



**Studio per la definizione dei  
Valori di Fondo Naturale per alcuni metalli  
nell'area del SIN di Massa Carrara**

**Laura Balocchi**

*Con la Collaborazione di:*

**Adelmo Ricci**

**Renato Biagioni**

**Angelo Zucca**

**Maggio 2009**

## INDICE

<b>1</b>	<b>PREMESSA.....</b>	<b>2</b>
1.1	Inquadramento normativo.....	2
1.2	Il concetto di Valore di Fondo .....	3
<b>2</b>	<b>SCOPO DEL LAVORO .....</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>IL SITO DI INTERESSE NAZIONALE DI MASSA CARRARA .....</b>	<b>6</b>
3.1	Inquadramento geografico .....	7
3.2	Geologia e geomorfologia dell'area del SIN .....	7
3.2.1	<i>Apporti e sedimentologia del litorale.....</i>	<i>8</i>
3.2.2	<i>Geologia del bacino del Fiume Magra.....</i>	<i>9</i>
3.2.3	<i>Stratigrafia.....</i>	<i>10</i>
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA DI LAVORO .....</b>	<b>10</b>
4.1	Criteri metodologici .....	11
4.2	Progetto Operativo .....	11
4.2.1	<i>Raccolta e sistematizzazione dei dati esistenti.....</i>	<i>12</i>
4.2.2	<i>Individuazione delle aree rappresentative.....</i>	<i>12</i>
4.2.3	<i>Determinazione del n. di campioni .....</i>	<i>13</i>
4.2.4	<i>Criteri e modalità di campionamento .....</i>	<i>13</i>
4.2.5	<i>Analisi: scelta dei parametri da determinare .....</i>	<i>13</i>
4.2.6	<i>Analisi statistica (metodologia) .....</i>	<i>14</i>
<b>5</b>	<b>RISULTATI.....</b>	<b>14</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSIONI.....</b>	<b>17</b>
<b>7</b>	<b>Approfondimenti bibliografici.....</b>	<b>18</b>

**Allegato 1:** Punti di campionamento sabbie

**Allegato 2:** Punti di campionamento terreni

**Allegato 3:** Relazione "Valutazione dei valori di fondo naturale nel SIN di Massa Carrara" - Istituto per lo Studio degli Ecosistemi- CNR Pisa

## **PREMESSA**

La conoscenza dei valori di fondo naturale è una questione di importanza primaria per la gestione degli interventi di bonifica ed in particolare per valutare il reale stato di inquinamento di un sito.

Il suolo, che si genera dalla alterazione del substrato geologico, è un materiale incostante e continuamente variabile, costituito dall'insieme della parte minerale e della parte biologica che interagiscono tra loro. Durante i processi di formazione del suolo i minerali e le rocce presenti nell'ambiente pedogenetico sono sottoposti a profondi processi di alterazione e ristrutturazione, il cui risultato finale è la formazione di un terreno con caratteristiche chimico fisiche che risentono almeno in parte dei materiali originali, in particolare per quanto riguarda il contenuto in elementi inorganici, quali i metalli, presenti nel substrato pedogenetico.

La valutazione dell'inquinamento del suolo deve quindi tenere conto di questi aspetti, considerando che anche in un'area non contaminata da attività umane sono naturalmente presenti nel suolo elementi che, come i metalli pesanti, sono considerati degli inquinanti nelle problematiche legate agli interventi di bonifica. Appare pertanto necessario individuare quali sono i valori di concentrazione naturalmente presenti nei suoli di un certo territorio per individuare le situazioni di effettivo inquinamento causate da attività antropiche.

I livelli di fondo naturale dovrebbero essere presi in esame già a partire dalla fase di caratterizzazione, in modo da giungere alla formulazione di un modello concettuale in grado di caratterizzare le reali fonti di pericolo e indirizzare la pianificazione degli interventi di bonifica verso obiettivi appropriati e realistici.

Una dettagliata conoscenza del territorio all'interno del quale è collocato un sito contaminato può essere di notevole importanza anche per gli aspetti di comunicazione del rischio, in quanto definisce una immagine più ampia ed approfondita della situazione ambientale sulla base della quale verranno intraprese le iniziative necessarie per la protezione della salute e dell'ambiente.

### **1.1 Inquadramento normativo**

La necessità di determinare valori di fondo per il suolo e le acque sotterranee ai quali riferire gli obiettivi degli interventi di bonifica e ripristino ambientale era contemplata già nel DM 471/99, che all'Articolo 4 (Obbligo di bonifica e ripristino ambientale), comma 2, riportava:

*“Per ogni sostanza i valori di concentrazione da raggiungere con gli interventi di bonifica e ripristino ambientale sono tuttavia riferiti ai valori del fondo naturale nei casi in cui, applicando le procedure di cui all'Allegato 2, sia dimostrato che nell'intorno non influenzato dalla*

*contaminazione del sito i valori di concentrazione del fondo naturale per la stessa sostanza risultano superiori a quelli indicati nell'Allegato 3”*

Anche il D. Lgs. n.152/06 “Norme in materia ambientale”, la cui Parte IV, Titolo V, sostituisce il DM 471/99, prevede l’utilizzo dei valori di fondo, laddove riporta (Art. 240, comma 1, lettera b), la definizione di Concentrazione Soglia di Contaminazione (CSC):

*CSC: i livelli di contaminazione delle matrici ambientali che costituiscono valori al di sopra dei quali è necessaria la caratterizzazione del sito e l'analisi di rischio sito specifica, come individuati nell'Allegato 5 alla parte quarta del presente decreto. Nel caso in cui il sito potenzialmente contaminato sia ubicato in un'area interessata da fenomeni antropici o naturali che abbiano determinato il superamento di una o più concentrazioni soglia di contaminazione, queste ultime si assumono pari al valore di fondo esistente per tutti i parametri superati;*

Negli scenari particolari individuati da entrambe le norme, pertanto, i valori di fondo sono sostitutivi dei valori soglia di riferimento per terreni e acque sotterranee.

