



## STUDIO AMBIENTALE PRESSO IMPIANTO TMB CASONI DI CHIETI

Convenzione tra *Solved srl.* - spin off *Università G. d'Annunzio* e *DECO S.p.a.*  
del 5 marzo 2018 n. ordine 212

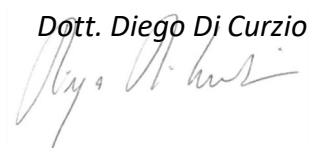
Responsabile scientifico

*Prof. Sergio Rusi*



Collaboratore

*Dott. Diego Di Curzio*



Chieti, giugno 2020

## Sommario

1 - INTRODUZIONE E PREMESSE.....	2
2 - INQUADRAMENTO GEOLOGICO E GEOMORFOLOGICO SINTETICO.....	7
3 - ASSETTO IDROGEOLOGICO.....	11
3.1 - Superficie piezometrica .....	11
3.2 - Oscillazioni della superficie piezometrica .....	16
3.3 - Test di permeabilità.....	16
4 - CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA E CHIMICA DELLE ACQUE PRESENTI .....	20
4.1 - Chimismo di base, ioni accessori e contaminanti .....	21
4.2 - Monitoraggio chimico fisico e chimico .....	31
4.3 - Distribuzione statistica dei parametri chimici .....	32
4.4 - Analisi dei contenuti anomali degli ioni fondamentali e dei contaminanti (distribuzione spaziale dei contaminanti storica e dal monitoraggio febbraio 2019) .....	34
4.5 - Le acque di processo.....	37
4.6 - Effetto della stagionalità sul chimismo delle acque sotterranee .....	38
4.7 - Considerazioni sul chimismo delle acque sotterranee.....	38
5 - ANALISI DELLE ANOMALIE CHIMICHE E DELLE CONTAMINAZIONI IN RELAZIONE AI LIMITI NORMATIVI .	40
6 - ANALISI ISOTOPICHE PREGRESSE .....	41
6.1 - Premesse.....	41
6.2 - Risultati.....	44
7 - CHIMISMO ACQUE SUPERFICIALI .....	45
8 - CONCLUSIONI .....	46
ALLEGATO A: monitoraggio chimico fisico e chimico.....	49
ALLEGATO B1: Analisi acque di processo con metodi e limiti acque sotterranee .....	53
ALLEGATO B2: Analisi chimiche delle acque di processo dal 2010 al 2018.....	54
Allegato esterno: DB_Deco_Solved TMB	

## 1 - INTRODUZIONE E PREMESSE

La presente relazione è stata redatta a corollario di quanto previsto dalla convenzione tra *Solved srl. – spin off Università G. d'Annunzio* e *DECO S.p.a.* stipulata in data 5 marzo 2018 con n. ordine 212. Le indagini, gli studi e le considerazioni in essa riportate hanno riguardato la necessità di rivalutare tutti i dati a disposizione per lo studio della qualità delle acque sotterranee nei dintorni dell'impianto di trattamento dei rifiuti denominato TMB in località Casoni di Chieti gestita da DECO Spa.

Il programma dei lavori, in accordo con quanto stipulato nella convenzione, si è sviluppato secondo il seguente programma:

- A) analisi comparata delle serie di dati topografici, meteorologici, geologici, geognostici, piezometrici, chimici, chimici isotopici e gestionali messi a disposizione da DECO;
- B) inserimento dell'impianto nel contesto geografico e geologico dell'area, con esecuzione di sezioni longitudinali e trasversali all'area di studio;
- C) definizione dell'assetto idrogeologico dell'area, con individuazione dei corpi idrici sotterranei e del loro assetto;
- D) progettazione di un data base con tutti i dati del monitoraggio meteorologico, piezometrico e chimico a disposizione, implementabile nel tempo con i dati man mano acquisiti;
- E) analisi comparata dei monitoraggi meteorologico, piezometrico e chimico (anche isotopico), con particolare riferimento alle contaminazioni;
- F) progettazione ed esecuzione di ulteriori indagini, oltre quelle messe a disposizione da DECO, per la miglior definizione dell'assetto litologico e idrogeologico, con esecuzione di test di permeabilità, campionamenti per analisi chimiche mirate e rilievi piezometrici in condizioni di pseudo equilibrio (ovvero dopo interruzione di eventuali pompaggi);
- G) Definizione del modello concettuale idrogeologico per la comprensione delle contaminazioni;
- H) redazione del report conclusivo (presente relazione).

Il monitoraggio eseguito da DECO, secondo quanto previsto dalla normativa vigente, ha evidenziato la presenza di concentrazioni al di sopra della soglia di contaminazione (CSC) per gli ioni SO<sub>4</sub>, Mn e B nel piezometro TMB1 (in altre relazioni chiamato anche P1), raramente per SO<sub>4</sub> e B in TMB2 (in altre relazioni chiamato anche P2) e TMB3 (in altre relazioni chiamato anche P3) e nessun superamento in TMB4 (in altre relazioni chiamato anche P4) (Fig. 1.1). Nelle analisi eseguite nel febbraio e nel maggio 2019 nel TMB1 erano superate le CSC per SO<sub>4</sub> e B, nel TMB3 solo per B e nei TMB2 e TMB4 nessun superamento.

