citate e determinato la formazione del "semigraben" del golfo di Palmas, dell'horst di Sant'Antioco, nonché dell'attuale strutturazione del bacino lignitifero del Sulcis e della sua immersione verso ovest.

Tavola 1.1. Carta del substrato geo-litologica. Legenda: Quaternario a1 Alluvioni recenti, a2 Depositi eolici recenti, b1 Alluvioni antiche – argille sabbie e conglomerati, b3 Depositi eolici pleistocenici; Miocene c3 Arenarie e calcari, Oligo-Miocene c4 conglomerati ed arenarie (F. Cixerri); e1 Rioliti e riodaciti, e2 Andesiti e basalti; Mesozoico e Paleozoico d3 Calcari cristallini compatti; i1 Agglomerati urbani, i2 Polo industriale (Tratto da" Carta ecopedologica" Madrau S, Deroma M.A., Loi G., Baldaccini P., 2006 UNISS.



Le diverse faglie dirette cartografate, a carattere anche listrico e/o a "forbice", caratterizzate da rigetti molto vari, hanno suddiviso in diversi blocchi talora basculati, il complesso vulcanico miocenico e innescato un'intensa erosione.

L'età ultima attribuita a movimenti tettonici significativi all'interno dell'area di interesse è riferita al Quaternario pre-Tirreniano: da allora e sino all'Attuale, ulteriori sprofondamenti dell'area sono da attribuire esclusivamente a fenomeni di subsidenza dovuti al carico litostatico.

1.2. Assetto Idrologico ed Idrogeologico

L'area ad Alto Rischio, risulta quasi interamente compresa nel bacino idrografico del Rio Flumentepido e minori (U1). Solo una limitata porzione del settore orientale e meridionale, ricade nei bacini del Rio Cixerri (R3) e del Rio Palmas (T2), che risultano dunque marginali. Nella tabella seguente sono riassunti i bacini principali e la loro estensione e rappresentati nella figura 1.2.2.1.

| Nome Bacino | ID | Sup. km ² | Tipologia (CEDOC) |
|------------------|------|----------------------|--|
| Riu sa Masa | 0251 | 77,12 | Regionale - Sperimentale |
| Rio Flumentepido | 0252 | 141,68 | Regionale - Bacino in aree dichiarate a elevato rischio ambientale |
| Riu Macquarba | 0253 | 30,13 | Regionale - Sperimentale |
| Riu San Milano | 0254 | 48,43 | Regionale – Sperimentale |
| Riu Sassu | 0255 | 35,77 | Regionale - Sperimentale |

Il territorio dell'isola di S. Antioco comprende i bacini idrografici di modesti corsi d'acqua (W1), con regime stagionale e/o portate modeste.

Il Rio Flumentepido, che nel suo tratto terminale assume il nome di Canale di Paringianu, risulta dunque per le sue portate relativamente abbondanti il corso d'acqua più importante.

Sono presenti inoltre le zone umide di seguito elencate:

- Palude Sa Masa, sita nel bacino idrografico U1;
- Peschiera di Boi Cerbus, sita nel bacino idrografico U1;
- Stagno 'e Forru, sita nel bacino idrografico U1;
- Stagno di Santa Caterina Saline di Sant'Antioco, sita nel bacino idrografico U1;
- Stagno Cirdu, sita nel bacino idrografico W1;
- Punta de s'Aliga di Sant'Antioco, sita nel bacino idrografico W1.

Sulla base dell'assetto geologico, strutturale e stratigrafico, nonché delle caratteristiche idrogeologiche delle formazioni affioranti nei bacini idrogeologici suddetti, sono state individuate quindici Unità Idrogeologiche, tabella 1.2, elencate dalla più recente alla più antica:



Tabella 1.2 Unità Idrogeologiche

| UNITA' IDROGEOLOGICHE | GRADO DI PERMEABILITA' | TIPO DI PERMEABILITA' |
|--|------------------------|--|
| Detritica Quaternaria Olocenica ed Olocenico-Pleistocenica | DA MEDIO AD ALTO | POROSITA' |
| Detritica Quaternaria | DA BASSO A MEDIO | POROSITA' |
| Vulcanica Ignimbritica Miocenica | MEDIO | FRATTURAZIONE |
| Vulcanica Piroclastica Miocenica | BASSO | POROSITA' E SUBORDINATA FRATTURAZIONE |
| Detritico-Alluvionale Miocenica | MEDIO | POROSITA' |
| Vulcanica Andesitica Oligo- Miocenica | BASSO | FRATTURAZIONE E SUBORDINATA POROSITA' |
| Detritico-Alluvionale Eocenica | DA BASSO A MEDIO | POROSITA' |
| Detritico-Carbonatica Eocenica | DA BASSO A MEDIO | POROSITA' E SUBORDINATA FRATTURAZIONE |
| Carbonatica Cretacica | MEDIO | FRATTURAZIONE E SUBORDINATO CARSISMO |
| Carbonatica Triassica | MEDIO | FRATTURAZIONE e CARSISMO |
| Detritica Permo-Triassica | BASSO | FRATTURAZIONE E SUBORDINATA POROSITA' |
| Magmatica Carbonifero-Permiana | BASSO | FRATTURAZIONE |
| Metamorfica Cambriana superiore | BASSO | FRATTURAZIONE |
| Carbonatica Cambriana | DA MEDIO AD ALTO | CARSISMO e FRATTURAZIONE |
| Metamorfica Cambriana inferiore | BASSO | FRATTURAZIONE |

Le Unità Vulcanica Piroclastica Miocenica, Vulcanica Andesitica Oligo-Miocenica, Detritico-Alluvionale Eocenica, Magmatica Carbonifero-Permiana, Metamorfica Cambro-Carbonifera, Metamorfica Cambriana superiore ed inferiore, essendo scarsamente permeabili, non contengono acquiferi d'interesse. Anche le Unità Detritico-Alluvionale Miocenica, Carbonatica Triassica, Detritica Permo-Triassica scarsamente rappresentate, non contengono acquiferi di interesse.

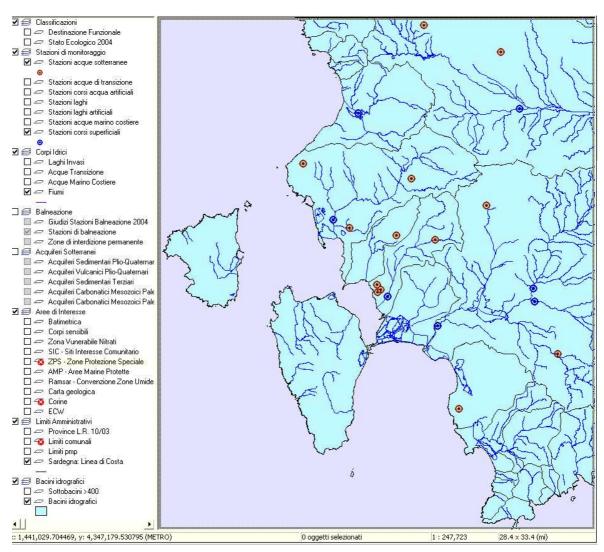
Le Unità Idrogeologiche che, sulla base della loro permeabilità possono contenere corpi idrici di rilievo sono le Unità Detritica Quaternaria Olocenica ed Olocenico-Pleistocenica, Vulcanica Ignimbritica Miocenica, Detritico-Carbonatica Eocenica, Carbonatica Cretacica e Metamorfica Carbonatica Cambriana. Dagli studi eseguiti nell'area i due acquiferi relativi alle vulcaniti ed ai sedimenti quaternari si ipotizza che abbiano punti di contatto.

L'ingressione salina interessa gran parte della fascia costiera del settore, ed è causata da emungimenti eccessivi da pozzi, utilizzati a fini irrigui-zootecnici, industriali, domestici ed acquedottistici.

L'ingressione è più marcata nella zona meridionale di San Giovanni Suergiu-Matzaccara, dove le acque sono utilizzate principalmente a scopo irriguo, ed a Portovesme, dove i pozzi servono le attività industriali.

La salinizzazione della falda è segnalata dall'aumento delle concentrazoni di cloruri, sodio e solfati e da valori elevati della conducibilità elettrica. Dai monitoraggi eseguiti dal dipartimento ARPAS gli aumenti più significativi sono localizzati nei settori dell'area industriale, particolarmente nell'acquifero superficiale sotto gli stabilimenti a causa degli emungimenti.

Tavola 1.2 Indicazione dell''idrografia principale e dei bacini idrografici (tratto da CEDOC Regione Sardegna).



2. ESECUZIONE DELLE CAMPIONATURE

2.1. Campionamento suoli

Sulla base del programma predisposto sono stati eseguiti preventivamente una serie di sopralluoghi nelle stazioni prescelte, per verificare lo stato dei luoghi e gli accessi relativamente alle operazioni di campionamento dei suoli. E' stata quindi scelta la metodologia di campionamento; dopo avere verificato la scarsa profondità dei suoli in tutta l'area di indagine si è deciso di procedere con campionamenti da eseguire con trivella a mano oppure con attrezzi quali pala e piccone.

L'attività di campionamento è stata svolta da una squadra formata da 2 addetti ed un geologo nel periodo tra febbraio e marzo 2008. Sono stati prelevati i campioni su tutte le 40 stazioni previste, arrivando alla profondità massima di 1,5 m e campionando sempre 3 orizzonti distinti come previsto dal progetto.

I punti di campionatura sono distribuiti tra le due principali litologie affioranti nell'area di indagine, composte da sedimenti quaternari (sigla campione QU/XXX) in 19 stazioni, e da successioni di vulcaniti effusive terziarie (sigla campione VU/XXX) per le restanti 21 stazioni. L'ubicazione complessiva è riportata nella tavola 2.1.

Per ogni prelievo è stata compilata in situ una scheda stratigrafica, che riporta la descrizione litologica dei livelli campionati, le quote di prelievo, le condizioni ambientali circostanti, e sono state eseguite fotografie dei testimoni dei campioni prelevati.

I campioni sono stati contrassegnati con la sigla di identificazione e conservati in buste di plastica sigillata. A conclusione di ogni giornata di campionatura, i campioni sono stati consegnati al laboratorio del Dipartimento ARPAS di Carbonia – Iglesias. In totale sono stati prelevati 120 campioni.

Sulla base delle osservazioni di campagna e quindi dei risultati delle determinazioni analitiche sono state elaborate schede stratigrafiche complete relative ad ogni stazione, raccolte nell'allegato 2.

Per quanto riguarda la natura dei suoli II territorio interessato dall'indagine é caratterizzato da variabilità litologica e di forme del rilievo e, conseguentemente, di tipologie pedologiche, di copertura vegetale e di utilizzazione.

Le litologie più diffuse sono quelle del Cenozoico, rappresentate da rocce di origine effusiva (andesiti, rioliti, riodaciti) e del Quaternario continentale, comprendente sedimenti di diverse età ed origine (alluvionale, fluvio-deltizia, eolica).

Il paesaggio vulcanico Cenozoico è caratterizzato da vasti affioramenti rocciosi con scarso suolo e soltanto negli areali a morfologia più dolce si ritrovano spessori decimetrici di suoli e vegetazione non solo arbustiva. Nelle formazioni più compatte, su morfologie aspre con creste nette e versanti acclivi, i suoli sono molto erosi e associati a roccia affiorante (Entisuoli lithici), in corrispondenza dei tratti subpianeggianti, invece, i suoli manifestano un maggior grado di evoluzione e di sviluppo verticale (Entisuoli tipici, Inceptisuoli ed Alfisuoli, limitatamente alle aree di accumulo detritico).



SOLFO DI GONNESA Masa Gonnesa Fossateula Corona Maria no o Giordano M. Tasua b1 Portoscuso PIANA CARBONIA forte P. s'Aliga M. Sirimagus Calasetta S. Giovanni Laguna di Cirdu **Tratalias** Suergiu Laguna di S. Caterina Antioco Perdas de is Ominis Laguna Ega Laguna di de is Fasonis Mulargia

Tavola 2.1 Ubicazione delle stazioni di prelievo dei campioni di suoli con indicazione delle sigle identificative.

I suoli sui depositi quaternari sono distinguibili in base all'alterazione, al grado di cementazione ed alla stratigrafia del profilo. Alle superfici più antiche appartengono i suoli più evoluti (Alfisuoli), diversamente caratterizzati in funzione della componente tessiturale e della permeabilità (Arenic Palexeralfs sulle dune ed Aquic Palexeralfs sulle alluvioni). Dove si rinvengono coperture eoliche

superficiali i suoli sono caratterizzati da un minor grado di evoluzione (Xeropsamments e Xerochrepts).

Nelle alluvioni oloceniche i suoli sono dell'ordine degli Entisuoli (Fluvents) o degli Inceptisuoli (Xerochrepts), distinguibili nelle diverse fasi sabbiose e fasi argillose. Infine, le aree di sedimentazione fluvio-deltizia e/o lagunare, caratterizzate da suoli con profilo a modesta evoluzione, possono presentare condizioni di elevata salinità e di scarsa permeabilità (Aquisalids).

2.2. Campionamento acque sotterranee

Nell'ambito dell'attività atta a determinare i valori di fondo nelle matrici ambientali dell'area di Portoscuso, si è proceduto a definire il contenuto in metalli delle acque sotterranee in settori nei quali l'impatto antropico causato prevalentemente dalle industrie e dalle miniere è ritenuto nullo.

Sono stati quindi campionati complessivamente 9 pozzi. Gli acquiferi significativi presenti nel settore, individuati dal Piano di Tutela delle Acque, che sono i seguenti:

- Acquifero Detritico-Alluvionale Plio-Quaternario del Sulcis;
- Acquifero delle Vulcaniti Oligo-Mioceniche del Sulcis,
- Acquifero Detritico-Carbonatico Eocenico di Carbonia.