## **1.2 Il concetto di Valore di Fondo**

Non esistono una definizione ed un concetto univoco di “fondo naturale”, e quindi di “inquinamento”; fonti normative di diversa natura riportano definizioni ispirate a concetti diversi, tutte apparentemente simili ma sostanzialmente differenti come approccio metodologico, e talvolta addirittura in evidente contrasto tra loro. A titolo solo esemplificativo ne riportiamo alcune:

- *Valore di fondo (ISO 19258):* concentrazione di una sostanza nel suolo derivante da processi geologici e pedologici comprendente anche l’apporto di sorgenti diffuse.
- *Valore di fondo naturale (ISO 19258):* caratteristiche statistiche del contenuto naturale pedo-geochimico di una sostanza nei suoli.
- *Valori di fondo antropizzato “fondo usuale” (ISO 19258):* caratteristiche statistiche del contenuto antropizzato di una sostanza nei suoli.
- *Valore di fondo (US EPA, 1995 e 2002):* concentrazione di composti inorganici nei suoli o nei sedimenti situati in prossimità di siti inquinati ma che non sono influenzati dalle attività svolte nel sito o ad esse ricollegabili

- *Inquinamento diffuso (D.M. 471/99)*: contaminazione o alterazioni chimiche, fisiche o biologiche del suolo, o del sottosuolo o delle acque superficiali o delle acque sotterranee imputabili alla collettività indifferenziata e determinate da fonti diffuse
- *Inquinamento diffuso (D. Lgs. 152/2006)*: contaminazione o alterazioni chimiche, fisiche o biologiche delle matrici ambientali determinate da fonti diffuse e non imputabili ad una singola origine.

La diversa definizione concettuale del fondo naturale implica necessariamente approcci metodologici diversi per la sua determinazione, sia per quanto riguarda l'individuazione delle zone assimilabili ad un fondo naturale, sia per la valutazione dei risultati ottenuti da una campagna di indagine. In effetti, poiché tale problematica è divenuta di interesse primario a livello nazionale ed internazionale, diverse metodologie per la determinazione dei valori di fondo, in particolare dei metalli pesanti, sono state sviluppate in tutti i paesi industrializzati.

Dal momento che si può in sostanza affermare che non esistono più aree ideali totalmente immuni da un impatto antropico, appare opportuno assumere come componente di background l'inquinamento di origine antropica di tipo diffuso, non relativo a specifiche attività svolte nell'area in esame. Un approccio molto interessante e ampiamente condivisibile è pertanto quello proposto recentemente in un documento congiunto APAT- ISS *“Protocollo operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti d'interesse nazionale”*, che individua una sua definizione di Valore di fondo:

*“con il termine valore di fondo si fa riferimento alla distribuzione delle concentrazioni di metalli e metalloidi la cui presenza nei terreni, non è riconducibile ad alcuna sorgente puntuale e/o specifica attiva, nel presente o in passato, sull'area di interesse.”*

Questa definizione implica che l'inquinamento antropogenico diffuso, generato indipendentemente dalle attività svolte nel sito in esame, viene assunto come componente di background dei suoli scelti come aree di riferimento per la determinazione del fondo naturale.

## 2 SCOPO DEL LAVORO

L'obiettivo del lavoro è la determinazione dei valori di fondo per alcuni metalli pesanti nel suolo, con particolare riferimento a Cromo e Nichel, nell'area dove insiste il Sito di Interesse Nazionale di Massa Carrara.

La questione della definizione del fondo naturale, sia per i suoli che per la falda, nel SIN di Massa Carrara è stata posta all'attenzione dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare (MATTM), Amministrazione competente nei procedimenti di bonifica dei SIN, a seguito degli esiti delle indagini di caratterizzazione all'interno del Sito di Massa. In particolare, per il suolo

si parla essenzialmente dei valori di Cromo e Nichel, le cui concentrazioni nei terreni e sugli arenili hanno registrato in alcune aree ripetuti superamenti dei valori limite e delle CSC, anche se in altri casi specifici e circoscritti si sono osservati superamenti diffusi e difficilmente comprensibili anche di Rame, Zinco e Mercurio<sup>1</sup>.

In conseguenza di ciò il Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Mare (MATTM) ha richiesto ad ARPAT la determinazione dei valori di fondo naturale con ripetuti atti, anche a seguito di indicazioni fornite da ARPAT stessa. In particolare:

1. In considerazione dei risultati delle numerose indagini di caratterizzazione in corso all'interno del SIN, che mostravano ripetutamente superamenti di Cromo e Nichel nei suoli oltre che di Manganese nelle acque, nel giugno del 2007 il **Dipartimento ARPAT di Massa Carrara** inviò al Ministero ed alle altre amministrazioni interessate una nota <sup>2</sup> nella quale si sottolineava la necessità di procedere alla definizione del fondo naturale anche per i due metalli nei suoli, e si evidenziava d'altro canto la complessità della tematica per la quale si invocava il coinvolgimento di tutti gli istituti ed enti scientifici.
2. Nel verbale della **Conferenza dei Servizi Ministeriale decisoria del 31.10.2007<sup>3</sup>**, riguardo al procedimento della sig.ra Bellini Palmira, il MATTM ha richiesto *“agli Istituti scientifici nazionali (APAT, ISS, ICRAM etc.) un parere in merito all'affermazione..... che il contenuto in Cromo della sabbia è da imputare alla presenza di fasi mineralogiche naturali.....”*, che equivale di fatto alla richiesta di definire il fondo naturale per il Cromo.
3. Nel maggio 2008, il MATTM ha rinnovato la richiesta all'Agenzia *“di attivarsi nei tempi tecnici strettamente necessari al fine della determinazione dei suddetti valori di fondo (ndr: Cr e Ni) relativamente ai suoli...”* <sup>4</sup>; successivamente, evidenziando in alcuni punti dell'arenile della provincia di Massa Carrara, in fase di caratterizzazione, i superamenti delle concentrazioni limite per alcuni parametri tra cui il Cr e il Ni, *“richiede ad ARPAT i valori di fondo naturale relativi ai predetti elementi”* <sup>5</sup>; l'invito è ribadito con una nota del luglio<sup>6</sup> nella quale il MATTM prescrive che *“nel caso in cui i predetti valori non siano trasmessi da ARPAT entro 30 giorni, codesta provincia vorrà adottare idonei interventi di messa in sicurezza d'emergenza negli arenili dove sono stati riscontrati superamenti.....”*