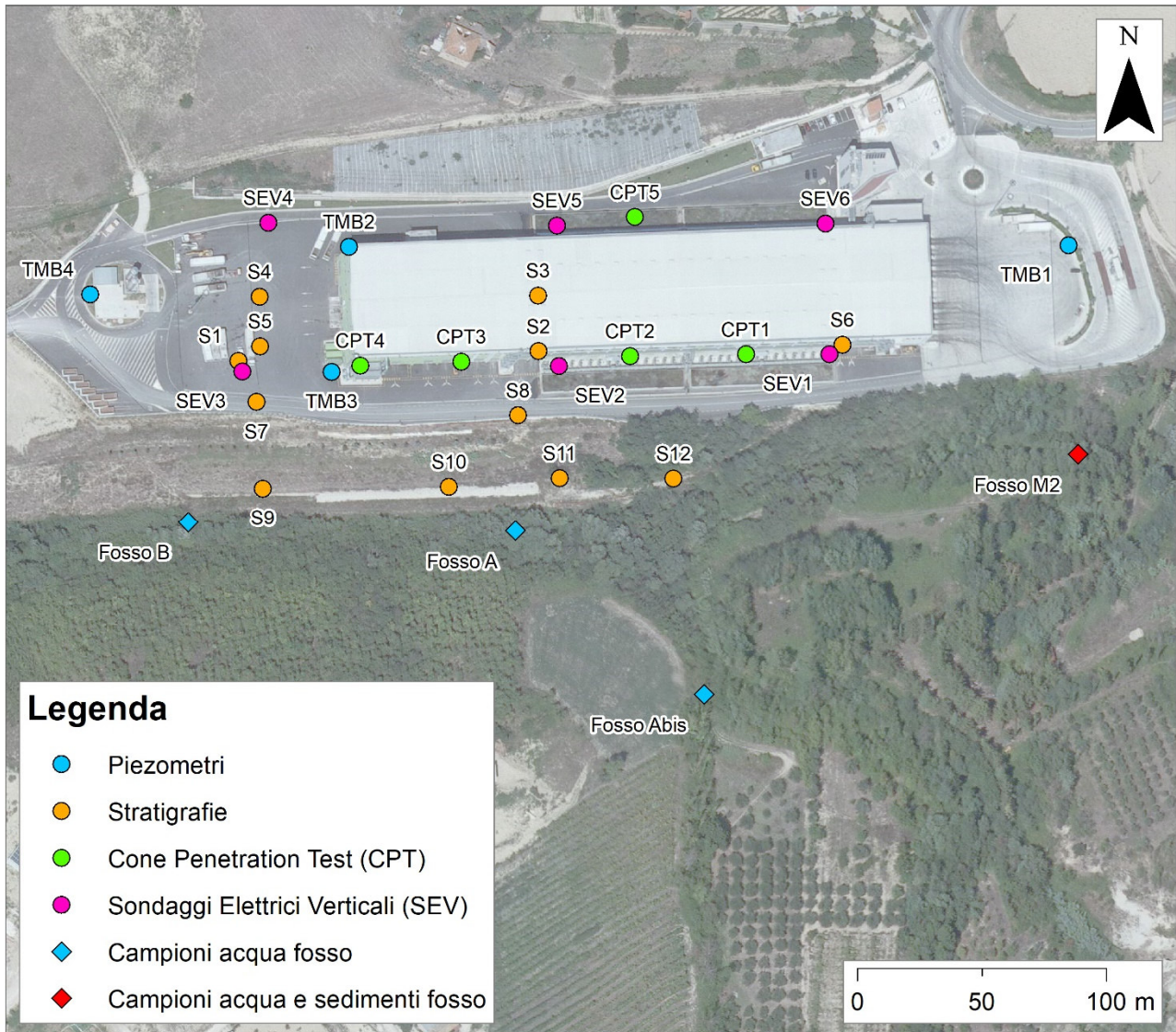


Fig. 1.1 – Planimetria dell'area di studio con ubicazione dei punti d'acqua monitorati, delle stratigrafie e delle indagini indirette analizzate. I piezometri di monitoraggio denominati TMB1 – 4, sono denominati anche P1 – 4 in altre relazioni.

In conseguenza di tali superamenti è stata eseguita una Messa in Sicurezza di Emergenza (MISE), secondo quanto previsto dall'art. 242 comma 1 del DLgs 152/2006, a partire dall'ottobre 2015 tramite l'attivazione di 4 pozzi barriera in corrispondenza di tutti i piezometri a disposizione.

Al fine di comprendere i fenomeni alla base delle contaminazioni, il presente studio non è stato improntato alla mera comprensione dei motivi dei superamenti delle soglie di contaminazione di alcuni composti, bensì alla definizione del modello geologico su cui è stata inserito il TMB ed alla ricostruzione dell'assetto idrogeologico conseguente ed alle interazioni anche chimiche tra acqua, roccia e Impianto. Tali considerazioni non possono essere eseguite concentrando l'attenzione sui superamenti delle CSC ma analizzando tutta la mole di dati, peraltro consistente e molto ben distribuita nel tempo, nella loro interezza e dunque in tutte le concentrazioni. Le considerazioni eseguite hanno consentito di stabilire le interazioni tra l'ambiente idrogeologico naturale e quello



indotto dalla presenza dell'impianto a prescindere dal fatto che tale interazione causasse o meno i superamenti. Dopo tali considerazioni sono stati consequenzialmente analizzati i motivi delle contaminazioni effettive.

Il presente report costituisce dunque un approfondimento e, allo stesso tempo, un riepilogo ragionato su quanto emerso dalle attività di monitoraggio ed analisi, in particolare sulle acque sotterranee, eseguite da DECO Spa e da vari consulenti.

Gli studi hanno compreso nell'ordine le seguenti attività: inquadramento geologico ed idrogeologico; ricostruzione dell'assetto piezometrico e del tipo di corpo idrico presente; valutazione della conducibilità idraulica; analisi del chimismo di base di tutti i corpi idrici presenti tramite classificazioni e rapporti chimici; valutazione della distribuzione nel tempo di alcuni parametri chimico-fisici, degli ioni di base e di alcuni contaminanti; ricostruzione della distribuzione spaziale di parametri chimico-fisici, di ioni di base e di contaminanti; analisi statistica di parametri chimico-fisici e chimici; valutazione di analisi isotopiche precedentemente eseguite.

La redazione del rapporto è stata eseguita consultando anche il seguente materiale messo a disposizione da DECO Spa.