L'Acquifero Eocenico non è stato preso in considerazione per la presenza di metalli legati ai livelli lignitiferi e perché questo acquifero non è presente nell'area industriale di Portoscuso. Per quanto riguarda gli altri due acquiferi, sono stati quindi individuati, sulla base delle informazioni raccolte nel Data Base PROGEMISA, le postazioni insistenti su di essi, costituite essenzialmente da pozzi a largo diametro (Acquifero Detritico-Alluvionale Plio-Quaternario) e perforazioni (Acquifero delle Vulcaniti Oligo-Mioceniche). Tra tali postazioni sono state poi prescelte quelle non influenzate dai Centri di Pericolo presenti nell'area (Area Industriale di Portovesme, Cantieri minerari, Discariche, Centri abitati). Nella tavola 2.2 sono indicate le postazioni di prelievo dei campioni di acque sotterranee.

Le postazioni prescelte dovevano rispondere inoltre all'esigenza di essere in utilizzo, al fine di evitare di effettuare lo spurgo dei pozzi. Un altro fattore di scelta è stato la certezza di conoscere la stratigrafia e quindi l'acquifero su cui insisteva il punto di prelievo.

Quindi a causa di queste limitazioni, invece che nei 10 pozzi ipotizzati in sede di programmazione, è stato possibile eseguire campionature solo in 9.

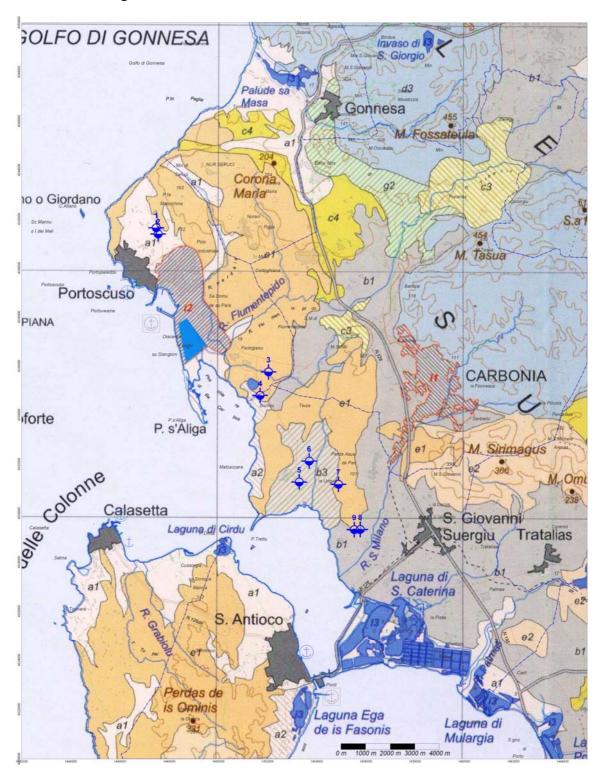
Nei giorni 29 aprile 2008 e 5 maggio 2008 è stata effettuata l'attività di campionamento, durante la quale sono state campionate le acque delle seguenti postazioni:

- Cinque pozzi a largo diametro ad uso privato, insistenti sull'Acquifero Detritico-Alluvionale Plio-Quaternario del Sulcis;
- Quattro perforazioni ad uso privato, insistenti sull'Acquifero delle Vulcaniti Oligo-Mioceniche del Sulcis.

Le schede di campagna relative alla caratterizzazione delle postazioni, al campionamento ed al rilevamento dei dati quali/quantitativi delle acque sono riportate nell'Allegato 3.



Tavola 2.2 Ubicazione delle stazioni di prelievo dei campioni di acque sotterranee, con indicazione delle sigle di identificazione.



3. ESECUZIONE DELLE DETERMINAZIONI ANALITICHE

Le analisi fisico-chimiche sui campioni di suolo e acque per la determinazione dei parametri ai sensi del D.Lgs 152/06, tabella 1A e tab 2 dell'allegato 5 al titolo V parte Quarta sono state eseguite dal Servizio attività Laboratoristiche del Dipartimento provinciale Carbonia Iglesias di ARPA Sardegna. Sono state utilizzate metodiche IRSA-CNR e EPA, riconosciute a livello nazionale e internazionale.

Le analisi effettuate sui terreni per la ricerca dei metalli, solfati, azoto tot, fluoruri e fosforo sono state condotte sulla frazione granulometrica inferiore ai 2 mm. I risultati, riferiti sia alla frazione inferiore ai 2 mm sia al totale comprensivo dello scheletro, sono espressi in mg/kg sulla sostanza secca. I limiti di riferimento sono quelli riportati nella tab. 1 A dell'allegato 5 al titolo V parte Quarta del D.Lgs 152/06 per i siti a verde pubblico e privato. Nella tabella 3.1 sono elencati i parametri, i metodi di prova e le tecniche analitiche utilizzate e il limite di quantificazione per i suoli.

Le analisi sui campioni di acqua sotterranea per la determinazione dei metalli, anioni e cationi sono state effettuate dopo filtrazione con filtro in nitrato di cellulosa da 0.45 µm. Le analisi per la determinazione dell'azoto totale e del fosforo totale sono state effettuate sul campione tal quale. Relativamente al parametro Cromo VI , si sottolinea che i campioni di acqua analizzati hanno evidenziato valori di Cromo totale inferiori ai limiti dell'allegato 5 al titolo V parte Quarta del D.Lgs 152/06 per le acque sotterranee previsti per il Cromo VI . Pertanto la concentrazione del Cromo VI è stata considerata inferiore al valore riscontrato per il Cromo totale e non si è proceduto all'esecuzione della determinazione specifica.

I limiti di riferimento sono quelli riportati nella tab. 2 dell'allegato 5 al titolo V parte Quarta del D.Lgs 152/06 per le acque sotterranee. Nella tabella 3.2 sono elencati i parametri, i metodi di prova e le tecniche analitiche utilizzate e il limite di quantificazione per le acque sotterranee.

Tabella 3.1 Metodologie determinazioni analitiche sui suoli

| Parametro | Metodo di prova | Tecnica analitica | U.M | LdQ |
|-------------------|-------------------------------|-------------------|------------|------|
| pH | CNR IRSA Q64 Vol. 3 1985 p l | Potenziometria | | |
| Granulometria | ICRAM (2001- 2003) scheda 3 | Laser | % | |
| Peso specifico | CNR IRSA Q64 Vol. 2 1985 p l | | g/cm3 | |
| Redox | CNR IRSA Q64 Vol. 3 1985 p l | Potenziometria | | |
| Residuo a 105°C | DM 13/09/1999 p.II.2 | Gravimetria | % | |
| Alluminio | EPA 3051+EPA 6020/7020 | ICP-MS | mg/kg s.s. | 0,5 |
| Antimonio | EPA 3051+EPA 6020 | ICP/GFAA | mg/kg s.s. | 0,5 |
| Arsenico | EPA 3051+EPA 6020 | ICP-MS | mg/kg s.s. | 0,25 |
| Berillio | EPA 3051+EPA 6020 | ICP-MS | mg/kg s.s. | 0,25 |
| Cadmio | EPA 3051+EPA 6020 | ICP-MS | mg/kg s.s. | 0,25 |
| Cobalto | EPA 3051+EPA 6020 | I ICP-MS | mg/kg s.s. | 0,25 |
| Cromo tot. | EPA 3051+EPA 6020 | ICP-MS | mg/kg s.s. | 0,25 |
| Ferro | EPA 3051+EPA 7380 | FLAA | mg/kg s.s. | 10 |
| Manganese | EPA 3051+EPA 6020 | ICP-MS | mg/kg s.s. | 0,25 |
| Mercurio | EPA 3051+EPA 7471A | CVAA | mg/kg s.s. | 0,1 |
| Nichel | EPA 3051+EPA 6020 | ICP-MS | mg/kg s.s. | 0,25 |
| Piombo | EPA 3051+EPA 6020 | ICP-MS | mg/kg s.s. | 0,5 |
| Rame | EPA 3051+EPA 6020 | I ICP-MS | mg/kg s.s. | 0,5 |
| Selenio | EPA 3051+EPA 6020/7740 | ICP/GFAA | mg/kg s.s. | 0,25 |
| Stagno | EPA 3051+EPA 6020 | ICP-MS | mg/kg s.s. | 0,5 |
| Tallio | EPA 3051+EPA 6020 | ICP-MS | mg/kg s.s. | 0,25 |
| Zinco | EPA 3051+EPA 6020/7950 | ICP-MS/FLAA | mg/kg s.s. | 0,5 |
| Vanadio | EPA 3051+EPA 6020 | ICP-MS | mg/kg s.s. | 0,25 |
| Cromo VI | CNR IRSA Q64 Vol. 3 1985 p 16 | Spettrofotometria | mg/kg s.s. | 2 |
| Solfati solubili | DM 13/09/1999 p.IV.2 | IĊ | mg/kg s.s. | 25 |
| Fluoruri solubili | DM 13/09/1999 p.IV.2 | IC | mg/kg s.s. | 3 |
| Azoto totale | DM 13/09/1999 p.VII.1 | Ossidazione cat. | mg/kg s.s. | 0,2 |
| Fosforo | DM 13/09/1999 p.XV.1 | Spettrofotometria | mg/kg s.s. | 6 |

Tabella 3.2 Metodologie determinazioni analitiche sulle acque

| Parametro | Metodo di prova | Tecnica analitica | U.M | LdQ |
|---------------|----------------------|-------------------|------|------|
| pH | CNR IRSA Man.29/2003 | Potenziometria | | |
| Conducibilità | CNR IRSA Man.29/2003 | Potenziometria | μS | |
| Redox | CNR IRSA Man.29/2003 | Potenziometria | | |
| Argento | EPA 6020 | ICP-MS | μg/l | 0,5 |
| Alluminio | EPA 6020/7020 | ICP-MS | µg/l | 0,5 |
| Antimonio | EPA 6020 | ICP/GFAA | μg/l | 0,5 |
| Arsenico | EPA 6020 | ICP-MS | μg/l | 0,25 |
| Boro | EPA 6020 | ICP-MS | μg/l | 0,5 |
| Berillio | EPA 6020 | ICP-MS | µg/l | 0,25 |
| Cadmio | EPA 6020 | ICP-MS | µg/l | 0,25 |
| Cobalto | EPA 6020 | I ICP-MS | μg/l | 0,25 |
| Cromo tot. | EPA 6020 | ICP-MS | μg/l | 0,25 |
| Ferro | EPA 6020/ 7380 | ICP-MS/FLAA | μg/l | 10 |
| Manganese | EPA 7461/ 6020 | ICP-MS//GFAA | µg/l | 0,25 |
| Mercurio | EPA 7471A | CVAA | µg/l | 0,25 |
| Nichel | EPA 6020 | ICP-MS | μg/l | 0,25 |
| Piombo | EPA 6020 | ICP-MS | µg/l | 0,5 |
| Rame | EPA 6020 | I ICP-MS | µg/l | 0,5 |
| Selenio | EPA 6020/7740 | ICP/GFAA | µg/l | 0,25 |
| Tallio | EPA 6020 | ICP-MS | µg/l | 0,25 |
| Zinco | EPA 6020/7950 | ICP-MS/FLAA | µg/l | 0,5 |
| Vanadio | EPA 6020 | ICP-MS | µg/l | 0,25 |
| Solfati | CNR IRSA Man.29/2003 | IC | mg/l | 5 |
| Fluoruri | CNR IRSA Man.29/2003 | IC | mg/l | 0,1 |
| Nitriti | CNR IRSA Man.29/2003 | IC | mg/l | 0,1 |
| Cloruri | CNR IRSA Man.29/2003 | IC | mg/l | 5 |
| Calcio | CNR IRSA Man.29/2003 | IC | mg/l | 2 |
| Magnesio | CNR IRSA Man.29/2003 | IC | mg/l | 2 |
| Potassio | CNR IRSA Man.29/2003 | IC | mg/l | 2 |
| Sodio | CNR IRSA Man.29/2003 | IC | mg/l | 5 |

4. ANALISI DEI DATI SITO SPECIFICI

4.1. **Suoli**

Sui campioni prelevati la prima verifica eseguita è stata in relazione al contenuto di metalli. Le analisi hanno evidenziato per i seguenti campioni, superamenti dei valori dei parametri previsti dalla tab. 1 A dell'allegato 5 al titolo V parte Quarta del D.Lgs 152/06, per i siti a verde pubblico e privato.

Stazione QU/04

strato 0,20÷0,40 valore di berillio superiore al limite della tab. 1 A dell'allegato 5 al titolo V parte Quarta del D.Lgs 152/06 per i siti a verde pubblico e privato, sulla frazione passante ai 2 mm.

strato 0,40÷0,65 valore di berillio e cobalto superiori ai limiti della tab. 1 A dell'allegato 5 al titolo V parte Quarta del D.Lgs 152/06 per i siti a verde pubblico e privato, sulla frazione passante ai 2 mm.

Stazione QU/07 strato 0,50÷0,80;



valore di stagno superiore al limite della tab. 1 A dell'allegato 5 al titolo V parte Quarta del D.Lgs 152/06 per i siti a verde pubblico e privato, sia sulla frazione passante ai 2 mm che sul totale comprensivo dello scheletro.

Stazione QU/08 strato 0,00÷0,20, strato 0,40÷0,60,

valore di stagno superiore al limite della tab. 1 A dell'allegato 5 al titolo V parte Quarta del D.Lgs 152/06 per i siti a verde pubblico e privato, sia sulla frazione passante ai 2 mm che sul totale comprensivo dello scheletro.

Stazione QU/09 strato 0,00÷0,35

valore di piombo superiore al limite della tab. 1 A dell'allegato 5 al titolo V parte Quarta del D.Lgs 152/06 per i siti a verde pubblico e privato, sulla frazione passante ai 2 mm.