---

<sup>1</sup> Oggetto di specifiche indagini

<sup>2</sup> n. 2851 del 22.06.2007

<sup>3</sup> trasmesso il 28.12.2007

<sup>4</sup> nota del 07.05.2008

<sup>5</sup> nota del 20.05.2008

<sup>6</sup> nota del 17.07.2008

### 3 IL SITO DI INTERESSE NAZIONALE DI MASSA CARRARA

Il Sito di Interesse Nazionale di Massa Carrara è stato perimetrato con D.M. 21 dicembre 1999; nello stesso decreto sono state individuate all'interno del perimetro le aree da sottoporre ad interventi di caratterizzazione e, in caso di inquinamento, ad attività di messa in sicurezza, bonifica, ripristino ambientale e monitoraggio. Tale zona include sia aree la cui destinazione è storicamente legata ad attività industriali potenzialmente inquinanti, sia aree limitrofe potenzialmente esposte, quindi aree residenziali, aree a mare, nonché l'area portuale ed alcuni ravaneti, per un totale di c.ca 19 Km<sup>2</sup> a terra e c.ca 16 Km<sup>2</sup> a mare.

I più importanti fattori di pressione individuati all'interno del SIN e che hanno contribuito alla sua definizione si possono così riassumere:

- i diversi impianti industriali dismessi (farmaceutici, petrolchimici, siderurgici, etc.);
- una discarica di ceneri provenienti dall'inceneritore di RSU, attualmente in disuso;
- la falda acquifera inquinata dalle attività industriali sopra indicate;
- il porto;
- alcune aree industriali marmifere (ravaneti).

L'area del SIN è stata caratterizzata, soprattutto nel passato, dalla presenza di importanti attività produttive con forte impatto ambientale, per lo più dimesse da anni, di cui le principali sono:

- area ex Enichem con inquinamento dei terreni da metalli, pesticidi ed contaminazione della falda ad opera di pesticidi;
- area ex Italiana Coke contaminata da IPA, metalli, solventi e fenoli;
- area ex Dalmine contaminata da metalli e idrocarburi;
- discarica ex inceneritore Cermec;
- discarica Buca degli Sforza;
- area ex Resine della Farmoplant ;
- area Sabed;
- area Fibronit con presenza di lastre in cemento - amianto.

Alcuni dei grossi siti industriali, nello specifico, le aree ex Farmoplant, ed ex Dalmine, sono stati oggetto di interventi di risanamento nei primi anni 90, in epoca cioè antecedente l'emanazione della normativa nazionale sulle bonifiche, ed hanno già avuto una certificazione di avvenuta bonifica sulla base delle norme e delle procedure regionali all'epoca vigenti.

Il porto di Marina di Carrara è un importante scalo di movimentazione di prodotti lapidei, a cui si sommano attività connesse al traffico di legno, tubi, carta, metalli, macchinari e carichi speciali; inoltre nell'area portuale sono presenti cantieri per la realizzazione di navi traghetto-passeggeri e per il trasporto di prodotti chimici e gassosi.

Le aree dei ravaneti sono caratterizzate da potenziale inquinamento delle sorgenti d'acqua potabile e dei corpi idrici superficiali da polveri della lavorazione del marmo.

### 3.1 Inquadramento geografico

L'area in esame è situata sul lato sud-occidentale delle Alpi Apuane. Si estende per 18,94 Km<sup>2</sup> a mare e per 16,24 Km<sup>2</sup> a terra, ed è delimitata a NW dal Torrente Carrione, a NNE dalle falde pedemontane delle Alpi Apuane, ad ESE dal Fiume Frigido e ad WSW dal Mar Tirreno, interessando parte dei Comuni di Massa e di Carrara.

Questa area fa parte di un'unità territoriale più ampia, quella della Pianura Apuana, che si estende dal Fiume Versilia fino a Bocca di Magra, caratterizzata da due elementi geologici importanti: le pendici pedemontane con i rilievi delle Alpi Apuane e la zona pianeggiante che comprende l'intera fascia costiera e che è quella **interessata dalla presenza del Sito di Interesse Nazionale**

La zona montana, dove si raggiungono quote superiori ai 1500 metri, presenta una morfologia aspra, sia per la costituzione geologica, sia per l'intensa opera di escavazione dei marmi, mentre nella zona collinare, la morfologia è caratterizzata da pendii più dolci e da incisioni meno pronunciate. La zona pianeggiante degrada verso la costa con pendenze via via meno accentuate procedendo dalle colline verso il mare; nei pressi della costa è presente una fascia di dune costiere parallele al mare che rappresentano le antiche linee di spiaggia.

### 3.2 Geologia e geomorfologia dell'area del SIN

L'area oggetto dello studio ricade all'interno di una unica unità fisiografica, lunga circa 65 km, che si estende dalle propaggini settentrionali dei Monti Livornesi fino a Punta Bianca. La costruzione della pianura è avvenuta sia per accumulo di materiali portati dai corsi d'acqua che scendono dalle Apuane, sia per l'apporto di sabbia da parte dell'Arno e del Magra, distribuita dalle correnti e dal drift litoraneo lungo la costa. Tutti gli studi concordano nell'esistenza di un drift prevalente diretto verso sud da Bocca di Magra a Forte dei Marmi e di uno diretto verso nord da Bocca d'Arno fino a Lido di Camaiore.

Nel Quaternario l'alternarsi di fasi di subsidenza rapida e di fasi di apporto sedimentario, a cui si sono aggiunte le variazioni del livello marino legate a fasi glaciali e interglaciali, hanno determinato la successione di sedimenti continentali (ghiaie, sabbie e limi) con depositi marini costituiti prevalentemente da sabbie. L'andamento della linea di riva ha spesso subito delle variazioni notevoli, conseguenza delle ingressioni e regressioni marine di maggiore o minore entità che si sono da sempre succedute, causate essenzialmente dalle diverse condizioni paleoclimatiche. Dal Pleistocene medio hanno assunto grande importanza nel modellamento geomorfologico della pianura e dei litorali a questa latitudine le variazioni del livello marino collegate alle vicende del glacialismo.