- Comune di Chieti - DECO SpA (2010-2016): Complesso IPPC Impianto di Trattamento Meccanico-Biologico "Casoni" di Chieti. Relazioni Annuali
- Comune di Chieti – SOLECO srl (2004) – Dott. Geol E. Rossetti: Sistema Integrato di Smaltimento Rifiuti – Impianto TMB. Relazione Geologica e Geotecnica.
- Comune di Chieti – SOLECO srl (2010) – Dott. Geol E. Rossetti: Sistema Integrato di Smaltimento Rifiuti – Impianto TMB. Indagine Sismica Passiva
- DECO SpA – Ing. N. Bianco (2008): Impianto TMB dei rifiuti in località Casoni. Stato del Sito- Relazione tecnica.
- DECO SpA (2017): Rapporto sullo stato ambientale delle acque sotterranee soggiacenti la Discarica per rifiuti non pericolosi e l'Impianto TMB di Casoni (Chieti). A cura dei Proff. G. Sappa e P. Viotti
- DECO Spa – CRITEVAT (Università La Sapienza) (2016): Studio per la definizione della natura dei superamenti nei valori di concentrazione di alcuni analiti, nelle acque sotterranee soggiacenti l'impianto di trattamento meccanico biologico (TMB) di Casoni (Chieti). A cura del Prof. G. Sappa
- DECO SpA (vari anni): elaborati grafici e tabelle riassuntive delle analisi chimiche delle acque
- DECO Spa – Solved SRL (2018): Studio ambientale presso discarica Casoni di Chieti - Convenzione tra *Solved srl.* - spin off Università G. d'Annunzio e *DECO S.p.a.* A cura del Prof. S. Rusi

Inoltre, sono state utilizzate anche le seguenti pubblicazioni scientifiche connesse ai temi trattati:

- Desiderio G., Nanni T., Rusi S. (1999): *Gli acquiferi delle pianure alluvionali centro adriatiche*. Quaderni di Geologia Applicata, **2** – 1999 suppl.1, 21-30.
- Desiderio G., Nanni T., Rusi S. (2000): *La pianura alluvionale del fiume Pescara (Abruzzo): Idrogeologia e vulnerabilità dell'acquifero*. Mem. Soc. Geol. 56, 197-211.
- Desiderio G. & Rusi S. (2004): *Idrogeologia e idrogeochimica delle acque mineralizzate dell'avanfossa abruzzese molisana*. Boll. Soc. Geol. It., 123 (3), 373-389.

- Desiderio G., Rusi S., & Tatangelo F. (2010): *Caratterizzazione idrogeochimica delle acque sotterranee abruzzesi e relative anomalie*. Bol. Soc. Geol. It., 129 (2), 207-222.
- Fetter C.W. (1992) *Contaminant Hydrogeology*. Prentice Hall
- Nigro A., Sappa G., Barbieri M. (2018): Boron isotopes in groundwater: Evidence from contamination and interaction with terrigenous–evaporitic sequence, east-central Italy. *Geochemistry Exploration Environment Analysis* 18(4)-065
- Palmucci W., Rusi S. (2013): *Origin and distribution of Iron, Manganese and Boron in the Abruzzo region groundwaters. Hydrogeochemical survey on the Saline sample area*. Rend. Online Soc. Geol. It., 24, 222-224.
- Palmucci W., Rusi S. (2014): *Boron-rich groundwater in Central Eastern Italy: a hydrogeochemical and statistical approach to define origin and distribution*. Environ. Earth Sci. 72/12, 5139–5157.
- Palmucci W., Rusi S., Di Curzio D. (2016): *Mobilisation processes responsible for iron and manganese contamination of groundwater in Central Adriatic Italy*. Environmental Science and Pollution Research, 23, 11709-11805
- Palmucci W., Rusi S., Pennisi M., Di Curzio D. (2016) *Contribution of B and Sr Isotopes to assess boron contamination of groundwater: case studies in Central Italy*. Rend. Online Soc. Geol. It., Vol. 41, pp. 65-68
- Pennisi M., Adorni Braccesi A., Andreani D., Gori L., Gonfiantini R., Sciuto PF. (2011): ISOBORDAT: An online database on Boron isotopes. In *Isotopes in Hydrology, Marine Ecosystems and Climate Change Studies*, Vol.2 Proceedings of the International Symposium.
- Rusi S. (2012): *Cenni di Idrogeologia*. In: *note illustrative della Carta Geologica d'Italia scala 1:50.000 foglio 361 - Chieti*, 88-90. A cura di: Crescenti U. ISPRA – Servizio Geologico d'Italia.

Relativamente al trattamento specifico degli isotopi del Boro, è stata consultata la seguente bibliografia:

- Barth S (1993). Boron isotope variations in nature: a synthesis. Barth, S. (1993). *Geologische Rundschau*, 82(4), 640-651.
- Barth S (1998). Application of boron isotopes for tracing sources of anthropogenic contamination in groundwater. *Water Research*, 32(3), 685-690.
- Barth S (2000). Boron isotopic compositions of near-surface fluids: A tracer for identification of natural e anthropogenic contaminant sources. *Water, air, e soil pollution*, 124(1-2), 49-60.
- Bianchini G, Pennisi M, Cioni R, Muti A, Cerbai N, Kloppmann W (2005). Hydrochemistry of the high-boron groundwaters of the Cornia aquifer (Tuscany, Italy). *Geothermics*, 34(3), 297-319
- Chetelat B, Gaillardet J (2005). Boron isotopes in the Seine River, France: a probe of anthropogenic contamination. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 2486 – 2493
- Eisenhut, S., Heumann, K.G. & Vengosh, A. (1996) Determination of boron isotopic variations in aquatic systems with negative thermal ionization mass spectrometry as a tracer for anthropogenic influences. *Fresenius J Anal Chem* 354: 903. <https://doi.org/10.1007/s0021663540903>
- Gimenez Forcada E, Morrel I (2008). Contributions of boron isotopes to understanding the hydrogeochemistry of the coastal detritic aquifer of Castellón Plain, Spain. *Hydrogeology Journal*, 16, 547-557
- Gonfiantini R, Pennisi M (2006). The behaviour of boron isotopes in natural waters e in water–rock interactions. *Journal of Geochemical Exploration*, 88, 114-117
- Palmer MR, Swihart GH (1996). Boron isotope geochemistry: an overview. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 33, 709–744.