Stazione QU/10 strato 0,00÷0,25; strato 0,25÷0,60

valore di piombo superiore al limite della tab. 1 A dell'allegato 5 al titolo V parte Quarta del D.Lgs 152/06 per i siti a verde pubblico e privato, sia sulla frazione passante ai 2 mm che sul totale comprensivo dello scheletro

Stazione QU/11 strato $0.00 \div 0.15$; strato $0.15 \div 0.60$; strato $0.60 \div 1.00$;

valore di piombo superiore al limite della tab. 1 A dell'allegato 5 al titolo V parte Quarta del D.Lgs 152/06 per i siti a verde pubblico e privato, sia sulla frazione passante ai 2 mm che sul totale comprensivo dello scheletro.

Stazione QU/14 strato 0,00÷0,20; strato 0,40÷0,60;

valore di stagno superiore al limite della tab. 1 A dell'allegato 5 al titolo V parte Quarta del D.Lgs 152/06 per i siti a verde pubblico e privato, sia sulla frazione passante ai 2 mm che sul totale comprensivo dello scheletro.

Stazione QU/17 strato 0,00÷0,20; strato 0,20÷0,60; strato 0,60÷0,80;

valore di stagno superiore al limite della tab. 1 A dell'allegato 5 al titolo V parte Quarta del D.Lgs 152/06 per i siti a verde pubblico e privato, sia sulla frazione passante ai 2 mm che sul totale comprensivo dello scheletro.

Stazione VU/01 strato 0,00÷0,20; strato 0,20 ÷0,40;

valore di stagno superiore al limite della tab. 1 A dell'allegato 5 al titolo V parte Quarta del D.Lgs 152/06 per i siti a verde pubblico e privato, sulla frazione passante ai 2 mm.

Stazione VU/02 strato 0,00÷0,10; strato 0,10 ÷0,20; strato 0,20 ÷0,25;

valore di berillio, superiori ai limiti della tab. 1 A dell'allegato 5 al titolo V parte Quarta del D.Lgs 152/06 per i siti a verde pubblico e privato, sulla frazione passante ai 2 mm, valori di piombo superiori alla tab. 1B sia sulla frazione passante ai 2 mm che sul totale comprensivo dello scheletro nei primi due strati. Zinco solo nel primo strato e stagno nel terzo strato, entrambi sulla frazione passante ai 2 mm.

Stazione VU/03 strato 0,00÷0,10; strato 0,10 ÷0,20; strato 0,20 ÷0,30;

valore di piombo superiore al limite della tab. 1 A dell'allegato 5 al titolo V parte Quarta del D.Lgs 152/06 per i siti a verde pubblico e privato, sia sulla frazione passante ai 2 mm che sul totale



comprensivo dello scheletro; sul primo strato valore superiore anche per lo zinco sulla frazione passante ai 2mm.

Stazione VU/05 strato 0,00÷0,15

valore di piombo superiore al limite della tab. 1 A dell'allegato 5 al titolo V parte Quarta del D.Lgs 152/06 per i siti a verde pubblico e privato, sulla frazione passante ai 2 mm.

Stazione VU/06 strato 0,20÷0,35

valore di berillio e stagno superiori ai limiti della tab. 1 A dell'allegato 5 al titolo V parte Quarta del D.Lgs 152/06 per i siti a verde pubblico e privato, sia sulla frazione passante ai 2 mm che sul totale comprensivo dello scheletro.

Stazione VU/08 strato 0,15÷0,40; strato 0,40÷0,60;

valore di stagno superiore al limite della tab. 1 A dell'allegato 5 al titolo V parte Quarta del D.Lgs 152/06 per i siti a verde pubblico e privato, sia sulla frazione passante ai 2 mm che sul totale comprensivo dello scheletro.

Stazione VU/10 strato 0,00÷0,10; strato 0,35÷0,55;

nel primo strato valore di cadmio, piombo e zinco superiore al limite della tab. 1 A dell'allegato 5 al titolo V parte Quarta del D.Lgs 152/06 per i siti a verde pubblico e privato, sia sulla frazione passante ai 2 mm che sul totale comprensivo dello scheletro . Nel terzo strato valore di berillio, sulla frazione passante ai 2 mm

Stazione VU/17 strato 0,00÷0,20 strato 0,20÷0,40 strato 0,40÷0,50

nel primo strato valore di cadmio superiore al limite della tab. 1 A dell'allegato 5 al titolo V parte Quarta del D.Lgs 152/06 per i siti a verde pubblico e privato, sia sulla frazione passante ai 2 mm che sul totale comprensivo dello scheletro. Nei due strati sottostanti anche valore di vanadio sulla frazione passante ai 2 mm e anche sul totale comprensivo dello scheletro nel secondo strato. Tutte le analisi eseguite, insieme con l'ubicazione geografica dei campioni e il riferimento allo strato di campionamento, sono raccolte in un database, formato .xls e .mdb allegato a questo rapporto.

Sono state elaborate tavole relative ai parametri che mostrano superamenti tabellari oppure valori rilevanti e sono state riunite nell'Allegato 3, tavole geochimiche. In queste sono rappresentati i punti di prelievo distinti tra VU e QU insieme con i valori del parametro analizzato. Nella prima tavola sono rappresentati i risultati delle analisi granulometriche nei livelli campionati, in forma di grafico per visualizzare la composizione media. Le successive tre tavole mostrano la distribuzione areale dei terreni distinti in quattro classi: ghiaiosi, sabbiosi, intermedi e limosi.

Dalla tavola 1 alla tavola 15 sono rappresentati i tre livelli campionati in un unico foglio per meglio apprezzare le variazioni dei parametri. Inoltre nella stessa tavola sono state rappresentate anche le analisi relative allo stesso parametro analitico nelle stazioni relative alle acque sotterranee.

I parametri oggetto delle tavole sono: pH, Solfati solubili, Fosforo totale, Alluminio, Berillio, Cadmio, Cobalto, Mercurio, Ferro, Manganese, Piombo, Stagno, Vanadio e Zinco. Le ultime quattro tavole sono state elaborate sulla base del confronto tra i dati di questa indagine e quella relativa al monitoraggio periodico condotto dal Dipartimento ARPAS di Carbonia Iglesias sull'area ad Alto Rischio.



4.2. Acque sotterranee

Le analisi eseguite sui campioni di acqua sotterranea hanno evidenziato nel punto di prelievo identificato con il codice QU06, valori di manganese e solfati superiore al limite previsto dalla tab. 2 dell'allegato 5 al titolo V parte Quarta del D.Lgs 152/06 per le acque sotterranee. I campioni prelevati nei punti identificati con i codici QU01 - 04 e 05 hanno evidenziato valore di solfati superiori al limite previsto dalla tab. 2 dell'allegato 5 al titolo V parte Quarta del D.Lgs 152/06 per le acque sotterranee.

Nella tabella n. 4.2 sono riportati i valori dei parametri rapportati ai limiti della tabella 2 dell'allegato 5 al titolo V parte Quarta del D.Lgs. 152/06.

Dall'osservazione generale dei risultati delle determinazioni analitiche sui campioni prelevati, si verifica che il Mg, nell'acquifero vulcanico, presenta un valore massimo (136 mg/l) più alto che nell'acquifero quaternario (94 mg/l), ma un valore minimo più basso (41 mg/l), rispetto ai 61 mg/l nell'acquifero quaternario.

Anche il Ca presenta un valore minimo (54 mg/l) nell'acquifero vulcanico, mentre il valore massimo (352 mg/l) è stato riscontrato nell'acquifero quaternario.

Per quanto riguarda il Na, sia il valore minimo (130 mg/l) che il massimo (704 mg/l) sono stati riscontrati nell'acquifero quaternario, rispetto al valore minimo di 211 mg/l ed al valore massimo di 527 mg/l dell'acquifero vulcanico.

Il K presenta tenori più o meno simili in entrambe gli acquiferi, infatti il valore minimo riscontrato nell'acquifero vulcanico è di 10 mg/l e 11 mg/l nell'acquifero quaternario, mentre i valori massimi sono rispettivamente di 66 mg/l e 72 mg/l.

Per quanto riguarda gli anioni, si osserva che l'SO₄, nelle acque dell'acquifero quaternario presenta sia il valore minimo (167 mg/l) che il valore massimo (708 mg/l).

Per quanto riguarda il Cl, le concentrazioni riscontrate sono decisamente più alte nell'acquifero quaternario (valore max di 1163 mg/l) anche se in questo acquifero è stato riscontrato il valore minimo di 141 mg/l.

La conducibilità media riscontrata nelle acque dell'acquifero quaternario è risultata superiore, 2.513 µS/cm, rispetto a quella dell'acquifero vulcanico, 1.978 µS/cm.

Questi ultimi due parametri sono certamente influenzati dalla vicinanza relativa dei punti d'acqua alla linea di costa e dal fenomeno già rilevato in quest'area dell'intrusione del cuneo salino a causa dei prelievi sulle falde acquifere da parte delle industrie del polo di Portovesme.



Tabella 4.2. Risultati analitici acque sotterranee, evidenziati i superamenti tabellari

| Parametri | ID Staz | U.M. | QU_01 | VU_02 | VU_03 | QU_04 | QU_05 | QU_06 | VU_07 | VU_08 | QU_09 | LdQ | DLgs 152/06 Tab. 2 |
|---------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|--------------------------|
| Soggiacenza | * | m | 8.75 | n.r. | 43.75 | 3.30 | 1.30 | 2.45 | n.r. | 6.45 | 1.95 | | |
| рН | * | | 6.88 | 6.19 | 6.67 | 6.73 | 7.06 | 6.63 | 6.15 | 6.97 | 7.46 | | |
| Conducibilità | * | μS/cm | 1615 | 1150 | 2410 | 3250 | 2980 | 2190 | 2200 | 2150 | 2530 | | |
| Temperatura | * | °C | 17.7 | 20.7 | 20.3 | 17.8 | 19.4 | 20.3 | n.r. | 20.5 | 16.7 | | |
| Redox | * | mV | 95.0 | 193.5 | 169.9 | 151.4 | 35.3 | 99.5 | 186.5 | 188.0 | 214.0 | | |
| Alluminio | Al | μg/l | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | 0.5 | 200 |
| Antimonio | Sb | μg/l | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | 0.5 | 5 |
| Argento | Ag | μg/l | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | 0.5 | 10 |
| Arsenico | As | μg/l | 2 | 2 | 0.6 | 1 | 0.6 | 0.6 | 1.0 | 2.0 | 4.0 | 0.25 | 10 |
| Berillio | Ве | μg/l | <0,25 | <0,25 | <0,25 | <0,25 | <0,25 | <0,25 | <0,25 | <0,25 | <0,25 | 0.25 | 4 |
| Cadmio | Cd | μg/l | <0,25 | <0,25 | <0,25 | <0,25 | <0,25 | <0,25 | <0,25 | <0,25 | <0,25 | 0.25 | 5 |
| Cobalto | Co | μg/l | <0,25 | <0,25 | <0,25 | <0,25 | <0,25 | <0,25 | <0,25 | <0,25 | <0,25 | 0.25 | 50 |
| Cromo tot | Cr tot | μg/l | 0.3 | 2.0 | 3.0 | 2.0 | 2.0 | 0.8 | 2.0 | 3.0 | 3.0 | 0.25 | 50 |
| Cromo VI | CrVI | μg/l | <0,3 | <2 | <3 | <2 | <2 | <0,8 | <2 | <3 | <3 | | 5 |
| Ferro | Fe | μg/l | <10 | <10 | <10 | <10 | 26.0 | <10 | <10 | <10 | <10 | 10.0 | 200 |
| Mercurio | Hg | μg/l | <0,25 | <0,25 | <0,25 | <0,25 | <0,25 | <0,25 | <0,25 | <0,25 | <0,25 | 0.25 | 1 |
| Nichel | Ni | μg/l | 2 | 0.5 | 0.7 | 2.0 | 1 | 2 | 1 | 0.6 | 8.0 | 0.25 | 20 |
| Piombo | Pb | μg/l | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | 0.50 | 10 |
| Rame | Cu | μg/l | 16 | <0,5 | <0,5 | 8.0 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | 3 | <0,5 | 0.50 | 1000 |
| Selenio | Se | μg/l | 6 | 0.6 | 4 | 4 | 2 | 1 | 1 | 3 | 3 | 0.25 | 10 |
| Manganese | Mn | μg/l | 21 | <0,25 | <0,25 | 109 | 3 | 171 | 6 | <0,25 | <0,25 | 0.25 | 50 |
| Tallio | TI | μg/l | <0,25 | <0,25 | <0,25 | <0,25 | <0,25 | <0,25 | <0,25 | <0,25 | <0,25 | 0.25 | 2 |
| Zinco | Zn | μg/l | 50 | 8 | 10 | 38 | 37 | 54 | 352 | 48 | 3 | 0.50 | 3000 |
| Boro | В | μg/l | 91 | 78 | 192 | 242 | 350 | 95 | 171 | 180 | 233 | 0.50 | 1000 |
| Vanadio | V | μg/l | 3 | 0.5 | 0.3 | 1 | 0.8 | 1 | 0.3 | 13 | 18 | 0.25 | |
| Fluoruri | F | μg/l | 220 | <100 | 200 | 300 | 1180 | <100 | 100 | 130 | 120 | 100 | 1500 |
| Nitriti | NO_2 | μg/l | <100 | <100 | <100 | <100 | <100 | <100 | <100 | <100 | <100 | 100 | 500 |
| Solfati | SO ₄ | mg/l | 708 | 58 | 96 | 343 | 404 | 377 | 226 | 116 | 167 | 5 | 250 |
| Cloruri | CI | mg/l | 141 | 394 | 830 | 1163 | 922 | 569 | 633 | 614 | 774 | 5 | |
| Calcio | Ca | mg/l | 352 | 54 | 98 | 175 | 178 | 135 | 73 | 96 | 123 | 2 | |
| Magnesio | Mg | mg/l | 61 | 41 | 136 | 94 | 91 | 92 | 48 | 51 | 68 | 2 | |
| Potassio | K | mg/l | 11 | 10 | 37 | 43 | 25 | 25 | 22 | 66 | 72 | 2 | |
| Sodio | Na | mg/l | 130 | 211 | 527 | 683 | 704 | 303 | 393 | 377 | 480 | 5 | |

5. DETERMINAZIONE DEI VALORI DI FONDO

5.1. Suoli

5.1.1. Analisi statistica dei dati

Utilizzando il data set costituito dai campioni di suolo si è proceduto, secondo quanto riportato nel Protocollo APAT, all'identificazione ed al trattamento dei valori "non detect" e degli "outlier".