Dopo l'acme del periodo glaciale, il fenomeno di maggiore rilevanza è rappresentato dalla trasgressione Versiliana. Questa importante trasgressione ha lasciato testimonianza di sé sui conii di deiezione dei principali corsi d'acqua della Pianura Apuana, il torrente Carrione ed il fiume Frigido, che appaiono troncati da un'azione erosiva, non attribuibile in alcun modo ai corsi d'acqua stessi



data la direzione delle scarpate, e perciò da riferire all'erosione marina (Sestini A., 1950). In generale, la scarpata che ne deriva presenta un andamento pressoché parallelo alla linea di costa attuale, attestandosi all'incirca lungo il tracciato dell'autostrada Livorno-Ventimiglia. E' solo alla fine della formazione di tale ripa, tuttavia, che si è verificato l'avanzamento delle spiagge, determinato prevalentemente dall'aumento degli apporti solidi dei corsi d'acqua più importanti: Magra, Serchio e Arno. La lettura geomorfologica del territorio evidenzia la presenza di una spiaggia attuale caratterizzata da sabbia media, con alle spalle un cordone dunale sabbioso, largo fino a qualche centinaio di metri (tombolo), parallelo alla linea di costa e con quote massime di quasi 3 m s.l.m. La morfologia originale delle dune è stata tuttavia per la quasi totalità cancellata dall'azione dell'uomo. In generale le dimensioni granulometriche della sabbia sono tali da poterla classificare come sabbia media-grossolana.

Dietro si sviluppa la parte retrodunale depressa, con quote talora vicine al livello del mare, ricoperta da un livello eterometrico di limi sabbiosi e argillosi con resti organici, risultato della deposizione dei materiali fini portati in sospensione dai corsi d'acqua minori.

La spiaggia della pianura Apuo-Versiliese sta subendo un processo di forte erosione dovuto anche alle conseguenze di alcuni interventi operati dall'uomo, come la notevole diminuzione degli apporti sedimentari del Fiume Magra, soggetto per anni ad escavazioni continue del proprio alveo, e l'ampliamento dei due porti di Marina di Carrara e di Viareggio, che rappresentano una barriera all'alimentazione naturale delle sabbie provenienti dal Fiume Magra per la zona litorale oltre il Cinquale, e dai Fiumi Serchio ed Arno, per il tratto a sud (Provincia MS- Università di Firenze, 2006)

### *3.2.1 Apporti e sedimentologia del litorale*

I principali fiumi che sfociano nel tratto di costa compreso fra Bocca di Magra e Livorno sono il Magra, il Serchio e l'Arno. Il tratto di costa compreso fra il porto di Marina di Carrara e il Cinquale è caratterizzato per la maggior parte dall'apporto sedimentario del fiume Magra.

Il Fiume Magra sfocia all'estremità settentrionale e per lunghezza (62 km) e per estensione del suo bacino idrografico (1693 kmq) è il terzo fiume dell'unità fisiografica; esso fornisce alla costa un notevole apporto sedimentario portata solida media annua di  $632 \times 10^3$  t/anno, secondo Cavazza, 1984) ed è quindi la principale fonte di alimentazione per il tratto settentrionale.

Il Fiume Serchio, lungo 89 km, scorre in un bacino imbrifero di 1408 km ed ha una portata solida media annua di  $23 \times 10^3$  t/anno (Cavazza, 1984); lo scarso apporto solido di questo fiume, dovuto alle caratteristiche litologiche del bacino e ai numerosi sbarramenti artificiali presenti lungo il suo corso e su quello dei suoi affluenti, fa sì che il suo contributo al bilancio sedimentario dell'unità fisiografica sia marginale e non sia in grado di modellare la costa (Pranzini 2004).

L'Arno, con i suoi 241 km di lunghezza e gli 8228 kmq di estensione del bacino idrografico è il corso d'acqua principale dell'unità fisiografica al cui bilancio sedimentario contribuisce con 1524 x103 t/anno (Cavazza, 1984), distribuite essenzialmente nel tratto a sud del Fiume Versilia.

Il litorale è interessato da un elevato grado di antropizzazione dovuto ad attività portuali ed industriali, allo sviluppo di attività turistiche, e a numerose opere di difesa a mare che modificano la costa sia dal punto di vista paesaggistico che della dinamica sedimentaria. In particolare, i forti fenomeni erosivi a carico della fascia litoranea determinano da anni la necessità di ricorrere a frequenti interventi di ripascimento, che utilizzano per lo più sedimenti derivanti dal bacino del Magra.

### 3.2.2 *Geologia del bacino del Fiume Magra*

Il Fiume Magra è il fiume che più ha contribuito alla formazione e all'alimentazione delle spiagge a sud della sua foce fino a Forte dei Marmi. Le formazioni geologiche presenti nel bacino del Magra possono essere riunite in diverse Unità tettoniche, cioè in gruppi di Formazioni che hanno avuto uguale comportamento tettonico, ed appartengono a diversi Domini paleogeografici, cioè a diverse zone di sedimentazione.

Procedendo da ovest verso est e schematizzando molto si incontrano quindi: il Dominio Ligure interno (Unità del Bracco e Unità del M. Gottero), il Dominio Ligure esterno (Unità di Ottone – S. Stefano), il Dominio subligure (Unità di Canetolo), il Dominio Toscano esterno (Successione Toscana) ed il Dominio Toscano interno ("Autoctono" apuano e Verrucano).

Per quanto riguarda il Dominio Ligure interno, le formazioni attribuibili all'Unità del Bracco sono costituite da ofioliti (rocce verdi), diaspri rossi e calcari a calpionelle; seguono poi le formazioni che fanno parte dell'Unità di M. Gottero: Argille, gli scisti e Arenarie.