- Pennisi M, Gonfiantini R, Grassi S, Squarci P (2006). The utilization of boron and strontium isotopes for the assessment of boron contamination of the Cecina River alluvial aquifer (central-western Tuscany, Italy). *Applied Geochemistry*, 21, 643–655.
- Pennisi M, Bianchini G, Kloppmann W, Muti A (2009). Chemical e isotopic (B, Sr) composition of alluvial sediments as archive of a past hydrothermal outflow. *Chemical Geology*, 266(3), 114-125.
- Pennisi M, Adorni-Braccesi A, Andreani D, Gori L, Gonfiantini R, Sciuto PF (2011). ISOBORDAT: An Online Data Base on Boron Isotopes. In *Isotopes in Hydrology, Marine Ecosystems e Climate Change Studies*, Vol. 2. Proceedings of the International Symposium
- Petrini R, Pennisi M, Antisari LV, Cidu R, Vianello G, Aviani U (2014). Geochemistry e stable isotope composition of surface waters from the Ravenna plain (Italy): implications for the management of water resources in agricultural lands. *Environmental earth sciences*, 71(12), 5099-5111
- Tonarini S, Pennisi M, Gonfiantini R (2009). Boron isotope determinations in waters and other geological materials: Analytical techniques and inter-calibration of measurements. *Isotopes in environmental and health studies*, 45(2), 169-183. doi: 10.1080/10256010902931210
- Vengosh A, Heumann KG, Juraske S, Kasher R (1994). Boron isotope application for tracing sources of contamination in groundwater. *Environmental Science e Technology*, 28, 1968-1974.
- Vengosh A, Gill J, Lee Davisson M, Bryant Hudson G. (2002). A multi-isotope (B, Sr, O, H, e C) e age dating ( $^3\text{H}$ – $^3\text{He}$  e  $^{14}\text{C}$ ) study of groundwater from Salinas Valley, California: Hydrochemistry, dynamics, e contamination processes. *Water Resources Research*, 38(1), 9-1.
- Williams LB, Herving RL (2005). Lithium e boron isotopes in illite-smectite: The importance of crystal size. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69 (24), 5705-5716.

## 2 - INQUADRAMENTO GEOLOGICO E GEOMORFOLOGICO SINTETICO

L'assetto geologico dell'area su cui si situa l'impianto è stato ampiamente descritto nelle precedenti relazioni elencate al capitolo 1. In sintesi, nell'area di studio è presente la Formazione di Mutignano localmente caratterizzata da una associazione pelitico-sabbiosa storicamente nota col nome di "Argille Grigio Azzurre" di età plio-pleistocenica. La Formazione risulta stratificata e laminata con strati di 30-50 cm di spessore (Fig. 2.1).



Fig. 2.1 – Affioramenti della formazione Mutignano (Argille Avana) nei dintorni dell'impianto.

Dal punto di vista granulometrico, la formazione risulta prevalentemente argillosa con intercalazioni sabbiose fini da centimetriche a decimetriche. In corrispondenza dell'interfaccia tra strato e strato, e spesso nei livelli più sabbiosi, sono presenti lamine, concrezioni e noduli di ossidazione dovuti sia a minerali di ferro (ossidi), che a carbonato di calcio (localmente noti col nome di calcimonio o calcinelli). All'interno della formazione, sono stati segnalati anche livelli a solfati sia derivanti da ossidazione di solfuri che a minerali solfatici derivanti dalla deposizione marina della Formazione.

La formazione sopra schematicamente descritta, a causa della degradazione meteorica e dell'allentamento tensionale, presenta, nella porzione superficiale, una fascia di alterazione con colorazione avana marrone e caratteristiche di porosità e permeabilità maggiori della porzione inferiore, che invece appare grigio azzurra e meno allentata. Lo spessore di questa fascia di alterazione è molto variabile e dipendente, tra l'altro, dalla topografia, dall'evoluzione dei versanti e dall'azione delle acque superficiali. D'ora in avanti la parte superficiale allentata sarà chiamata "Argille Avana" (Fig. 2.1), quella inferiore "Argille Grigie".

Alla base dei versanti e nei primi metri di affioramento della formazione, è presente la cosiddetta "coltre eluviale e colluviale", i cui due termini sono relativi rispettivamente ad una vera e propria alterazione chimica, biologica e fisico-meccanica in posto e ad accumulo gravitativo con conseguente alterazione chimica e fisico-meccanica.

A partire dalla stessa Formazione, sono dunque presenti tre litotipi diversi, due dei quali (Argille Grigie ed Argille Avana) costituiscono i terreni di fondazione dell'impianto e l'area contermina.

Dal punto di vista morfologico, l'area di studio si situa sul un versante collinare ed è caratterizzata da pendenze dolci e profili arrotondati, derivanti dall'azione erosiva delle acque superficiali. In particolare, il versante si sviluppa (Fig. 2.2) in direzione E-W in destra idrografica del fosso dell'Inferno che borda a Sud l'area di studio e confluisce più a valle nel fiume Pescara. L'area ha subito variazioni morfologiche dovute all'azione dell'uomo essendo derivata dalla parziale modellazione del versante con scavo a monte per la realizzazione della fornace funzionante fino al 1995. L'area di sedime della fornace è stata poi utilizzata a partire dal 2006 per la realizzazione dell'impianto TMB.