I primi rappresentano le concentrazioni al di sotto del limite di rilevabilità (Detection Limit) dello strumento di laboratorio utilizzato e vengono indicati, nei bollettini analitici, come inferiori al DL stesso. In base alle indicazioni del protocollo APAT e delle "Linee guida per la determinazione dei valori di fondo naturale nell'ambito della bonifica dei siti contaminati", della Provincia di Milano del 2003, i dati sono stati trattati utilizzando il metodo della sostituzione semplice ("Simple Substitution Methods"), assegnando ai "non detect", un valore pari alla metà del Detection Limit. Quando il numero dei "non detect" è risultato superiore al 15% del data set, i dati sono stati trattati utilizzando il metodo della mediana.

Nei casi in cui la percentuale di dati inferiore al limite di rilevabilità è risultata superiore al 50%, il data set è stato escluso dalla trattazione, perché statisticamente non valido e perché i bassissimi valori di concentrazione dell'elemento in oltre la metà dei campioni indicano una generale assenza dello stesso nei suoli dell'area.

In questo caso il valore di riferimento da utilizzare è quello riportato nel D.Lgs. 152/06 (tabella 1A per "siti ad uso verde pubblico, privato o residenziale" e 1B per "siti ad uso commerciale e industriale).

Gli "outlier" vengono definiti quali "valori di un data set che non sono rappresentativi dell'insieme di dati nel suo complesso". Lo studio della distribuzione dei dati relativi a ciascun analita è stato realizzato tramite l'utilizzo del software PROUCL 4.0, mediante la costruzione e l'analisi della curva Quantile-Quantile (Allegato 4), che ha permesso di individuare i potenziali "outlier".

I potenziali "outlier" sono valori di concentrazione che statisticamente si discostano dal resto della popolazione. Nel caso dei valori di fondo di un'area a vocazione mineraria, tali anomalie possono essere dovute alla contaminazione legata all'attività estrattiva, oppure alla presenza sul territorio di porzioni di giacimento o mineralizzazioni non coltivate e non interessate da ricerca. Nel primo caso il campione deve essere escluso, mentre nel secondo deve essere compreso nel data set perché rappresentativo di una situazione naturale e caratteristica del sito.

I potenziali "outlier" evidenziati dai grafici Quantile-Quantile sono stati oggetto di controllo sul campo, finalizzato a verificare l'eventuale presenza di sorgenti di contaminazione non individuabili sulla base della cartografia tematica e delle fotografie aeree. Il data set così costituito è stato poi esaminato per individuare gli analiti per i quali determinare il valore di fondo naturale. I dati, suddivisi nei due gruppi litologici individuati (sedimenti quaternari, vulcaniti effusive), sono stati confrontati con le Concentrazioni Soglia di Contaminazione della tabella 1A del D.Lgs. 152/06 e sono stati selezionati gli analiti che mostrano valori superiori alle CSC.

I principali descrittori statistici relativi ai campioni selezionati vengono riportati nelle tabelle seguenti, suddivisi per litologie. Esaminando i risultati delle determinazioni analitiche si possono riportate una serie di considerazioni riguardanti i descrittori statistici principali, suddividendo il set di dati nelle due popolazioni VU (vulcaniti) e QU (sedimenti).



Per quanto riguarda i non-detect (inferiori ai limiti di quantificazione analitici) nella tabella 5.1 sono riportati i valori determinati per le stazioni VU. Da questi si può vedere come per quanto riguarda Azoto Tot., SO₄ sol., Antimonio, Cadmio, Cromo VI, Mercurio, Stagno e Tallio il numero dei campioni con valori inferiori al limite di quantificazione è superiore al 50%.

Tabella 5.1. Stazioni VU, numero non-detect

| VU | N Tot | P tot | F sol | SO ₄ sol | ΑI | Sb | As | Ве | Cd | Со | Cr tot | Cr VI |
|--|--------------|----------------|---------------|---------------------|---------------|---------------|----------------|---------------|------|---------------|---------------|-------|
| DL | 0.2 | 6 | 3 | 25 | 0.5 | 0.5 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 2 |
| N° <dl< td=""><td>47</td><td>0</td><td>14</td><td>33</td><td>0</td><td>62</td><td>0</td><td>11</td><td>36</td><td>0</td><td>0</td><td>63</td></dl<> | 47 | 0 | 14 | 33 | 0 | 62 | 0 | 11 | 36 | 0 | 0 | 63 |
| N° Oss | 63 | 63 | 63 | 63 | 63 | 63 | 63 | 63 | 63 | 63 | 63 | 63 |
| (N° <dl) %<="" (n°="" oss)="" td=""><td>74.6</td><td>0.0</td><td>22.2</td><td>52.4</td><td>0.0</td><td>98.4</td><td>0.0</td><td>17.5</td><td>57.1</td><td>0.0</td><td>0.0</td><td>100.0</td></dl)> | 74.6 | 0.0 | 22.2 | 52.4 | 0.0 | 98.4 | 0.0 | 17.5 | 57.1 | 0.0 | 0.0 | 100.0 |
| | | | | | | | | | | | | |
| VU | Fe | Mn | Hg | Ni | Pb | Cu | Se | Sn | TI | ٧ | Zn | |
| DL DL | Fe 10 | Mn 0.25 | Hg 0.1 | Ni 0.25 | Pb 0.5 | Cu 0.5 | Se 0.25 | Sn 0.5 | | V 0.25 | Zn 0.5 | |
| | | | | | | | | | | | | |
| DL | 10 | 0.25 | 0.1 | 0.25 | | 0.5 | 0.25 | 0.5 | 0.25 | 0.25 | 0.5 | |

Nella tabella 5.2 per le stazioni QU, gli elementi con più del 50%, di valori inferiori al DL, sono: Azoto Tot., Antimonio, Cromo VI, Mercurio, Selenio, e Tallio.

Tabella 5.2 Stazioni QU, numero non-detect.

| QU | N Tot | P tot | F sol | SO4 sol | ΑI | Sb | As | Be | Cd | Со | Cr tot | Cr VI |
|---|-------|-------|-------|---------|-----|------|------|------|------|------|--------|-------|
| DL | 0.2 | 6 | 3 | 25 | 0.5 | 0.5 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 2 |
| N° <dl< td=""><td>57</td><td>0</td><td>11</td><td>21</td><td>0</td><td>55</td><td>0</td><td>7</td><td>26</td><td>0</td><td>0</td><td>57</td></dl<> | 57 | 0 | 11 | 21 | 0 | 55 | 0 | 7 | 26 | 0 | 0 | 57 |
| N° Oss | 57 | 57 | 57 | 57 | 57 | 57 | 57 | 57 | 57 | 57 | 57 | 57 |
| (N° <dl) %<="" (n°="" oss)="" td=""><td>100.0</td><td>0.0</td><td>19.3</td><td>36.8</td><td>0.0</td><td>96.5</td><td>0.0</td><td>12.3</td><td>45.6</td><td>0.0</td><td>0.0</td><td>100.0</td></dl)> | 100.0 | 0.0 | 19.3 | 36.8 | 0.0 | 96.5 | 0.0 | 12.3 | 45.6 | 0.0 | 0.0 | 100.0 |
| QU | Fe | Mn | Hg | Ni | Pb | Cu | Se | Sn | TI | ٧ | Zn | |
| DL | 10 | 0.25 | 0.1 | 0.25 | 0.5 | 0.5 | 0.25 | 0.5 | 0.25 | 0.25 | 0.5 | |
| N° <dl< td=""><td>0</td><td>0</td><td>50</td><td>0</td><td>0</td><td>0</td><td>43</td><td>25</td><td>40</td><td>0</td><td>0</td><td></td></dl<> | 0 | 0 | 50 | 0 | 0 | 0 | 43 | 25 | 40 | 0 | 0 | |
| N° Oss | 57 | 57 | 57 | 57 | 57 | 57 | 57 | 57 | 57 | 57 | 57 | |
| (N° <dl) %<="" (n°="" oss)="" td=""><td>0.0</td><td>0.0</td><td>87.7</td><td>0.0</td><td>0.0</td><td>0.0</td><td>75.4</td><td>43.9</td><td>70.2</td><td>0.0</td><td>0.0</td><td></td></dl)> | 0.0 | 0.0 | 87.7 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 75.4 | 43.9 | 70.2 | 0.0 | 0.0 | |

Nelle tabelle seguenti vengono riportati i principali descrittori statistici relativamente alle determinazioni analitiche sui suoli. Per la trattazione statistica, così come proposto dalle Linee Guida APAT-ISS, si è proceduto a trasformare i valori inferiori al DL, nella metà del valore di DL per ogni elemento.

Tabella 5.3 Descrittori statistici principali nelle determinazioni analitiche su campioni Stazioni QU, suddivisi per strati.

| Variabile QU_2mm | N° | | Min | | | Max | | | Media | | | Mediana | | DevStd | | | |
|---------------------------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|-------|--------|--------|--------|--|
| | Oss | QU_1 | QU_2 | QU_3 | QU_1 | QU_2 | QU_3 | QU_1 | QU_2 | QU_3 | QU_1 | QU_2 | QU_3 | QU_1 | QU_2 | QU_3 | |
| Res. 105 °C % | 19 | 89.03 | 87.3 | 87.17 | 98.66 | 98.63 | 97.46 | 94.6 | 93.1 | 92.7 | 95.3 | 94.1 | 93.3 | 2.54 | 3.442 | 3.294 | |
| ps mg/ml | 19 | 1.99 | 1.87 | 1.82 | 2.53 | 2.36 | 2.68 | 2.2 | 2.1 | 2.2 | 2.2 | 2.2 | 2.2 | 0.137 | 0.133 | 0.207 | |
| scheletro>2 mm % | 19 | 0 | 0 | 0 | 29.39 | 45.68 | 33.88 | 7.0 | 7.4 | 8.2 | 3.5 | 4.1 | 4.5 | 8.388 | 11.29 | 9.8 | |
| sabbie 0.063÷2 mm % | 19 | 21.44 | 13.8 | 7.201 | 92.9 | 99.93 | 100 | 56.1 | 50.1 | 50.2 | 54.0 | 41.1 | 48.0 | 22.58 | 26.18 | 24.13 | |
| limi 0.004÷0.063 mm % | 19 | 6.74 | 0.06 | 0 | 57.24 | 59.7 | 62.23 | 30.3 | 33.1 | 32.1 | 28.3 | 36.7 | 31.8 | 16.27 | 18.63 | 16.45 | |
| argille 0.0001÷0.004 mm % | 19 | 0.36 | 0.01 | 0 | 12.07 | 22.76 | 19.76 | 6.6 | 9.4 | 9.5 | 6.1 | 8.6 | 9.1 | 3.6 | 6.406 | 5.724 | |
| рН | 19 | 6.04 | 6.16 | 6.61 | 8.86 | 9.93 | 9.7 | 7.2 | 7.5 | 7.9 | 7.0 | 7.2 | 7.5 | 0.786 | 1.048 | 0.969 | |
| Pot. Redox mV | 19 | 207.1 | 112.9 | 188.1 | 354.8 | 368 | 342.5 | 299.6 | 283.8 | 273.4 | 303.2 | 289.8 | 282.7 | 41.12 | 61.97 | 45.57 | |
| Azoto tot. % | 19 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0 | 0 | 0 | |
| Fosforo totale mg/kg | 19 | 91.2 | 57.9 | 94.6 | 2053 | 1970 | 1165 | 556 | 508 | 462 | 440.3 | 407.0 | 353.8 | 457.5 | 442.6 | 295.4 | |
| Fluoruri solubili | 19 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 11.3 | 14.8 | 14.6 | 4.7 | 5.4 | 5.9 | 4.9 | 5.0 | 5.6 | 2.371 | 4.06 | 3.705 | |
| Solfati solubili mg/kg | 19 | 15 | 15 | 15 | 201 | 469 | 535 | 32.9 | 77.7 | 112.7 | 15.0 | 55.6 | 56.5 | 42.75 | 103.5 | 144.9 | |
| Alluminio mg/kg | 19 | 3453 | 3208 | 3030 | 32851 | 67245 | 59719 | 15721 | 22529 | 20915 | 13317 | 17333 | 18782 | 9235 | 17298 | 15124 | |
| Antimonio mg/kg | 19 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.773 | 0.25 | 0.68 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.12 | N/A | 0.0986 | |
| Arsenico mg/kg | 19 | 1.848 | 1.707 | 0.896 | 12.03 | 14.46 | 12.7 | 5.8 | 6.8 | 6.6 | 5.1 | 5.8 | 7.7 | 2.706 | 3.572 | 3.145 | |
| Berillio mg/kg | 19 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 1.336 | 2.359 | 2.151 | 0.6 | 0.9 | 0.8 | 0.5 | 0.9 | 0.6 | 0.397 | 0.647 | 0.56 | |
| Cadmio mg/kg | 19 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 1.449 | 1.031 | 0.798 | 0.6 | 0.4 | 0.3 | 0.6 | 0.3 | 0.2 | 0.435 | 0.272 | 0.231 | |
| Cobalto mg/kg | 19 | 0.652 | 0.64 | 0.57 | 8.304 | 12.34 | 26.63 | 4.1 | 4.8 | 4.8 | 4.7 | 4.5 | 3.2 | 2.521 | 3.577 | 5.794 | |
| Cromo tot mg/kg | 19 | 2.935 | 2.347 | 2.509 | 30.07 | 58.68 | 55 | 13.4 | 16.5 | 16.5 | 13.4 | 12.1 | 13.2 | 7.301 | 13.63 | 12.71 | |
| Cromo VI mg/kg | 19 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | N/A | N/A | N/A | |
| Ferro mg/kg | 19 | 2020 | 1709 | 1551 | 22147 | 43876 | 40291 | 11157 | 15258 | 13159 | 12676 | 17293 | 9527 | 6363 | 10945 | 9828 | |
| Manganese mg/kg | 19 | 52.17 | 42.68 | 29.11 | 801.2 | 1004 | 2738 | 316 | 344 | 368 | 277 | 209 | 148 | 221.1 | 310.4 | 610 | |
| Mercurio mg/kg | 19 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.117 | 0.392 | 0.188 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.0251 | 0.0789 | 0.0328 | |
| Nichel mg/kg | 19 | 2.372 | 1.569 | 1.824 | 14.7 | 34.06 | 41.68 | 7.0 | 9.0 | 9.3 | 6.7 | 6.4 | 6.1 | 3.485 | 8.046 | 9.084 | |
| Piombo mg/kg | 19 | 10.38 | 8.109 | 4.903 | 127.2 | 141.4 | 125.9 | 42.8 | 43.7 | 32.3 | 28.2 | 30.0 | 16.3 | 35.38 | 40.33 | 31.46 | |
| Rame mg/kg | 19 | 1.363 | 1.174 | 1.202 | 24.14 | 15.45 | 15.45 | 9.2 | 7.0 | 7.0 | 7.7 | 5.0 | 5.9 | 7.32 | 4.859 | 4.577 | |
| Selenio mg/kg | 19 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.398 | 0.616 | 2.395 | 0.2 | 0.2 | 0.3 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.0934 | 0.124 | 0.523 | |
| Stagno mg/kg | 19 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 1.545 | 1.626 | 1.616 | 0.7 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.5 | 0.426 | 0.385 | 0.441 | |
| Tallio mg/kg | 19 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.299 | 0.718 | 0.922 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.0589 | 0.147 | 0.185 | |
| Vanadio mg/kg | 19 | 8.178 | 5.228 | 4.561 | 56.55 | 80.32 | 76.3 | 26.1 | 30.3 | 28.8 | 24.4 | 29.9 | 22.0 | 15.05 | 21.02 | 19.77 | |
| Zinco mg/kg | 19 | 22.44 | 17.61 | 12.66 | 101.2 | 99.9 | 90.95 | 55.8 | 53.3 | 47.8 | 49.9 | 52.8 | 41.2 | 22.51 | 24.63 | 23.72 | |