Le Formazioni geologiche che costituiscono le unità attribuibili al Dominio Ligure esterno sono costituite da calcari marnosi stratificati alternati ad argilliti e da argilliti caotiche scure molto scagliettate con inclusi di varia natura di base.

Le formazioni attribuibili al Dominio Subligure sono argille, calcari e Arenarie.

Nella Successione toscana, la formazione che affiora più estesamente è costituita da arenarie "torbiditiche" (in strati anche molto potenti che costituiscono appunto l'ossatura dell'Appennino tosco – emiliano nel tratto del bacino del Magra), e dalla Scaglia rossa toscana, ossia argilliti rosse alternate a livelli calcarei e marnosi.

In estrema sintesi le categorie di tipi litologici più rappresentate nel bacino del Magra sono le rocce arenacee, che coprono una superficie pari al 34,5% del bacino; le rocce argillose - argillitiche (25%); le rocce calcareo - marnose (17,4%), i depositi alluvionali recenti ed attuali ed i depositi alluvionali terrazzati (6,6%) le rocce calcaree "pure" (4,5%), le rocce ofiolitiche (2,8%).

### 3.2.3 Stratigrafia<sup>7</sup>

I numerosi sondaggi eseguiti nell'area del SIN, sia da soggetti privati che da enti pubblici, con finalità differenti (caratterizzazione delle diverse aree ai fini dell'eventuale bonifica, ricerche idriche, realizzazione del tracciato autostradale, ecc.), costituiscono una fitta rete la cui distribuzione consente di ricostruire un profilo mediamente rappresentativo dell'assetto lito-stratigrafico del sito.

Le formazioni presenti e precedentemente descritte possono essere raggruppate in base alle caratteristiche granulometriche e di permeabilità, distinguendo così tre complessi idrogeologici principali: sabbie eoliche e di spiaggia (buona permeabilità), argille e limi (bassa permeabilità), ghiaie e sabbie alluvionali (alta permeabilità). E' da rilevare anche, in alcune aree, la presenza di uno strato di riporto superficiale non meglio specificato.

Il profilo evidenzia la presenza, in affioramento, **del complesso delle sabbie eoliche e di spiaggia**, con spessori massimi di 35 – 40 che tendendo ad assottigliarsi fino a scomparire procedendo nelle direzioni SE e NO lasciando il posto ai depositi ghiaiosi e sabbiosi di origine alluvionale. Al di sotto di questo complesso si individuano **livelli deposizionali di argille e limi**, con spessori e profondità diverse tra loro (massimo 16 metri), in alternanza a lenti ghiaiose, tali da non poter identificare un unico strato continuo e correlabile. Si rinviene infine il **complesso delle ghiaie e sabbie alluvionali**, presente ovunque, che chiude quasi tutte le verticali di indagine e di cui non viene individuato il letto che, come riportato in letteratura, poggia direttamente sulle arenarie del macigno. Lo spessore massimo riscontrato per tale strato è di circa 55 metri, con affioramenti in alcune porzioni del territorio.

## 4 METODOLOGIA DI LAVORO

Per la realizzazione di questo lavoro richiesto dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare ARPAT si è avvalsa della collaborazione dell'Istituto per lo Studio degli Ecosistemi del CNR di Pisa, che ha curato la parte del prelievo ed analisi del nuovo set di campioni all'esterno del SIN e di elaborazione statistica dei risultati, previa raccolta e selezione dei copiosi dati relativi alle aree interne al SIN già in possesso del Dipartimento ARPAT di Massa Carrara. A tal fine l'ISE ha preliminarmente predisposto un progetto operativo <sup>8</sup>, definendo una metodologia di lavoro che è stata concordata e condivisa con ARPAT.

---

<sup>7</sup> Da "Studio per valutare la necessità di realizzare interventi di messa in sicurezza di emergenza della falda acquifera e per la valutazione della fattibilità anche mediante intervento coordinato" nel SIN di Massa Carrara, ICRAM, 2008

<sup>8</sup> Progetto "Valutazione dei valori di fondo del SIN di Massa Carrara" di cui al Decreto del Direttore Generale n. 344 del 21.11.2008

La relazione finale prodotta dal CNR descrittiva dei risultati delle indagini e della trattazione statistica costituisce parte integrante della presente relazione (Allegato 3)

#### 4.1 Criteri metodologici

I criteri metodologici seguiti nel presente lavoro, per la determinazione dei valori di fondo dei metalli pesanti nel SIN di Massa Carrara, sono quelli indicati al documento sopra citato “*Protocollo operativo per la determinazione del valore di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti di interesse nazionale*” elaborato da APAT e ISS (giugno 2006) su mandato del Ministero dell’Ambiente specificamente per affrontare la problematica della contaminazione da arsenico nel SIN di Brindisi. Ulteriori contributi metodologici sono stati attinti, in particolare per la parte di elaborazione statistica, dal documento “*Determinazione del livello di fondo di metalli pesanti nei suoli dell’entroterra veneziano*” realizzato in collaborazione fra ARPAV, la Provincia ed il Comune di Venezia per la gestione degli interventi all’interno del relativo SIN, e dal documento « *Lignes directrices sur l’évaluation des teneurs de fond naturelles dans les sols (22 mai 2007)* » del Ministero dello sviluppo sostenibile, dell’ambiente e dei parchi del Quebec, di recentissima emanazione.

Le linee guida derivabili dal documento APAT-ISS citato prevedono i seguenti passaggi fondamentali:

- Raccolta e analisi dei dati e delle informazioni esistenti: informazioni di carattere storico, geologico, dati relativi alle concentrazioni di alcuni parametri, finalizzati ad individuare appropriate aree omogenee e rappresentative da utilizzare per la determinazione del valore di fondo;
- Costituzione di un nuovo set di dati, attraverso la realizzazione di campionamenti ed analisi nelle aree esterne al SIN individuate come rappresentative, da utilizzare per la valutazione dei valori di fondo;
- Elaborazione statistica dei dati disponibili

Per ciascuno di questi passaggi il Documento APAT-ISS individua modalità e procedure operative specifiche, definendo criteri fondamentali.