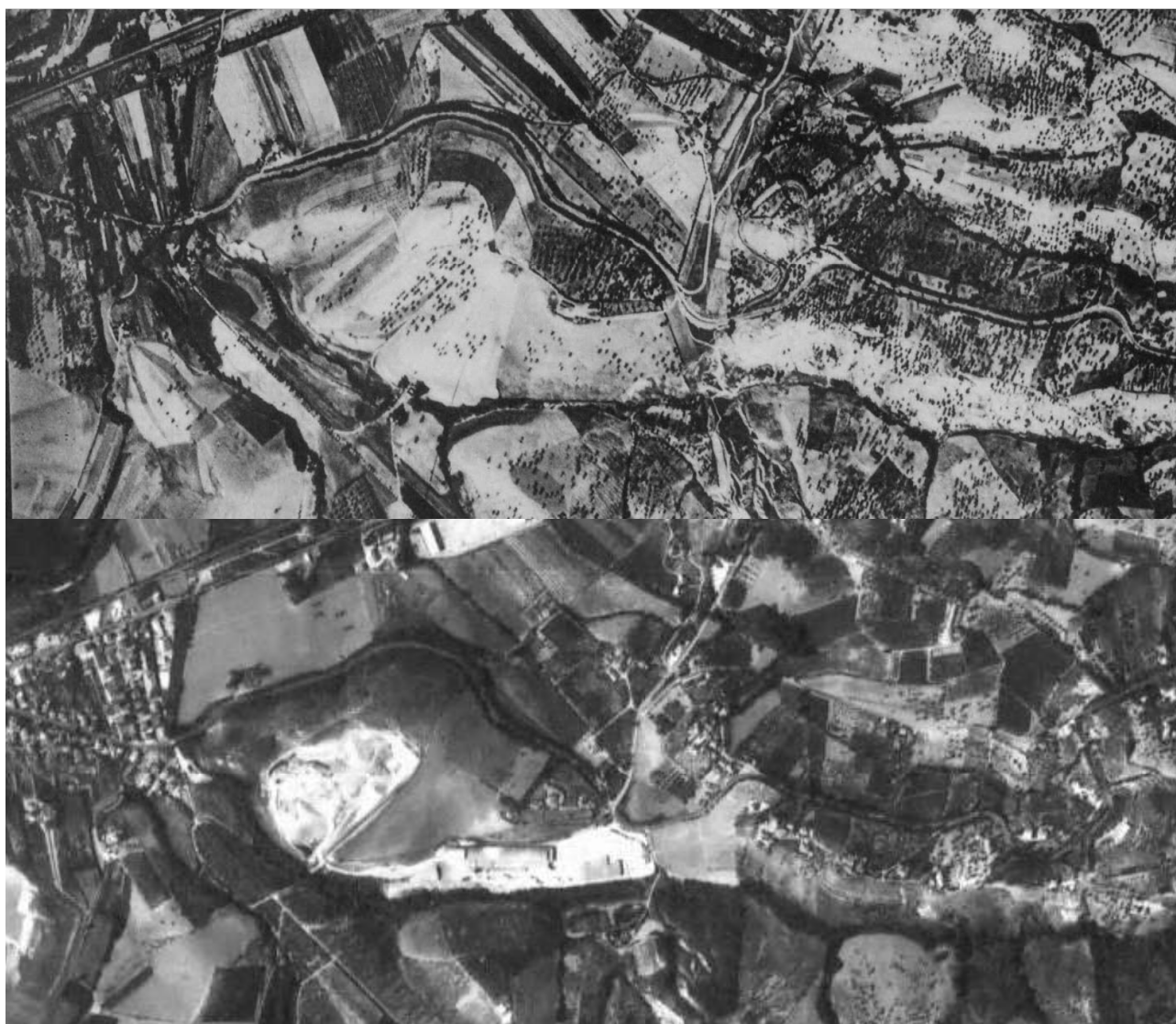


Fig. 2.2 – Foto aeree dell'area di studio. Dall'alto in basso: IGM 1954 (l'area inreessata non presentava alcuna attività industriale); Regione Abruzzo 1994 (si noti la presenza della fornace)

Dalle ricostruzioni eseguite sfruttando le stratigrafie di sondaggio note e desunte da precedenti lavori, nonché da rilievi geologici appositamente eseguiti in sito, è stato possibile ricostruire l'assetto litologico dell'area di studio. I terreni presenti sono ascrivibili alle Argille Avana nei primi



metri al di sotto dell'impianto e dei piazzali e quindi alle Argille Grigie. Il limite tra le due diverse litologie è presente a profondità variabile (si vedano le sezioni delle figure 2.4 e 2.5).