Tabella 5.4 Descrittori statistici principali nelle determinazioni analitiche su campioni Stazioni VU, suddivisi per strati.

| Variabile VU_2mm | N° | | Min | | | Max | | | Media | | | Mediana | | DevStd | | | |
|---------------------------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|-------|---------|-------------|--------|--------|--------|--|
| | Oss | VU_1 | VU_2 | VU_3 | VU_1 | VU_2 | VU_3 | VU_1 | VU_2 | VU_3 | VU_1 | VU_2 | VU_3 | VU_1 | VU_2 | VU_3 | |
| Res. 105 °C % | 21 | 75.26 | 78.85 | 77.62 | 97.23 | 96.91 | 97.19 | 88.5 | 89.21 | 88.87 | 88.35 | 89.21 | 90.07 | 6.103 | 5.166 | 5.429 | |
| Ps mg/ml | 21 | 1.68 | 1.76 | 1.56 | 2.51 | 2.61 | 2.47 | 2.092 | 2.105 | 2.038 | 2.11 | 2.08 | 2.04 | 0.212 | 0.207 | 0.2 | |
| scheletro>2 mm % | 21 | 0 | 0 | 0 | 51.36 | 69.74 | 83.87 | 18.89 | 22.63 | 25.11 | 17.14 | 19.31 | 18.26 | 14.05 | 20.33 | 24.15 | |
| sabbie 0.063÷2 mm % | 21 | 21.22 | 11 | 4.535 | 93.24 | 92.43 | 94.23 | 44.12 | 40.27 | 36.49 | 37.18 | 35.34 | 31.58 | 21.29 | 24.81 | 23.8 | |
| limi 0.004÷0.063 mm % | 21 | 6.02 | 6.407 | 4.68 | 55.42 | 61 | 63.97 | 30.18 | 29.66 | 30.63 | 30.06 | 28.45 | 29.23 | 12.5 | 14.68 | 15.75 | |
| argille 0.0001÷0.004 mm % | 21 | 0.74 | 1.12 | 1.09 | 12.74 | 12.14 | 19.73 | 6.802 | 7.438 | 7.768 | 7.067 | 6.86 | 7.047 | 3.111 | 3.258 | 4.395 | |
| pH | 21 | 5.85 | 5.93 | 5.42 | 8.71 | 8.67 | 8.82 | 6.776 | 6.961 | 6.948 | 6.66 | 6.83 | 6.86 | 0.679 | 0.708 | 0.871 | |
| Pot. Redox mV | 21 | 100.6 | 206.8 | 201 | 393.1 | 370.2 | 386.9 | 301.4 | 304 | 297.4 | 315.9 | 320.2 | 300.1 | 60.85 | 46.09 | 48.02 | |
| Azoto tot. % | 21 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.46 | 0.42 | 0.32 | 0.172 | 0.14 | 0.133 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.116 | 0.0821 | 0.0708 | |
| Fosforo totale mg/kg | 21 | 102.1 | 95.8 | 31.4 | 897.9 | 1248 | 1118 | 426.4 | 438.5 | 429.4 | 353.4 | 387.5 | 384.7 | 220.2 | 269.7 | 265.5 | |
| Fluoruri solubili | 21 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 15.5 | 22.2 | 16 | 6.557 | 6.215 | 5.252 | 6.36 | 4.99 | 3.75 | 3.73 | 4.91 | 4.307 | |
| Solfati solubili mg/kg | 21 | 12.5 | 12.5 | 12.5 | 57.8 | 37.7 | 103.8 | 21.71 | 20.19 | 28.18 | 12.5 | 17.1 | 26.2 | 13.76 | 8.289 | 20.74 | |
| Alluminio mg/kg | 21 | 4068 | 4276 | 3506 | 44912 | 96244 | 60923 | 19566 | 24676 | 27359 | 17459 | 20014 | 22617 | 11363 | 20200 | 14751 | |
| Antimonio mg/kg | 21 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.75 | 0.25 | 0.25 | 0.274 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.109 | N/A | N/A | |
| Arsenico mg/kg | 21 | 2.488 | 1.788 | 1.034 | 6.935 | 7.924 | 9.07 | 4.018 | 4.187 | 5.166 | 3.239 | 4.011 | 5.062 | 1.546 | 1.575 | 2.28 | |
| Berillio mg/kg | 21 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 2.41 | 2.39 | 2.532 | 0.718 | 0.827 | 0.977 | 0.64 | 0.78 | 0.76 | 0.537 | 0.574 | 0.64 | |
| Cadmio mg/kg | 21 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 4.33 | 0.965 | 0.33 | 0.83 | 0.321 | 0.159 | 0.577 | 0.15 | 0.15 | 0.99 | 0.243 | 0.0393 | |
| Cobalto mg/kg | 21 | 0.558 | 0.565 | 0.639 | 9.603 | 13.09 | 7.964 | 2.852 | 2.968 | 3.217 | 2.82 | 2.83 | 2.804 | 2.122 | 2.825 | 2 | |
| Cromo tot mg/kg | 21 | 2.419 | 2.897 | 2.555 | 19.26 | 25.13 | 47.17 | 8.869 | 9.24 | 12.89 | 7.62 | 7.398 | 8.738 | 4.239 | 5.438 | 10.46 | |
| Cromo VI mg/kg | 21 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | N/A | N/A | N/A | |
| Ferro mg/kg | 21 | 3148 | 3458 | 3058 | 28191 | 57622 | 43111 | 13457 | 16236 | 17383 | 13235 | 15416 | 15907 | 7116 | 12175 | 8895 | |
| Manganese mg/kg | 21 | 43.63 | 31.05 | 42.26 | 1240 | 1015 | 1149 | 354.7 | 287.7 | 303.1 | 254 | 165.2 | 225.1 | 311.5 | 274.9 | 269.9 | |
| Mercurio mg/kg | 21 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 3.725 | 1.414 | 0.2 | 0.362 | 0.207 | 0.0748 | 0.13 | 0.05 | 0.05 | 0.801 | 0.306 | 0.0457 | |
| Nichel mg/kg | 21 | 0.837 | 0.78 | 0.745 | 12.44 | 15.4 | 14.35 | 5.249 | 4.74 | 5.425 | 4.49 | 4.025 | 4.118 | 2.755 | 3.293 | 3.871 | |
| Piombo mg/kg | 21 | 9.209 | 5.125 | 3.939 | 1441 | 1460 | 1274 | 132.5 | 109.7 | 100.6 | 44.44 | 28.25 | 20 | 308.2 | 314.4 | 274.4 | |
| Rame mg/kg | 21 | 1.196 | 1.037 | 1.532 | 21.14 | 23.07 | 15.1 | 7.096 | 6.3 | 5.194 | 5.86 | 4.678 | 3.769 | 4.341 | 4.907 | 3.917 | |
| Selenio mg/kg | 21 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.876 | 1.087 | 1.017 | 0.356 | 0.351 | 0.401 | 0.303 | 0.272 | 0.4 | 0.24 | 0.261 | 0.244 | |
| Stagno mg/kg | 21 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 1.4 | 4.868 | 2.487 | 0.528 | 0.717 | 0.587 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.339 | 1.006 | 0.597 | |
| Tallio mg/kg | 21 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.77 | 0.48 | 0.7 | 0.248 | 0.219 | 0.251 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.176 | 0.111 | 0.176 | |
| Vanadio mg/kg | 21 | 5.302 | 5.57 | 4.684 | 79.69 | 138.9 | 92.99 | 25.03 | 26.2 | 27.37 | 19.67 | 17.08 | 21 | 17.19 | 29.57 | 21.21 | |
| Zinco mg/kg | 21 | 20.93 | 8.913 | 7.345 | 454 | 135 | 102.1 | 86.38 | 45.37 | 41.12 | 59 | 36.94 | 42.3 | 91.87 | 28.65 | 21.38 | |

Si è quindi proceduto all'esecuzione di verifiche in relazione alla possibile esistenza di "outlier" nella popolazione di campioni. Come suggerito dalle Linee Guida si è considerato sia il dato numerico che il contesto geologico e le osservazioni eseguite durante la raccolta dei campioni.

Dalle verifiche dei dati analitici è risultato che nella stazione Stazione VU/02 i valori determinati, in particolare per il piombo, risultano anomali rispetto a quelli della popolazione della stessa litologia.

Su tutti e tre i livelli di suolo campionati sino al contatto con la roccia in posto sono stati rilevati contenuti in piombo 10 volte superiori alla tabella 1A del DLgs. 152/06 (da 1270÷1460 mg/kg).

Le successive verifiche sia del testimone dei campioni sia quella eseguita sul sito, non hanno evidenziato contaminazioni, quindi si ritiene che questi dati rappresentino una situazione puntuale, probabilmente associata ad una debole mineralizzazione della litologia vulcanica, peraltro già accertata in zone limitrofe. Sulla base di questa considerazione questi dati non sono stati considerati come "veri" outlier e quindi sono stati utilizzati nel set di dati per il calcolo del valore di fondo naturale.

Attraverso l'utilizzo del software PROUCL, sono state quindi analizzate le distribuzioni statistiche dei parametri significativi misurati, per ognuna delle litologie e dei livelli campionati. I risultati ottenuti sono sintetizzati nella tabella 5.5.

Tabella 5.5 Distribuzione statistica dei valori, per litologie (QU Quaternario, VU vulcaniti) e livelli di campionamento .

| QU_1 | | QU_ | 2 | QU_3 | |
|-------------|-----------------|-------------|------------------|-------------|-----------------|
| P tot | gamma | Al | Gamma | SO4 | Gamma |
| ΑI | normale | Ве | Gamma | Al | Gamma |
| Ве | gamma | Fe | Gamma | Ве | Gamma |
| Fe | normale | Mn | Gamma | Co | Gamma |
| Mn | normale | Pb | Gamma | Fe | Gamma |
| Pb | Gamma | Sn | non parametrica | Mn | Gamma |
| Sn | non parametrica | | | Pb | Lognormale |
| VU_1 | | VU_2 | 2 | VU_3 | |
| P tot | Gamma | Ν | non parametrica | Al | Normale |
| Al | Gamma | Р | Gamma | Ве | Non parametrica |
| Cd | Lognorm | Ве | Normale | Fe | Normale |
| Fe | Gamma | Cd | non parametrica | Mn | Gamma |
| mn | Lognormale | Fe | Gamma | Pb | Non parametrica |
| Pb | Lognormale | Mn | Gamma | Zn | Normale |
| Zn | Lognormale | Hg | no distribuzione | | |
| | | Pb | non parametrica | | |
| | | | non parametrica | | |
| | | ٧ | Lognormale | | |
| | | Zn | Gamma | | |

Da queste tabelle riassuntive si può evidenziare l'esistenza di distribuzioni non parametriche, sempre per lo stagno e nel piombo delle vulcaniti. Le distribuzioni più frequenti sono quelle Gamma. In generale sono quindi rilevabili asimmetrie positive nella distribuzione dei parametri considerati.