#### 4.2 Progetto Operativo

Sulla scorta delle linee guida di cui al Documento APAT-ISS è stato elaborato e realizzato il Progetto operativo oggetto del presente lavoro, articolato in diversi passaggi di seguito descritti.

Considerando le significative differenze tra le problematiche del litorale e quelle dell'entroterra, sia in termini di utilizzo e gestione storica del suolo che delle contaminazioni riscontrate, si è scelto di considerare separatamente le due porzioni del territorio all'interno del SIN attraverso due approcci paralleli ma distinti, approntando pertanto due set di dati, uno per le aree litoranee caratterizzate dalle spiagge, l'altro per le aree interne.

#### *4.2.1 Raccolta e sistematizzazione dei dati esistenti*

I procedimenti di caratterizzazione e bonifica in corso nell'area del SIN a partire dal 2001 hanno prodotto una serie molto nutrita di dati analitici sui terreni e sulle acque di falda. Questi dati costituiscono, oltre che un patrimonio prezioso di conoscenza, informazioni utilissime per una valutazione comparativa ai fini della definizione dei valori di fondo naturale. Il primo passo del progetto è stato pertanto quello di raccogliere e sistematizzare tutti i dati disponibili, scegliendo di iniziare da quelli prodotti dal ARPAT nel corso delle sue attività di validazione, che interessa non meno del 10% della totalità dei campioni prelevati nel corso delle indagini di caratterizzazione. Come ulteriore informazione iniziale, inoltre, è stata importante un'analisi storica dei terreni della zona all'esterno del SIN, per individuarne, ove possibile, le attività che vi si sono svolte nel corso del tempo, e comprendere se possono essere state fonti di apporto di specifici elementi inorganici.

#### *4.2.2 Individuazione delle aree rappresentative*

La scelta delle aree rappresentative nelle quali si supponga l'assenza di contributi di contaminanti inorganici derivanti da sorgenti puntiformi presenti e/o passate è uno dei passaggi più delicati e determinanti. Queste aree, che devono essere geologicamente compatibili, dovrebbero essere collocate, in generale, all'esterno del SIN, ma possono essere scelte anche all'interno dell'area perimetrata, purché ragionevolmente non influenzate da attività potenzialmente contaminanti. Sulla base delle informazioni circa la geologia e geomorfologia del sito, pertanto, sono state individuate le zone esterne al SIN rispondenti ai criteri individuati dove effettuare i campionamenti, che sono:

per il litorale: l'area a nord del pontile di Marina di Carrara fino alla Fossa Maestra e l'area a sud del Fiume Frigido fino oltre il pontile di Forte dei Marmi;

per l'entroterra: da Marina di Carrara a Massa le aree immediatamente all'intorno dei confini del SIN, e particolarmente a monte dell'Aurelia.

#### 4.2.3 *Determinazione del numero di campioni*

Il numero dei campioni prelevati per la definizione dei valori di fondo riveste un ruolo di particolare importanza, per avere un quadro d'insieme degli intervalli di concentrazione di elementi o sostanze che possono essere presenti nel territorio per origine naturale o in seguito a contaminazione diffusa. Un adeguato numero di campioni è indispensabile per una loro attendibile trattazione statistica. Un'ampia rassegna dei diversi possibili approcci di analisi statistica è riportata nel citato documento APAT-ISS; tuttavia è opportuno considerare che la valutazione dell'inquinamento deve passare attraverso la comprensione dei processi di inquinamento e non affidarsi esclusivamente ad elaborazioni numeriche per quanto raffinate.

Il protocollo di ISPRA suggerisce, in riferimento alla significatività della elaborazione statistica dei dati, un numero di campioni vicino a 30. Si è scelto di attenersi a questa indicazione per entrambi i set di campioni, affidando alla verifica sul campo, di volta in volta, la effettiva possibilità di campionare anche in rapporto a diversi fattori di carattere operativo, quali la disponibilità di aree idonee, la accessibilità dei luoghi e così via. Il numero effettivo di punti di campionamento individuati ed indagati è di 42 per le sabbie del litorale e 56 per i terreni.

#### 4.2.4 *Criteri e modalità di campionamento*

La strategia di campionamento è stata definita sulla base dell'estensione delle aree interessate e delle conoscenze sull'uso del suolo. In linea di principio quanto maggiori sono queste conoscenze tanto più agevolmente si può ricorrere ad un tipo di campionamento "stratificato" per differenti tipologie di suolo. Dal momento che l'area del SIN di Massa è fortemente antropizzata, per una migliore valutazione dei valori di fondo si è scelto di operare, piuttosto che con un generico campionamento sistematico a griglia regolare, con un approccio tipologico in funzione dei diversi usi del suolo, del substrato geologico, ed anche dei dati pregressi disponibili, per considerare dei suoli che con molta probabilità non hanno subito influenze antropiche.

Nel caso specifico, viste le caratteristiche e la geologia del suolo, originato sostanzialmente dai depositi alluvionali del fiume Magra, e considerando la omogeneità stratigrafica di massima nei primi metri, si è ritenuto sufficiente procedere ad un campionamento che riguardasse la parte superficiale (c.ca 0-50 cm) e la parte alla profondità massima di 100 – 120 cm, subordinando ad eventuali anomalie riscontrate una integrazione di indagine a quote più profonde. Questa scelta è stata dettata anche dall'esigenza di utilizzare tecniche di campionamento meno complesse e invasive di quelle necessarie per arrivare a profondità superiori.

La descrizione sintetica dei punti di campionamento è riportata in Allegato 1 e Allegato 2

#### 4.2.5 *Analisi: scelta dei parametri da determinare*

In riferimento allo scopo del nostro lavoro, i parametri da determinare sono prioritariamente il Cromo e il Nichel; per maggior completezza dell'indagine, inoltre, si è deciso di estendere la ricerca

anche ad altri metalli pesanti, quali Cadmio, Rame, Zinco, Piombo, Arsenico e Mercurio. Tuttavia, nella scelta delle analisi da effettuare è opportuno valutare oltre ai potenziali contaminanti anche alcune specifiche caratteristiche dei terreni che ne possono influenzare la mobilità. Infatti, la ricerca esclusiva dei valori di concentrazione dei contaminanti presenti in un sito, se soddisfa le richieste della normativa, spesso non fornisce alcuna informazione sui meccanismi di contaminazione e sui processi di trasferimento di tali sostanze dal suolo all'uomo ed agli altri comparti ambientali.