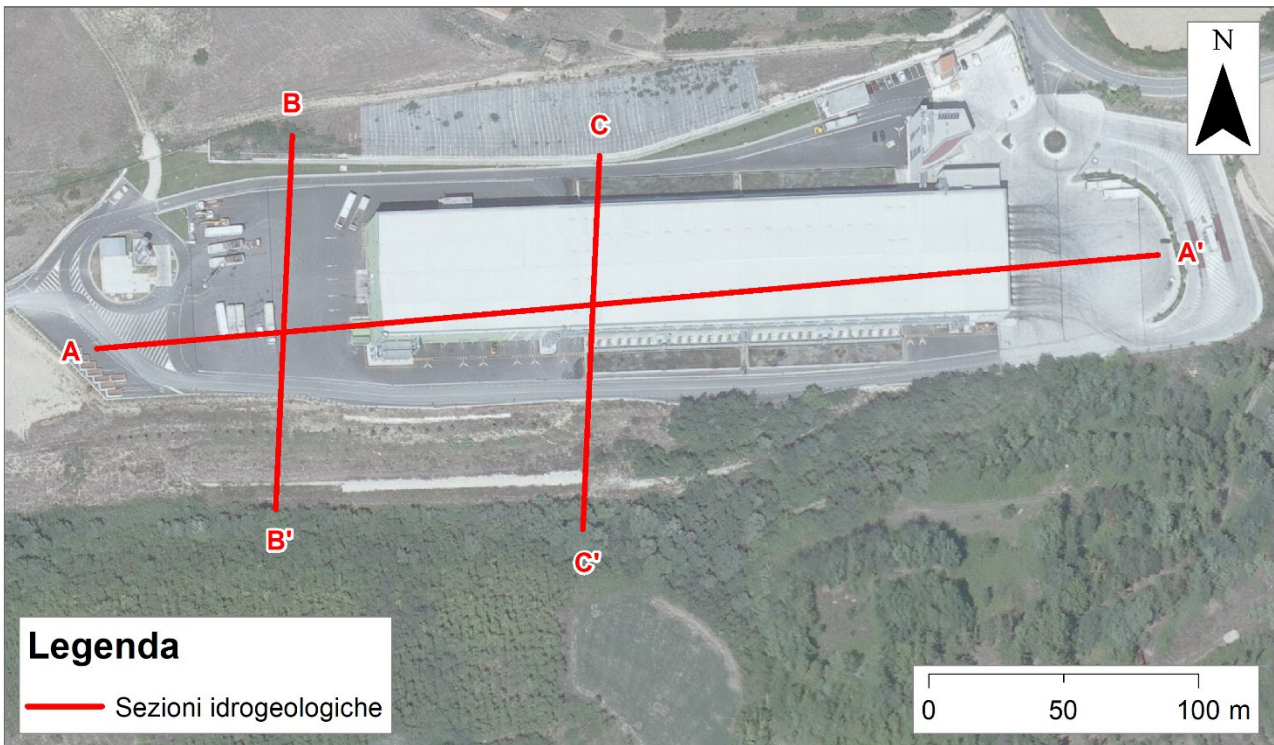


Fig. 2.3 – Planimetria con l'ubicazione delle tracce delle sezioni litologiche/idrogeologiche di figg. 2.4 e 2.5

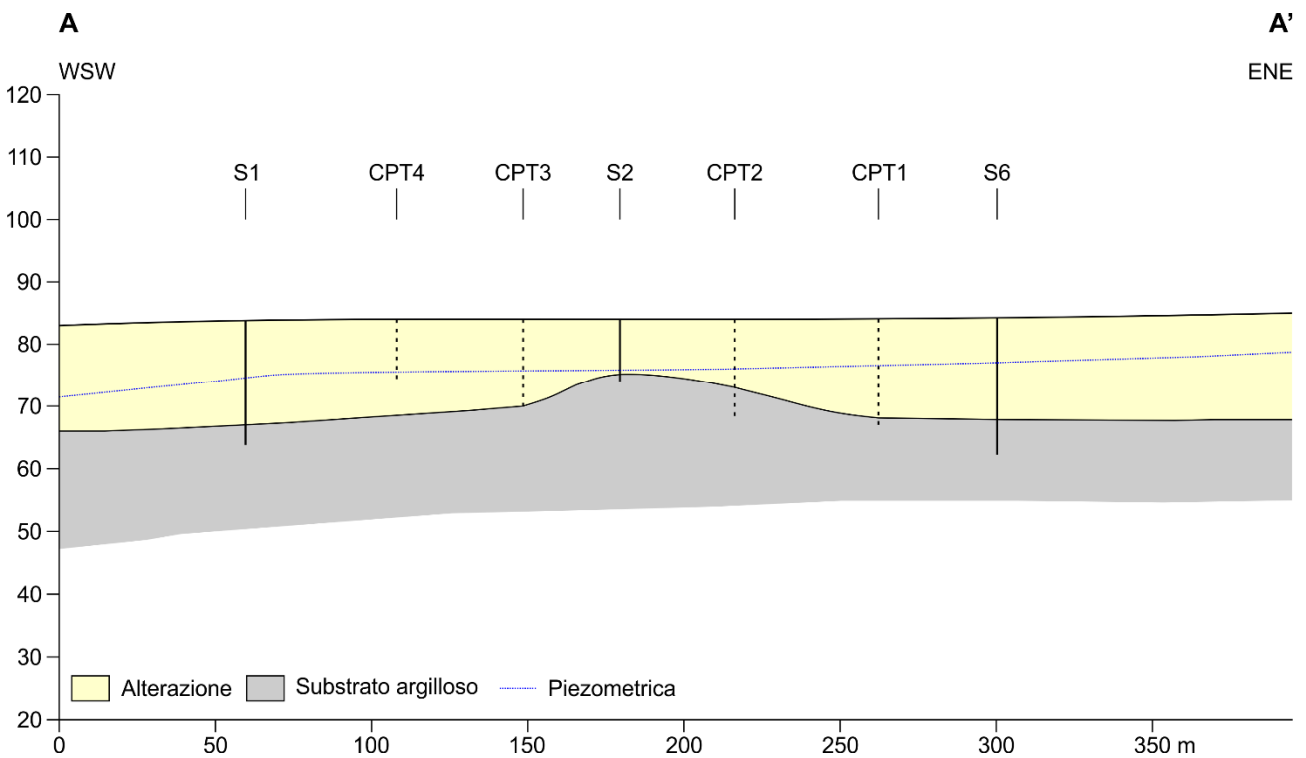


Fig 2.4 – Sezione schematica litologica/idrogeologica A-A' (esagerazione verticale 2X).