Per verificare le relazioni tra i parametri analizzati si sono costruite matrici di correlazione per le popolazioni relative alle vulcaniti, tabella 5.6 ed il quaternario, tabella 5.7

Tabella 5.6 Matrice di correlazione suoli Vulcaniti (VU).

| VU_tot | Al | Sb | As | Ве | Cd | Со | Crtot | Fe | Mn | Hg | Ni | Pb | Cu | Se | Sn | TI | ٧ | Zn |
|--------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|
| Al | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Sb | -0.07 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| As | 0.07 | 0.07 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ве | 0.60 | -0.04 | 0.25 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | |
| Cd | -0.04 | -0.06 | -0.07 | 0.02 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | |
| Co | 0.83 | -0.02 | 0.14 | 0.52 | 0.09 | 1.00 | | | | | | | | | | | | |
| Crtot | 0.62 | -0.01 | 0.21 | 0.42 | -0.01 | 0.60 | 1.00 | | | | | | | | | | | |
| Fe | 0.94 | -0.03 | 0.06 | 0.61 | -0.06 | 0.84 | 0.58 | 1.00 | | | | | | | | | | |
| Mn | 0.50 | -0.05 | 0.02 | 0.45 | 0.04 | 0.66 | 0.26 | 0.59 | 1.00 | | | | | | | | | |
| Hg | 0.00 | -0.04 | -0.07 | 0.28 | 0.26 | -0.02 | 0.05 | 0.02 | 0.20 | 1.00 | | | | | | | | |
| Ni | 0.55 | -0.03 | 0.45 | 0.54 | 0.15 | 0.59 | 0.69 | 0.43 | 0.33 | 0.16 | 1.00 | | | | | | | |
| Pb | 0.12 | -0.04 | -0.15 | 0.59 | 0.06 | 0.00 | 0.11 | 0.13 | 0.32 | 0.54 | 0.21 | 1.00 | | | | | | |
| Cu | 0.52 | -0.03 | -0.16 | 0.21 | 0.27 | 0.62 | 0.31 | 0.54 | 0.38 | 0.13 | 0.29 | 0.16 | 1.00 | | | | | |
| Se | 0.55 | -0.11 | 0.03 | 0.66 | 0.15 | 0.37 | 0.36 | 0.52 | 0.38 | 0.32 | 0.50 | 0.62 | 0.15 | 1.00 | | | | |
| Sn | 0.15 | -0.07 | 0.22 | 0.30 | 0.06 | 0.13 | 0.23 | 0.17 | 0.03 | 0.13 | 0.43 | 0.24 | 0.10 | 0.35 | 1.00 | | | |
| TI | 0.28 | 0.16 | 0.13 | 0.38 | 0.13 | 0.36 | 0.10 | 0.26 | 0.57 | 0.00 | 0.17 | 0.16 | 0.15 | 0.11 | -0.16 | 1.00 | | |
| V | 0.86 | -0.04 | 0.04 | 0.42 | 0.11 | 0.95 | 0.64 | 0.85 | 0.56 | 0.00 | 0.55 | 0.00 | 0.70 | 0.38 | 0.10 | 0.23 | 1.00 | |
| Zn | 0.06 | -0.02 | 0.05 | 0.25 | 0.79 | 0.14 | 0.09 | 0.10 | 0.26 | 0.44 | 0.26 | 0.31 | 0.14 | 0.42 | 0.14 | 0.19 | 0.13 | 1.00 |

Tabella 5.7 Matrice di correlazione suoli Quaternario (QU).

| QU_tot | Al | As | Be | Cd | Со | Cr tot | Cu | Fe | Hg | Mn | Ni | Pb | Sb | Se | Sn | TI | ٧ | Zn |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|------|------|------|-------|------|-------|------|------|------|------|
| Al | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| As | 0.69 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ве | 0.81 | 0.77 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | |
| Cd | -0.10 | -0.23 | -0.05 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | |
| Co | 0.83 | 0.55 | 0.69 | 0.12 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | |
| Cr tot | 0.92 | 0.78 | 0.83 | -0.02 | 0.83 | 1.00 | | | | | | | | | | | | |
| Cu | 0.46 | 0.29 | 0.33 | 0.05 | 0.41 | 0.38 | 1.00 | | | | | | | | | | | |
| Fe | -0.13 | -0.02 | 0.14 | -0.07 | -0.17 | -0.21 | -0.22 | 1.00 | | | | | | | | | | |
| Hg | 0.97 | 0.64 | 0.81 | -0.02 | 0.85 | 0.89 | 0.44 | -0.06 | 1.00 | | | | | | | | | |
| Mn | 0.70 | 0.48 | 0.61 | 0.19 | 0.96 | 0.74 | 0.35 | -0.16 | 0.74 | 1.00 | | | | | | | | |
| Ni | 0.90 | 0.72 | 0.80 | 0.02 | 0.89 | 0.97 | 0.36 | -0.18 | 0.87 | 0.82 | 1.00 | | | | | | | |
| Pb | 0.36 | 0.49 | 0.34 | 0.29 | 0.49 | 0.41 | 0.37 | -0.08 | 0.38 | 0.51 | 0.38 | 1.00 | | | | | | |
| Sb | 0.27 | 0.13 | 0.30 | 0.35 | 0.55 | 0.32 | 0.09 | -0.05 | 0.33 | 0.60 | 0.40 | 0.08 | 1.00 | | | | | |
| Se | 0.04 | -0.02 | 0.07 | 0.11 | 0.14 | 0.10 | -0.07 | -0.07 | 0.05 | 0.19 | 0.15 | -0.01 | 0.15 | 1.00 | | | | |
| Sn | 0.00 | 0.01 | 0.27 | 0.44 | 0.09 | 0.11 | -0.08 | 0.14 | 0.04 | 0.09 | 0.15 | 0.07 | 0.29 | 0.13 | 1.00 | | | |
| TI | 0.79 | 0.57 | 0.72 | 0.08 | 0.84 | 0.82 | 0.31 | -0.14 | 0.78 | 0.85 | 0.89 | 0.39 | 0.48 | 0.20 | 0.15 | 1.00 | | |
| V | 0.93 | 0.62 | 0.73 | 0.00 | 0.84 | 0.88 | 0.50 | -0.24 | | 0.71 | | 0.44 | 0.27 | 0.04 | 0.04 | | 1.00 | |
| Zn | 0.66 | 0.65 | 0.65 | 0.30 | 0.66 | 0.70 | 0.39 | -0.05 | 0.68 | 0.61 | 0.65 | 0.81 | 0.21 | -0.04 | 0.04 | 0.55 | 0.68 | 1.00 |

Il confronto dei dati mostra una netta distinzione nella relazione tra i parametri tra le i campioni VU e QU. Nelle tabelle successive è evidenziata una correlazione molto forte tra alcuni dei parametri analizzati, in particolare per i campioni QU, tabella 5.8, dove si vedono ampi gruppi di correlazione mentre nella tabella 5.9 per i campioni VU, sono state riportate correlazioni di grado elevato solo tra Al-Co-Fe-V e Cd-Zn.

Tabella 5.8 Correlazioni principali Quaternario (QU).

| | Quaternario (QO). |
|-------|------------------------|
| QU | Correlazione >0.75 |
| Al | Be-Co-Crtot-Hg-Ni-TI-V |
| As | Be-Crtot |
| Ве | Al-As-Crtot-Hg-Ni |
| Co | Al-Crtot-Hg-Mn-Ni-Tl-V |
| Crtot | Al-As-Be-Co-Hg-Ni-TI-V |
| Hg | Al-Be-Co-Crtot-Ni-TI-V |
| Mn | Co-Crtot-Hg-Ni-Tl |
| Ni | Al-Be-Co-Crtot-Hg-TI-V |
| TI | Al-Co-Crtot-Hg-Mn-Ni |
| V | Al-Co-Crtot-Hg-Ni |

Tabella 5.9 Correlazioni principali Vulcaniti (VU).

| VU | Correlazione >0.75 |
|----|--------------------|
| Al | Co-Fe-V |
| Cd | Zn |
| Co | Al-Fel-V |
| Fe | AI-Co-V |
| V | Al-Co-Fe |
| Zn | Cd |

5.1.2. Calcolo dei valori di fondo naturale

La normativa italiana vigente in materia ambientale non indica il criterio metodologico da utilizzare per il calcolo dei valori di fondo, ed è dunque necessario fare riferimento ai numerosi documenti che si occupano di questo argomento e che suggeriscono metodi ed operatori matematici differenti.

Il "Protocollo operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti di interesse nazionale", redatto dall'Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i servizi Tecnici e dall'Istituto Superiore di Sanità nel 2006, propone, a valle delle verifiche statistiche già indicate, l'utilizzo del 95° percentile.

In alcuni casi, come ad esempio nelle "Linee guida per la determinazione dei valori del fondo naturale nell'ambito della bonifica dei siti contaminati" (Provincia di Milano, 2003), vengono proposti approcci diversi, basati sulle caratteristiche di ciascuna popolazione di campioni.

Il concetto di fondo geochimico naturale e l'utilizzo che ne viene fatto in campo ambientale, richiedono che questo rappresenti la concentrazione di una determinata sostanza, oltre il quale è necessario operare interventi di bonifica.

Sulla base di un set di dati ottenuto secondo le corrette procedure, il valore del fondo dovrebbe essere individuato in corrispondenza della coda alta della curva cumulativa di frequenza della popolazione in esame, poiché rappresenta la concentrazione della specifica sostanza che non viene superata nel sito in condizioni naturali. Infatti gli interventi di bonifica devono interessare esclusivamente i suoli che hanno subito un'alterazione in seguito ad un evento inquinante e possiedono concentrazioni di sostanze contaminanti superiori a quelle naturali.

L'utilizzo della coda alta della curva cumulativa di frequenza nella determinazione dei valori di fondo naturale si applica in particolare ad un'area di ridotte dimensioni, dove le popolazioni sono generalmente omogenee; in un'area vasta invece, è possibile esistano popolazioni differenti, evidenziate da discontinuità nelle curve cumulative di frequenza, che rappresentano specifiche situazioni locali, che presuppongono l'esistenza di valori di fondo diversi ed altrettanto validi.

Per la determinazione dei valori di fondo naturale nel presente studio, si è deciso di utilizzare il 95° percentile, come proposto da APAT per i siti di interesse nazionale. Per il calcolo è stato usato l'intero set di dati poiché, come precisato nel capitolo precedente, non sono stati identificati veri "outlier" tra i valori dei parametri analizzati.



Il risultato del calcolo viene riportato nella tabella 5.10 per i suoli appartenenti al substrato Vulcaniti (VU) e nella tabella 5.11 per i suoli appartenenti al substrato Quaternario.

I parametri assenti nei diversi livelli sono dovuti alla scarsa rappresentatività dei dati raccolti, vedi tabelle 5.1 e 5.2.

Per quanto riguarda l'elaborazione condotta sul set di campioni del substrato VU, Vulcaniti, sono risultati superiori ai limiti tabellari il cadmio e lo zinco nel primo livello, il berillio nel terzo ed il piombo in tutti e tre. Sono da evidenziare i valori ottenuti per il ferro, l'alluminio ed il manganese, pur in assenza di limiti tabellari.

Tabella 5.10 Determinazione valori di Fondo nei livelli del substrato Vulcaniti (VU).

| Parametro | VU_1 95° Perc | VU_2 95° Perc | VU_3 95° Perc | DLgs 152/06 Tab 1a |
|----------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------------|
| Fosforo totale mg/kg | 875 | | | |
| Alluminio mg/kg | 39.970 | 41.751 | 55.254 | |
| Berillio mg/kg | 0,97 | 1,71 | 2,26 | 2 |
| Cadmio mg/kg | 2,68 | | | 2 |
| Ferro mg/kg | 25.531 | 29.271 | 29.236 | |
| Manganese mg/kg | 844 | 726 | 596 | |
| Piombo mg/kg | 269 | 265 | 236 | 100 |
| Stagno mg/kg | | | 1,60 | 1 |
| Zinco mg/kg | 167 | | | 150 |

Sul set di campioni del substrato QU, Quaternario, l'elaborazione evidenzia valori che superano i limiti tabellari per il piombo nei primi due livelli e per lo stagno in tutti i livelli campionati. Anche in questi campioni sono inoltre da annotare i valori di ferro, alluminio e manganese, ed inoltre quelli di fosforo totale nei tre livelli e di solfati nel livello più profondo.

Tabella 5.11 Determinazione valori di Fondo nei livelli del substrato Quaternario (QU).

| Parametro | QU_1 95° Perc | QU_2 95° Perc | QU_3 95° Perc | DLgs 152/06 Tab 1a |
|------------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------------|
| Fosforo totale mg/kg | 1.107 | 1.107 | 901 | |
| Solfati solubili mg/kg | 76,8 | 193,6 | 450,4 | |
| Alluminio mg/kg | 31.375 | 57.871 | 47.546 | |
| Berillio mg/kg | 1,30 | 1,96 | 1,95 | 2 |
| Ferro mg/kg | 20.347 | 25.185 | 30.060 | |
| Manganese mg/kg | 719 | 996 | 992 | |
| Piombo mg/kg | 122 | 141 | 80 | 100 |
| Stagno mg/kg | 1,4 | 1,13 | 1,41 | 1 |

Questo calcolo del valore di fondo ripartito nei tre livelli è quello proposto nelle linee guida APAT-ISS.