In particolare risulta essenziale la valutazione di quei parametri che condizionano e determinano le forme chimiche sotto cui si presenta un contaminante, e conseguentemente la sua biodisponibilità nei confronti degli organismi viventi. L'utilizzo delle conoscenze dei processi di biodisponibilità, oltre ad essere fondamentale per la valutazione del rischio, può fornire anche un contributo di approfondimento rispetto alle anomalie di concentrazione che si ritrovano all'interno o all'esterno di un sito contaminato, dal momento che gli apporti antropici causa di inquinamento, essendo di origine più recente, sono caratterizzati nel suolo da interazioni chimiche più labili rispetto agli elementi naturalmente presenti che derivano dalla disgregazione della roccia madre.

Alla luce di tutto questo è stato deciso pertanto, per quanto riguarda i terreni<sup>9</sup>, di ampliare l'indagine analitica anche ad altri parametri chimico fisici quali: pH, Capacità di Scambio Cationico, Tessitura.

#### *4.2.6 Analisi statistica (metodologia)*

Per l'elaborazione statistica dei dati sono state utilizzate le metodologie individuate nei documenti citati, anche mettendo a confronto i diversi criteri indicati per una valutazione più approfondita e ponderata.

La trattazione statistica è stata condotta, oltre che sul nuovo set di dati relativo ad aree esterne al SIN, anche su un estratto dei dati relativi ad aree interne al SIN e sottoposte a caratterizzazione, omogeneamente distribuito e quindi da considerare rappresentativo dell'intero sito, al fine di confrontare la distribuzione dei valori all'esterno e all'interno del SIN come ulteriore contributo per la valutazione dei valori di fondo.

## **5 I RISULTATI**

I risultati dello studio costituiscono oggetto della relazione dell'ISE del CNR, allegata al presente documento (Allegato 3), che riporta nel dettaglio tutte le informazioni relative alle modalità operative adottate e tutti i dati relativi ai punti di campionamento, ai parametri ricercati, ai valori ottenuti ed al relativo trattamento statistico.

---

<sup>9</sup> I parametri chimico-fisici sono poco significativi per le sabbie, caratterizzate da granulometria omogenea che impedisce la formazione di aggregati e da mancanza di sostanza organica

L'esame dei risultati prodotti fa emergere in sintesi, attraverso l'analisi dei dati e dei descrittori statistici, alcune evidenze che di seguito si descrivono, distinguendo, per le motivazioni già discusse, la situazione del litorale e quella delle aree interne.

- Sia per le sabbie del litorale che per i terreni delle aree interne, non si evidenzia una significativa differenza nei valori delle concentrazioni tra lo strato superficiale e quello più profondo, pur essendo i primi, in genere, sempre leggermente più elevati dei secondi (con talune eccezioni in cui il trend è invertito); per quanto riguarda i terreni, Cromo e Nichel, in particolare, mostrano, un notevole accordo tra i due set di dati.
- Considerando i dati indipendentemente dalla profondità, e la relativa analisi statistica, emerge che il Cromo presenta diffusamente valori piuttosto elevati, particolarmente sul litorale dove risultano sensibilmente superiori alle CSC di cui alla Tab. 1 dell'Allegato 5 alla parte IV del D. Lgs. 152/2006 per i suoli ad uso residenziale.  
Anche il Nichel mostra valori elevati nelle sabbie del litorale, ma comunque contenuti sempre al di sotto del valore limite, mentre nei terreni dell'area interna tali valori risultano sensibilmente più bassi.  
Per lo Zinco e per il Rame si osservano, nei terreni, massimi elevati, superiori alle rispettive CSC, corrispondenti a sporadici valori di punta.  
Tutti gli altri metalli, che sono stati ricercati per completezza dello studio, evidenziano valori ampiamente nella norma in entrambi i set di dati (Tabella 1 e Tabella 2)

Tabella 1: Descrittori statistici relativi ai campioni di sabbie (*valori di concentrazioni in mg/Kg*)

	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Cd	As
<b>Min</b>	109	3,8	0,006	42,2	1,8	30,8	0,1	0,3
<b>Max</b>	523	14,6	0,017	110	11,5	54,5	0,2	4,1
<b>Media</b>	211	8,8	0,009	83,7	5,9	40,1	0,1	2,2
<b>dev.st.</b>	91,0	3,0	0,003	13,5	2,1	6,2	0,0	0,9
<b>Mediana</b>	190	9,0	0,008	82,6	6,1	40,2	0,1	2,1
<b>10° percentile</b>	130	4,9	0,007	70,5	3,9	32,5	0,1	1,0
<b>25° percentile</b>	144	6,0	0,007	74,9	4,3	34,1	0,1	1,5
<b>50° percentile</b>	190	9,0	0,008	82,6	6,1	40,2	0,1	2,1
<b>75° percentile</b>	239	10,6	0,012	93,5	7,1	45,2	0,1	3,1
<b>90° percentile</b>	316	12,8	0,013	101	8,0	47,2	0,2	3,4

Tabella 2: Descrittori statistici relativi ai campioni di terreni (*valori di concentrazioni in mg/Kg*)

	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Cd	As
<b>Min</b>	12,2	13,1	0,01	12,0	2,3	39,3	0,1	1,1