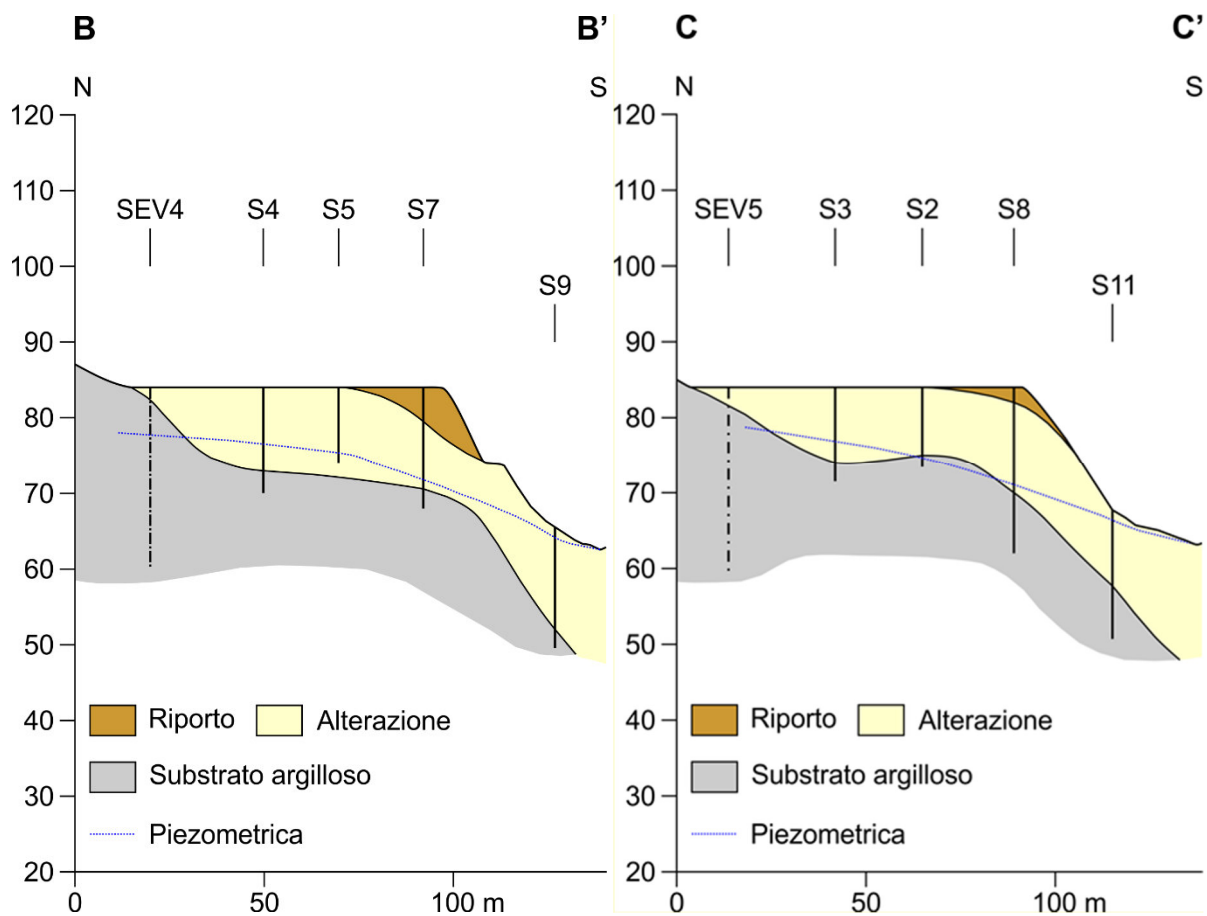


Fig 2.5 – Sezioni schematiche litologiche/idrogeologiche B-B' e C-C' (*esagerazione verticale 2X*).

Delle caratteristiche idrogeologiche SL e di permeabilità se ne parlerà approfonditamente nel capitolo successivo.

### 3 - ASSETTO IDROGEOLOGICO

L'assetto geolitologico sopra descritto consente di ascrivere le formazioni presenti al gruppo degli aquitard o aquiclude, ovvero a quelle formazioni a scarsa permeabilità all'interno delle quali si può avere circolazione di acqua a bassa o bassissima velocità. Per tale motivo, corroborato da test in sito successivamente descritti, nella presente relazione non si parlerà di "acquifero", termine riservato a formazioni a permeabilità medio alta con acqua al loro interno, ma piuttosto di "corpi idrici sotterranei" all'interno di complessi idrogeologici prevalentemente argillosi.

L'assetto idrogeologico è stato dunque desunto dalla ricostruzione della superficie piezometrica in diversi periodi, dalla oscillazione nel tempo dei livelli piezometrici nei piezometri analizzati e dalla stima della permeabilità tramite prove in sito.

#### 3.1 - Superficie piezometrica

L'assetto piezometrico è stato ricostruito al fine di individuare la morfologia della superficie piezometrica, a sua volta indicativa dell'andamento delle linee di flusso del corpo idrico sotterraneo e degli eventuali rapporti con le acque superficiali. Perciò, sono stati utilizzati tutti i piezometri a disposizione e sono state ricostruite più superfici piezometriche. In particolare, è stata ricostruita la piezometrica con i dati dei rilievi del marzo 2014 (Fig. 3.1) e dell'agosto 2014 (Fig. 3.2). La prima campagna è stata scelta in quanto esemplificativa di valori medi di carico idraulico, mentre la seconda in quanto esemplificativa di valori minimi. Allo stato attuale, e come derivante dall'Aprile 2015, tutti i piezometri sono utilizzati come pozzi barriera e sottoposti ad emungimento in ottemperanza al art. 242 del Dlgs 152/2006. A seguito di tale operazione si verificano condizioni transitorie di abbassamento della superficie piezometrica indotto dall'emungimento stesso (si veda anche il paragrafo 3.2). Per tali motivi nel febbraio 2019 è stata eseguita una campagna piezometrica dopo aver interrotto temporaneamente gli emungimenti. Quest'ultima operazione, come si vedrà a causa della bassissima conducibilità idraulica delle Argille Avana e Argille Grigie e a causa del limitato tempo di spegnimento sempre in relazione alla Conducibilità Idraulica, non ha consentito di ripristinare le condizioni naturali della superficie piezometrica (figure 3.3 e 3.4). Condizioni che erano presenti nei periodi scelti per la rappresentazione in figura 3.1 e 3.2. Al fine di rendere l'analisi piezometrica completa ed attuale è stata ricostruito anche l'assetto attuale riferito al maggio 2020 (Fig. 3.4).