La scrivente Agenzia ritiene però che l'utilizzo di 3 valori di riferimento, uno per ogni livello, per ogni parametro da applicare ai progetti di bonifica potrebbe generare poca chiarezza sulla loro verifica da parte degli enti di controllo in relazione alla presentazione di progetti di bonifica..



Le norme infatti relativamente alle azioni di bonifica, vedi DLgs. 152/06, distinguono il suolo in suolo superficiale da 0 a 1 metro, e suolo profondo oltre un metro di profondità.

La situazione riscontrata dall'indagine evidenzia come in quest'area il suolo abbia una profondità media inferiore al metro, tabella 5.12, quindi la suddivisione dello strato di suolo superficiale in tre livelli fornisce dati interpretativi, ma risulta poco rispondente alla realtà progettuali sito specifiche.

Tabella 5.12 Valore medio dello spessore suolo campionato .

| Substrato Stazioni | spessore medio metri | | | | | | |
|--------------------|----------------------|--|--|--|--|--|--|
| QU | 0.97 | | | | | | |
| VU | 0.74 | | | | | | |

Sulla base di queste considerazioni, supportate dalla normativa e dalla specificità del sito, è stata quindi eseguita un'ulteriore elaborazione che ha portato all'individuazione per ognuno dei parametri analitici di un singolo valore di fondo per i substrati indagati, tabella 5.13.

L'elaborazione del valore è stata eseguita ricostruendo la media pesata, valore del parametro in relazione allo spessore del campione, ed utilizzando il totale dei campioni prelevati per il substrato QU quaternario e VU vulcaniti. Su questa base campionaria è stato eseguito il calcolo del 95° percentile che costituisce il Valore di Fondo proposto in quest'area per i parametri considerati.

Tabella 5.13 Valore di Fondo nei substrati Quaternario (QU) e Vulcaniti (VU) e confronto con limiti tabellari .

| Parametro Suoli | QU Valore Fondo | VU Valore Fondo | DLgs 152/06 tab 1A |
|------------------------|-----------------|------------------------|--------------------|
| Fosforo totale mg/kg | 992 | 810 | |
| Solfati solubili mg/kg | 291 | nd | |
| Alluminio mg/kg | 40,005 39,515 | | |
| Berillio mg/kg | 1.72 | 1.68 | 2 |
| Cadmio mg/kg | nd | 1.16 | 2 |
| Ferro mg/kg | 26,327 | 25,370 | |
| Manganese mg/kg | 947 | 694 | |
| Piombo mg/kg | 108 | 251 | 100 |
| Stagno mg/kg | 1.27 | 1.55 | 1 |
| Zinco mg/kg | 88 | 99 | 150 |

5.2. Acque sotterranee

5.2.1. Analisi statistica dei dati

Come evidenziato nel capitolo 4.2 i campioni prelevati per la caratterizzazione delle acque sotterrane sono 5 per l'acquifero compreso nelle litologie dei sedimenti quaternari (QU) e 4 in quello della successione vulcanica (VU).

Nello stesso capitolo sono state già esplicitate alcune considerazioni relative ai campi di variazione dei parametri misurati. Dal punto di vista della analisi statistica il numero limitato di campioni consente elaborazioni minime. Inoltre è necessario considerare che per la matrice acque sotterranee i valori determinati nei diversi parametri in un unico prelievo sono fortemente influenzati dai parametri esterni, precipitazioni-stagione di prelievo, e da quelli idrodinamici dell'acquifero stesso e di ossidoriduzione delle acque. Questa indagine prevedeva la esecuzione di un solo prelievo, mentre per determinare le reali condizioni delle falde acquifere è necessario eseguire monitoraggi adeguati sui risultati dei quali si potrebbero verificare se esistono le condizioni per eseguire una determinazione di "valori di fondo". Nella tabella 5.14 sono riportati i principali descrittori statistici relativi all'acquifero QU, e nella tabella 5.15 sono riportati i principali descrittori statistici relativi all'acquifero VU.



Tabella 5.14 Descrittori statistici parametri acquifero Quaternario (QU).

| | | | | | | Tab 2 DLgs |
|--------------|--------|------|------|--------|---------|------------|
| QU_Acquifero | n camp | min | max | media | Dev STD | 152/06 |
| pH | 5 | 6.63 | 7.46 | 6.952 | 0.33 | |
| Cond µS/cm | 5 | 1615 | 3250 | 2513 | 646.58 | |
| T °C | 5 | 16.7 | 20.3 | 18.38 | 1.44 | |
| Redox mV | 5 | 35.3 | 214 | 119.04 | 67.15 | |
| As μg/l | 5 | 0.6 | 4 | 1.64 | 1.44 | 10 |
| Cr tot µg/l | 5 | 0.3 | 3 | 1.62 | 1.07 | 50 |
| Fe μg/l | 5 | 5 | 26 | 9.2 | 9.39 | 200 |
| Ni μg/l | 5 | 0.5 | 2 | 1.46 | 0.75 | 20 |
| Cu µg/l | 5 | 0.25 | 16 | 3.51 | 6.99 | 1000 |
| Se μg/l | 5 | 1 | 6 | 3.2 | 1.92 | 10 |
| Mn μg/l | 5 | 0.12 | 171 | 60.824 | 75.95 | 50 |
| Zn μg/l | 5 | 3 | 54 | 36.4 | 20.08 | 3000 |
| B μg/l | 5 | 91 | 350 | 202.2 | 109.81 | 1000 |
| V μg/l | 5 | 0.8 | 18 | 4.76 | 7.46 | |
| F μg/l | 5 | 50 | 1180 | 374 | 460.52 | 1500 |
| SO4 mg/l | 5 | 167 | 708 | 399.8 | 195.54 | 250 |
| CI mg/l | 5 | 141 | 1163 | 713.8 | 386.59 | |
| Ca mg/l | 5 | 123 | 352 | 192.6 | 92.32 | |
| Mg mg/l | 5 | 61 | 94 | 81.2 | 15.48 | |
| K mg/l | 5 | 11 | 72 | 35.2 | 23.50 | |
| Na mg/l | 5 | 130 | 704 | 460 | 246.58 | |

Tabella 5.15 Descrittori statistici parametri acquifero Vulcaniti (VU).

| VU_Acquifero | n camp | min | max | media | Dev STD | Tab 2 DLgs 152/06 |
|--------------|--------|-------|-------|---------|---------|----------------------|
| pH | 4 | 6.15 | 6.97 | 6.495 | 0.40 | |
| Cond µS/cm | 4 | 1150 | 2410 | 1977.5 | 563.05 | |
| T °C | 4 | 20.3 | 20.7 | 20.55 | 0.19 | |
| Redox mV | 4 | 169.9 | 193.5 | 184.475 | 10.17 | |
| As μg/l | 4 | 0.6 | 2 | 1.4 | 0.71 | 10 |
| Be μg/l | 4 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.00 | 4 |
| Cr tot µg/l | 4 | 2 | 3 | 2.5 | 0.58 | 50 |
| Ni μg/l | 4 | 0.5 | 0.7 | 0.575 | 0.10 | 20 |
| Cu μg/l | 4 | 0.25 | 3 | 0.9375 | 1.38 | 1000 |
| Se μg/l | 4 | 0.6 | 4 | 2.15 | 1.62 | 10 |
| Mn μg/l | 4 | 0.12 | 6 | 1.59 | 2.94 | 50 |
| Zn μg/l | 4 | 8 | 352 | 104.5 | 166.02 | 3000 |
| B μg/l | 4 | 78 | 192 | 155.25 | 52.21 | 1000 |
| V μg/l | 4 | 0.3 | 13 | 3.525 | 6.32 | |
| F μg/l | 4 | 50 | 200 | 120 | 62.72 | 1500 |
| SO₄ mg/l | 4 | 58 | 226 | 124 | 72.13 | 250 |
| CI mg/l | 4 | 394 | 830 | 617.75 | 178.29 | |
| Ca mg/l | 4 | 54 | 98 | 80.25 | 20.85 | |
| Mg mg/l | 4 | 41 | 136 | 69 | 44.86 | |
| K mg/l | 4 | 10 | 66 | 33.75 | 24.17 | |
| Na mg/l | 4 | 211 | 527 | 377 | 129.50 | |

5.2.2 Calcolo dei valori di fondo naturale

Come già evidenziato nel paragrafo precedente, il prelievo unico è da ritenersi non sufficiente a fornire un dato attendibile sulle caratteristiche degli acquiferi indagati, e quindi è ancora più aleatorio stabilire su questa base campionaria un valore di fondo naturale per gli acquiferi sotto indagine se non a seguito di un periodo di monitoraggio adeguato. Questa stessa considerazione viene proposta anche da ISPRA che nell'Aprile 2009 ha pubblicato il : "Protocollo per la definizione dei valori di fondo per le sostanze inorganiche nelle acque sotterranee". Questo protocollo è stato elaborato dall'Istituto su richiesta del MATTM come linea di riferimento principalmente per i siti compresi all'interno dei Siti di Interesse Nazionale.

II "Protocollo", ISPRA introduce una serie di considerazioni in relazione alla metodologia per l'elaborazione dei valori di fondo nelle acque sotterranee. In estrema sintesi si ritiene che sia necessario eseguire monitoraggi per ottenere un set di dati in cui evidenziare gli intervalli di variazione dei parametri da mettere in relazione con le variabili meteoclimatiche e le conoscenze idrodinamiche degli acquiferi. Per l'elaborazione di valori statisticamente affidabili ritiene inoltre che sia necessario avere un numero minimo di 10 stazioni su ogni acquifero considerato, ed una volta ottenute queste condizioni sul set di dati, dopo l'elaborazione statistica dei dati, calcolare per i parametri di interesse il 95° percentile, in maniera analoga a quanto già indicato per la matrice suolo.

Per la situazione sito specifica molti dei parametri misurati, Al-Sb-Ag-Be-Cd-Co-CrVI-Hg-Pb-TI-NO₂, sono risultati inferiori ai limiti di quantificazione dei metodi analitici e questo non permette alcun tipo di elaborazione su questi parametri.

Basandosi su questo protocollo e sulle sue definizioni, la prima considerazione in relazione all'indagine eseguita è che il numero di dati a disposizione risulta inadeguato.

In particolare è necessario evidenziare come la conoscenza della stratigrafia delle stazioni di campionature e quindi degli acquiferi, sia condizione necessaria. Inoltre basandosi su queste conoscenze è necessario elaborare una interpretazione relativa alle condizioni idrodinamiche degli acquiferi.

Sulla base di queste considerazioni si ritiene quindi che non sia corretto proporre valori di fondo per le acque sotterranee sulla base delle risultanze di questa indagine.

Poiché nell'area è in corso di svolgimento il Piano della Caratterizzazione del Comune di Portoscuso, nel quale sono programmate indagini con l'esecuzione di numerosi nuovi piezometri, ARPAS propone di eseguire l'elaborazione dei valori di fondo sulle acque sotterranee, in collaborazione con ISPRA, con tutti i dati utilizzabili che verranno raccolti.



6. CONFRONTO TRA VALORI DI FONDO E VALORI SITO SPECIFICI

Così come previsto dal "Protocollo operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti di interesse nazionale" si è voluto verificare quali elementi potessero emergere eseguendo un confronto tra la distribuzione dei dati ottenuti con l'indagine sui valori di fondo ed i valori sito specifici.

I dati sito specifici di quest'area sono particolarmente complessi da ricostruire a causa delle svariate campagne di caratterizzazione eseguite in passato da soggetti diversi su parametri ed in tempi differenti. Per omogeneità si è quindi deciso di adoperare il confronto con i dati ottenuti dalla campagna di monitoraggio sui suoli eseguita dal Dipartimento ARPAS di Carbonia Iglesias nel mese di giugno 2008. Questa è una indagine periodica che coinvolge sia il territorio dell'area industriale di Portoscuso che quello relativo all'intera Area ad Alto Rischio. Su trenta punti di campionamento fissi viene prelevato, ogni sei mesi, il top e nella tabella 6.1 sono riportati i risultati delle determinazioni analitiche eseguite dall'ARPAS, con l'indicazione della litologia del substrato.