<b>Max</b>	466	418	0,58	141	99,4	201	0,9	9,1
<b>Media</b>	94,9	80,6	0,15	45,9	33,8	90,1	0,5	3,4
<b>dev.st.</b>	85,2	78,4	0,12	27,9	20,2	36,6	0,3	1,8
<b>Mediana</b>	69,7	54,3	0,10	38,6	27,7	77,5	0,5	3,0
<b>10° percentile</b>	31,2	25,7	0,04	16,8	14,5	54,4	0,1	1,5
<b>25° percentile</b>	47,8	30,1	0,06	23,1	19,0	64,4	0,2	2,2
<b>50° percentile</b>	69,7	54,3	0,10	38,6	27,7	77,5	0,5	3,0
<b>75° percentile</b>	110	98,0	0,23	66,2	45,3	113	0,7	4,1
<b>90° percentile</b>	170	176	0,32	80,1	58,3	142	0,8	6,0

- L'esame dei dati rilevati *in alcune aree all'interno del SIN*, omogeneamente ripartite tra aree industriali e residenziali, evidenzia una distribuzione statistica sostanzialmente analoga a quella relativa alle aree esterne
- Le diverse valutazioni statistiche effettuate in linea con i protocollo operativi assunti a riferimento, che utilizzano diversi possibili criteri per l'individuazione del valore finale (punto di inflessione, 90° percentile, utilizzo di media e deviazione standard secondo l'equazione  $L = M + KS$ ) forniscono dati leggermente diversi ma comunque confrontabili, che confermano in ogni caso le indicazioni di cui sopra circa i valori di concentrazione del fondo naturale. Le differenze riflettono la difficoltà di individuare un unico valore come stima del fondo naturale, che potrebbe essere meglio descritto, piuttosto, da un range di valori (Tabella 3).

Tabella 3: Valori di fondo ottenuti con diverse procedure (*concentrazioni espresse in mg/Kg*) \*

	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Hg</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Cd</b>	<b>As</b>
Sabbie (G)	255	11.7	0.012	94.9	8.5	43.7	0.15	3.2
Sabbie (P)	316	12,8	0,013	101	8,0	47,2	0,22	3,4
Sabbie (Q)	302	11.8	0.012	97.2	8.0	46.3	0.15	3.1
Terreni (G)	122	103	0.29	82.2	49.2	117	0.85	5.8
Terreni (P)	170	176	0,32	80,1	58,3	142	0,80	6,0
Terreni (Q)	188	176	0.28	76.6	56.0	131	0.83	5.38

\* G = Metodo del Punto di inflessione; P = Metodo del 90° percentile; Q = Metodo canadese ( $L = M + KS$ )

Utilizzando il criterio del 95° percentile indicato dal Protocollo APAT - ISS si ottengono valori più elevati per alcuni metalli:

Tabella 4: Valori di fondo ottenuti con il 95° percentile (*concentrazioni espresse in mg/Kg*)

	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Cd	As
Sabbie	407	13,6	0,014	104	8,2	51,2	0,17	3,4
Terreni	262	205	0,36	85,5	75,0	163	0,83	7,1

Attenendosi alle linee guida di cui al Protocollo APAT –ISS, e assumendo pertanto come valore di riferimento quello corrispondente al 95° percentile<sup>10</sup>, i valori di fondo possono essere così definiti :

#### Valori di concentrazione del fondo naturale

	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Hg (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cd (mg/kg)	As (mg/kg)
<b>Sabbie</b>	<b>407</b>	13,6	0,014	<b>104</b>	8,2	51,2	0,17	3,4
<b>Terreni</b>	<b>262</b>	205	0,36	<b>85,5</b>	75,0	163	0,83	7,1
<b>CSC</b> <i>(D. Lgs. 152/06)</i>	150	120	1	120	100	150	2	20

## 6 CONCLUSIONI

Lo studio evidenzia la presenza di un valore di fondo naturale per il Cromo piuttosto elevato, particolarmente sul litorale dove tale valore supera ampiamente la CSC di cui al D. Lgs. 152/2006 per i terreni ad uso residenziale. Valori di poco più elevati rispetto alle concentrazioni soglia si ottengono anche per il Rame e lo Zinco. Anche i valori del Nichel, sebbene inferiori alla CSC,

<sup>10</sup> 95° percentile è definito come il valore entro il quale ricade il 95% dei campioni esaminati, o, più propriamente, come il valore al di sotto del quale un campione estratto dalla popolazione totale presenta il 95% della probabilità di cadere

risultano piuttosto elevati in confronto al range di valori medi sul territorio nazionale. Tutti gli altri metalli esaminati mostrano valori nella norma.

Il valore elevato del Cromo può essere ragionevolmente associato alle caratteristiche geologiche ed alla genesi del suolo su cui insiste il SIN, che risente in particolare, come evidenziato nello specifico paragrafo, degli apporti litologici delle alluvioni del Fiume Magra, caratterizzate da elevate percentuali di rocce ofiolitiche ricche di Cromo.

L'ipotesi della origine naturale del Cromo risulta ulteriormente avvalorata dalla correlazione tra la presenza di Cromo e Nichel, che in natura si presentano in associazione mineralogica; inoltre l'analogia nella distribuzione dei valori all'interno e all'esterno del SIN, sembra escludere l'ipotesi di una contaminazione diffusa.

Anche la sostanziale omogeneità dei valori di concentrazione dei metalli nello strato superficiale e in quello più profondo depone a favore di una distribuzione naturale indipendente da significativi e puntuali apporti di origine antropica.

## 7 APPROFONDIMENTI BIBLIOGRAFICI

- APAT-ISS, 2006 - “Protocollo Operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti d'interesse nazionale”
- ARPAV – Comune di Venezia – Provincia di Venezia, 2002: “Determinazione del livello di fondo di metalli pesanti nei suoli dell'entroterra Veneziano”.
- Decreto Ministeriale n. 471 del 25 Ottobre 1999 “Regolamento recante criteri, procedure e modalita' per la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale dei siti inquinati, ai sensi dell'articolo 17 del decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22, e successive modificazioni e integrazioni”
- Decreto Legislativo n. 152 del 03 aprile 2006 “Testo Unico recante le Norme in materia ambientale”.
- Ministero dello sviluppo sostenibile, dell'ambiente e dei parchi del Quebec: «*Lignes directrices sur l'évaluation des teneurs de fond naturelles dans les sols (22 mai 2007)* »