Tabella 6.1 Monitoraggio TopSoil giugno 2008. Determinazioni analitiche in mg/kg, escluso pH.

| CODICE | COMUNE | Quota m slm | LITO | рН | F | As | Cd | Cr | Hg | Ni | Pb | Cu | Zn |
|--------|------------|-------------|------|-----|------|----|------|----|-----|----|------|-----|------|
| STA1 | S. Antioco | 55 | VU | 7.4 | 1.5 | 3 | 0.3 | 7 | 0.1 | 11 | 21 | 9 | 35 |
| STA2 | S. Antioco | 144 | VU | 7.2 | 1.5 | 3 | 0.4 | 9 | 0.1 | 9 | 26 | 12 | 212 |
| STA3 | S. Antioco | 95 | CMz | 8.6 | 1.5 | 4 | 0.3 | 20 | 0.1 | 14 | 22 | 20 | 76 |
| STA4 | S. Antioco | 55 | VUa | 8.5 | 4.6 | 2 | 0.0 | 12 | 0.1 | 4 | 13 | 10 | 65 |
| SG1 | S.Giov. S. | 20 | QU | 7.4 | 1.5 | 6 | 0.7 | 7 | 0.1 | 3 | 31 | 4 | 56 |
| SG2 | S.Giov. S. | 21 | VU | 7.7 | 1.5 | 9 | 0.6 | 22 | 0.1 | 12 | 61 | 14 | 110 |
| SG3 | S.Giov. S. | 166 | VUa | 7.1 | 1.5 | 3 | 0.7 | 9 | 0.2 | 5 | 55 | 16 | 70 |
| SG4 | S.Giov. S. | 7 | VU | 8.3 | 4.6 | 9 | 0.5 | 19 | 0.3 | 11 | 127 | 12 | 81 |
| SG5 | S.Giov. S. | 11 | VU | 8.2 | 1.5 | 5 | 0.5 | 30 | 0.1 | 17 | 55 | 14 | 98 |
| C1 | Carbonia | 150 | PZs | 7.6 | 1.5 | 21 | 2.0 | 41 | 0.6 | 33 | 111 | 28 | 304 |
| C2 | Carbonia | 145 | PZc | 7.2 | 1.5 | 5 | 2.4 | 50 | 0.6 | 27 | 362 | 18 | 302 |
| C3 | Carbonia | 91 | QU | 7.4 | 1.5 | 71 | 16.2 | 36 | 5.4 | 34 | 2203 | 194 | 4905 |
| C4 | Carbonia | 227 | PZc | 7.3 | 1.5 | 58 | 1.0 | 52 | 0.3 | 49 | 665 | 31 | 359 |
| C5 | Carbonia | 422 | PZc | 6.2 | 1.5 | 2 | 2.0 | 33 | 0.4 | 19 | 115 | 19 | 219 |
| C6 | Carbonia | 65 | QU | 8.2 | 3.1 | 7 | 0.4 | 20 | 0.1 | 9 | 56 | 30 | 59 |
| C7 | Carbonia | 109 | PZc | 7.4 | 1.5 | 2 | 0.0 | 5 | 0.1 | 2 | 16 | 4 | 42 |
| C8 | Carbonia | 245 | PZc | 7.8 | 1.5 | 11 | 8.0 | 27 | 0.2 | 15 | 167 | 20 | 154 |
| P1 | Portoscuso | 115 | VU | 7.4 | 1.5 | 8 | 9.7 | 7 | 1.3 | 5 | 546 | 14 | 1308 |
| P2 | Portoscuso | 64 | VU | 7.8 | 7.2 | 65 | 30.7 | 25 | 2.1 | 17 | 3217 | 262 | 9081 |
| P3 | Portoscuso | 19 | VU | 7.9 | 11.2 | 49 | 7.5 | 13 | 4.3 | 11 | 1312 | 83 | 1880 |
| P5 | Portoscuso | 79 | VU | 6.6 | 8.1 | 5 | 6.9 | 8 | 0.5 | 8 | 372 | 12 | 537 |
| P8 | Portoscuso | 10 | QU | 7.7 | 9.6 | 10 | 5.1 | 10 | 1.1 | 7 | 321 | 19 | 624 |
| P11 | Portoscuso | 51 | QU | 7.5 | 3.0 | 7 | 2.0 | 5 | 0.2 | 3 | 87 | 9 | 189 |
| P13 | Portoscuso | 25 | VU | 7.5 | 59.8 | 30 | 33.9 | 16 | 6.5 | 22 | 2306 | 162 | 4415 |
| P03 | Portoscuso | 14 | QU | 7.4 | 4.5 | 12 | 11.8 | 12 | 0.7 | 10 | 395 | 17 | 664 |
| G1 | Gonnesa | 75 | PZc | 7.7 | 1.5 | 7 | 9.9 | 15 | 1.3 | 10 | 984 | 19 | 1903 |
| G2 | Gonnesa | 27 | QU | 7.4 | 1.5 | 3 | 20.0 | 7 | 8.0 | 7 | 343 | 7 | 1674 |
| G3 | Gonnesa | 155 | EO | 6.7 | 1.5 | 4 | 0.6 | 8 | 0.1 | 10 | 337 | 13 | 192 |
| G4 | Gonnesa | 126 | VU | 7.6 | 5.2 | 14 | 4.1 | 56 | 0.5 | 38 | 241 | 27 | 310 |
| G5 | Gonnesa | 135 | VU | 6.9 | 1.5 | 8 | 1.4 | 16 | 0.2 | 12 | 135 | 23 | 214 |

Nella tavola 15 dell'Allegato 3, sono indicate le stazioni di campionamento del monitoraggio e quelle dell'indagine sui valori di fondo. Sulla base dei dati si è proceduto ad una verifica statistica e nella tabella 6.2 sono esposti i principali descrittori, da cui si può rimarcare l'elevato valore di deviazione standard di Pb e Zn.



Tabella 6.2 Monitoraggio TopSoil giugno 2008 – descrittori statistici.

| Monitoraggio ARPAS 2008 | рН | F | As | Cd | Cr | Hg | Ni | Pb | Cu | Zn |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|--------|---------|
| Minimo | 6.21 | 1.50 | 1.59 | 0.00 | 4.65 | 0.06 | 2.41 | 12.75 | 3.90 | 34.66 |
| Massimo | 8.57 | 59.80 | 71.20 | 33.94 | 56.48 | 6.53 | 48.76 | 3217.00 | 261.86 | 9080.99 |
| Media | 7.52 | 4.98 | 14.69 | 5.74 | 19.91 | 0.95 | 14.50 | 490.07 | 37.37 | 1004.56 |
| Errore standard | 0.10 | 1.95 | 3.56 | 1.62 | 2.69 | 0.29 | 2.06 | 142.52 | 11.02 | 354.33 |
| Mediana | 7.47 | 1.50 | 6.98 | 1.68 | 15.61 | 0.30 | 10.63 | 150.80 | 17.53 | 216.84 |
| Deviazione standard | 0.53 | 10.70 | 19.48 | 8.85 | 14.71 | 1.60 | 11.27 | 780.62 | 60.35 | 1940.74 |
| Varianza campionaria | 0.3 | 114.4 | 379.6 | 78.3 | 216.5 | 2.6 | 127.1 | 609366 | 3641 | 3766477 |
| Curtosi | 0.62 | 25.97 | 3.03 | 4.21 | 0.51 | 6.17 | 2.10 | 5.33 | 7.53 | 10.52 |
| Asimmetria | -0.16 | 4.96 | 2.04 | 2.14 | 1.18 | 2.60 | 1.57 | 2.38 | 2.84 | 3.11 |
| Intervallo | 2.36 | 58.30 | 69.61 | 33.94 | 51.83 | 6.47 | 46.36 | 3204 | 257 | 9046 |
| Conteggio | 30.00 | 30.00 | 30.00 | 30.00 | 30.00 | 30.00 | 30.00 | 30.00 | 30.00 | 30.00 |
| Livello di confidenza(95.0%) | 0.20 | 3.99 | 7.28 | 3.30 | 5.49 | 0.60 | 4.21 | 291.49 | 22.53 | 724.68 |

Per analogia a quanto già eseguito sui risultati dei campioni dei valori di fondo si è quindi eseguita una correlazione sui parametri, tabella 6.3a-b, suddividendo i campioni nei domini VU vulcaniti e QU quaternario.

Tabella 6.3a Monitoraggio TopSoil giugno 2008 – correlazioni su terreni VU.

| | | | | <u> </u> | | | | | | |
|----|-------|-------|------|----------|-------|------|------|------|------|------|
| VU | рΗ | F | As | Cd | Cr | Hg | Ni | Pb | Cu | Zn |
| рН | 1.00 | | | | | | | | | |
| F | 0.01 | 1.00 | | | | | | | | |
| As | 0.19 | 0.35 | 1.00 | | | | | | | |
| Cd | -0.02 | 0.75 | 0.75 | 1.00 | | | | | | |
| Cr | 0.26 | -0.02 | 0.17 | 0.05 | 1.00 | | | | | |
| Hg | 0.07 | 0.87 | 0.65 | 0.79 | -0.06 | 1.00 | | | | |
| Ni | 0.08 | 0.31 | 0.27 | 0.30 | 0.90 | 0.24 | 1.00 | | | |
| Pb | 0.08 | 0.58 | 0.91 | 0.95 | 0.07 | 0.75 | 0.26 | 1.00 | | |
| Cu | 0.12 | 0.52 | 0.90 | 0.91 | 0.13 | 0.66 | 0.29 | 0.98 | 1.00 | |
| Zn | 0.09 | 0.43 | 0.88 | 0.90 | 0.08 | 0.57 | 0.22 | 0.97 | 0.98 | 1.00 |

Tabella 6.3b Monitoraggio TopSoil giugno 2008 – correlazioni su terreni QU.

| QU | рН | F | As | Cd | Cr | Hg | Ni | Pb | Cu | Zn |
|----|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| рН | 1.00 | | | | | | | | | |
| F | 0.28 | 1.00 | | | | | | | | |
| As | -0.25 | -0.22 | 1.00 | | | | | | | |
| Cd | -0.54 | -0.25 | 0.42 | 1.00 | | | | | | |
| Cr | 0.14 | -0.23 | 0.90 | 0.31 | 1.00 | | | | | |
| Hg | -0.30 | -0.17 | 0.98 | 0.56 | 0.86 | 1.00 | | | | |
| Ni | -0.14 | -0.22 | 0.97 | 0.51 | 0.95 | 0.97 | 1.00 | | | |
| Pb | -0.32 | -0.22 | 0.98 | 0.58 | 0.86 | 1.00 | 0.98 | 1.00 | | |
| Cu | -0.14 | -0.26 | 0.99 | 0.42 | 0.93 | 0.97 | 0.99 | 0.97 | 1.00 | |
| Zn | -0.37 | -0.30 | 0.93 | 0.71 | 0.80 | 0.97 | 0.94 | 0.98 | 0.93 | 1.00 |

Da queste si osservano forti correlazioni tra gli elementi indicatori della contaminazione che confermano, sopratutto nei depositi quaternari l'appartenenza ad un sito contaminato. Il confronto con le analoghe correlazioni eseguite sui campioni dei valori di fondo, tabelle 5.6 e 5.7 indica chiaramente come le stazioni di prelievo utilizzate per il calcolo dei valori di fondo appartengano ad un insieme campionario differente rispetto a quello dell'area contaminata.



Per concludere sono state elaborate alcune tavole, da 16.1 a 16.4 che riportano i due set di campioni per i parametri Pb-Zn-Cd-As, utilizzando come rappresentazione sia il dato puntuale suddiviso in classi di variazione, sia le aree di isovalore. Da queste, in particolare su quella del piombo, 16.1, si può evidenziare come nell'intera area in indagine esistono almeno quattro domini differenti:

il primo è costituito dai campioni che si trovano nell'area industriale in cui ricorrono i valori più elevati; il secondo ed il terzo si dispongono a nord ed est di quest'area nella vicinanza dei contatti tra le vulcaniti terziarie ed i sedimenti terziari; ed il quarto nel settore nordest caratterizzato dal basamento paleozoico metamorfico, dove insistono le mineralizzazioni metallifere.



7. CONCLUSIONI

L'indagine presentata da ARPA Sardegna è relativa alla determinazione dei valori di fondo nelle matrici ambientali dell'area di Portoscuso nella provincia di Carbonia Iglesias. Le attività sono consistite nella raccolta e determinazione analitica di suoli ed acque sotterranee e sono state svolte dalle strutture ARPAS e PROGEMISA, nel 2008. Sulla base dei dati relativi alle fasi di campionatura ed analitsi sono state quindi effettuate elaborazioni statistiche per la determinazione del valore di Fondo Naturale, seguendo le indicazioni fornite dal: "Protocollo operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli e metalloidi nei suoli dei siti d'interesse nazionale" APAT - ISS 2006.

In totale sono stati prelevati 120 campioni suolo, in 40 stazioni su tre livelli, e 9 campioni di acque sotterranee distribuiti in un territorio di circa 124 km². le stazioni sono state suddivise tra le litologie e gli acquiferi delle serie sedimentarie quaternarie, sigla QU e quelle vulcaniche del terziario, sigla VU.

Sulla base dei risultati delle determinazioni analitiche sono state eseguite le elaborazioni cartografiche per la rappresentazione dei dati e quindi le elaborazioni statistiche, quando possibili, previste dai protocolli operativi pubblicati da ISPRA ed ISS per la determinazione dei valori di fondo sui parametri.

Per quanto riguarda la matrice suolo nella tabella 5.1.3 vengono riportati i valori di fondo elaborati e quindi proposti da ARPAS.

Tabella 5.13 Valore di Fondo nei substrati Quaternario (QU) e Vulcaniti (VU) e confronto con limiti tabellari .

| Parametro Suoli | QU Valore Fondo | VU Valore Fondo | DLgs 152/06 tab 1A | |
|------------------------|-----------------|-----------------|--------------------|--|
| Fosforo totale mg/kg | 992 | 810 | | |
| Solfati solubili mg/kg | 291 | nd | | |
| Alluminio mg/kg | 40,005 | 39,515 | | |
| Berillio mg/kg | 1.72 | 1.68 | 2 | |
| Cadmio mg/kg | nd | 1.16 | 2 | |
| Ferro mg/kg | 26,327 | 25,370 | | |
| Manganese mg/kg | 947 | 694 | | |
| Piombo mg/kg | 108 | 251 | 100 | |
| Stagno mg/kg | 1.27 | 1.55 | 1 | |
| Zinco mg/kg | 88 | 99 | 150 | |

In merito alla matrice acque sotterranee a causa dell'insufficiente numero di dati utili a seguito delle elaborazioni effettuate non è possibile proporre valori di fondo per quest'area.

Poiché nell'area è in corso di svolgimento il Piano della Caratterizzazione del Comune di Portoscuso, nel quale sono programmate indagini con l'esecuzione di numerosi nuovi piezometri, ARPAS propone di eseguire l'elaborazione dei valori di fondo sulle acque sotterranee, in collaborazione con ISPRA, con tutti i dati utilizzabili che verranno raccolti durante questa indagine.

8. DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

La presente relazione comprende i seguenti documenti allegati:

- Allegato 1 Stratigrafie
- Allegato 2 Bollettini analitici
- Allegato 3 Tavole geochimiche
- Allegato 4 Schede Acque
- Allegato 5 CD-ROM contenete i files di tutti gli elaborati, formato .pdf, e dei dati analitici formato .xls.