Le morfologie piezometriche così ottenute risentono della distribuzione dei punti d'acqua utilizzati che sono, per ovvi motivi, distribuiti attorno all'impianto TMB. In generale, esse evidenziano quanto segue.

- È la morfologia del versante che guida la morfologia piezometrica: infatti i carichi idraulici diminuiscono da 80 m s.l.m. al bordo E dell'area di studio (piezometro TMB1) fino a circa 75 m s.l.m. in prossimità dello spigolo SW dell'impianto in corrispondenza del piezometro TMB3 che è



anche il più prossimo al fosso dell'Inferno. La superficie si raccorda al fosso dell'Inferno che, come in tutti i casi di corpi idrici in complessi collinari prevalentemente argillosi, funge da limite a potenziale imposto. Il cosiddetto "monte idrogeologico", secondo una nomenclatura da consuetudine, va dunque individuato nella parte topograficamente e piezometricamente più alta al bordo E dell'area di studio e alla base del rilievo collinare a nord dell'impianto TMB, mentre il cosiddetto "valle idrogeologico" va individuato al bordo SW dell'area di studio e nel fosso dell'Inferno.

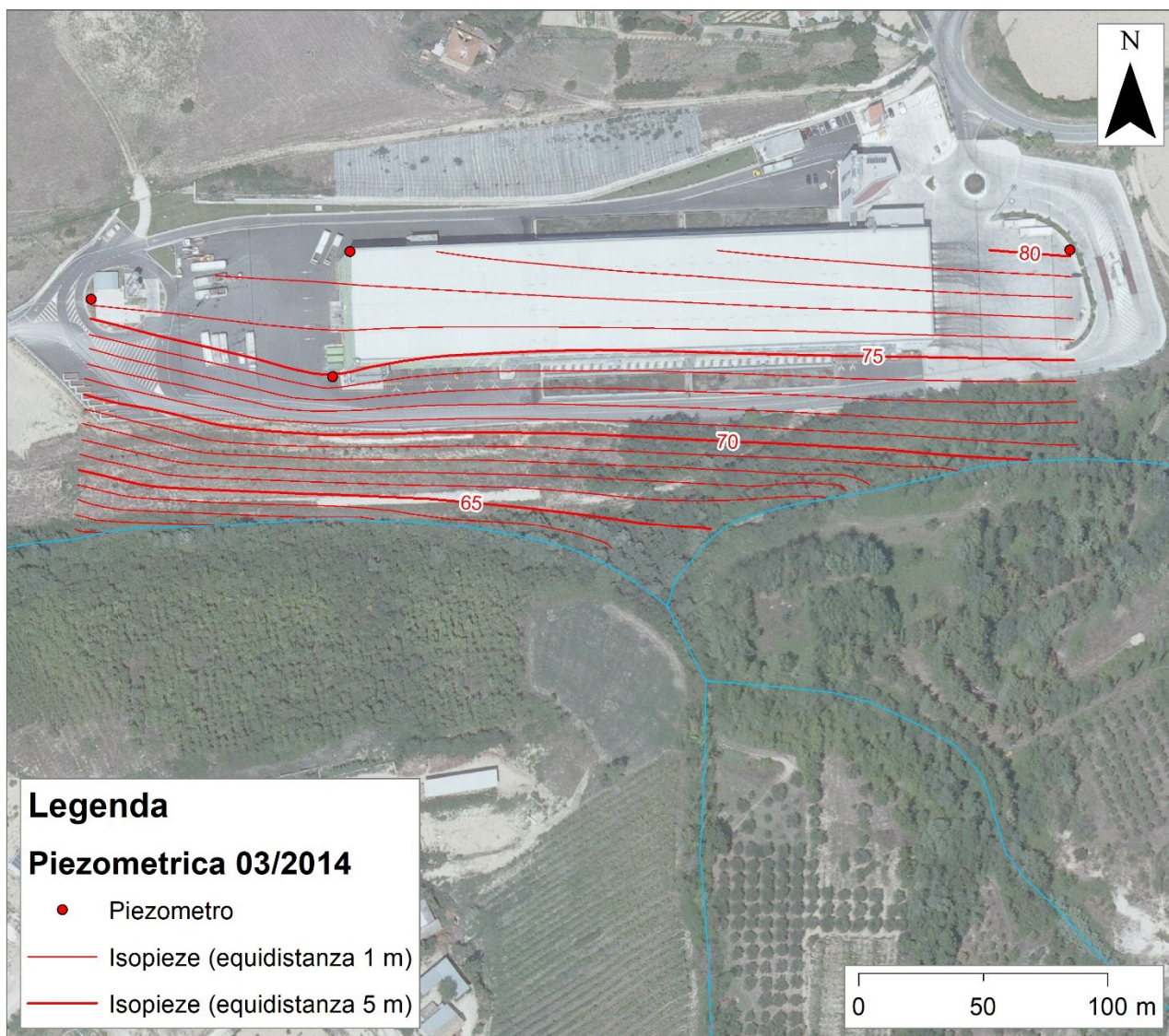


Fig. 3.1 – Carta delle isopiezometriche relative alla campagna di misura del marzo 2014 corrispondente ad un periodo di morbida prima dell'entrata in funzione dei pozzi barriera.

- Il gradiente idraulico (osservabile anche nelle sezioni di fig. 2.5) varia mediamente da 0,075, nella parte sottostante l'impianto e i relativi piazzali, a 0,166 nella parte bassa della collina lungo la scarpata che conduce al fosso. Gli alti valori del gradiente idraulico sono sintomatici di bassi valori di permeabilità, come intuibile dalla litologia e come stimato quantitativamente nel prosieguo degli studi.



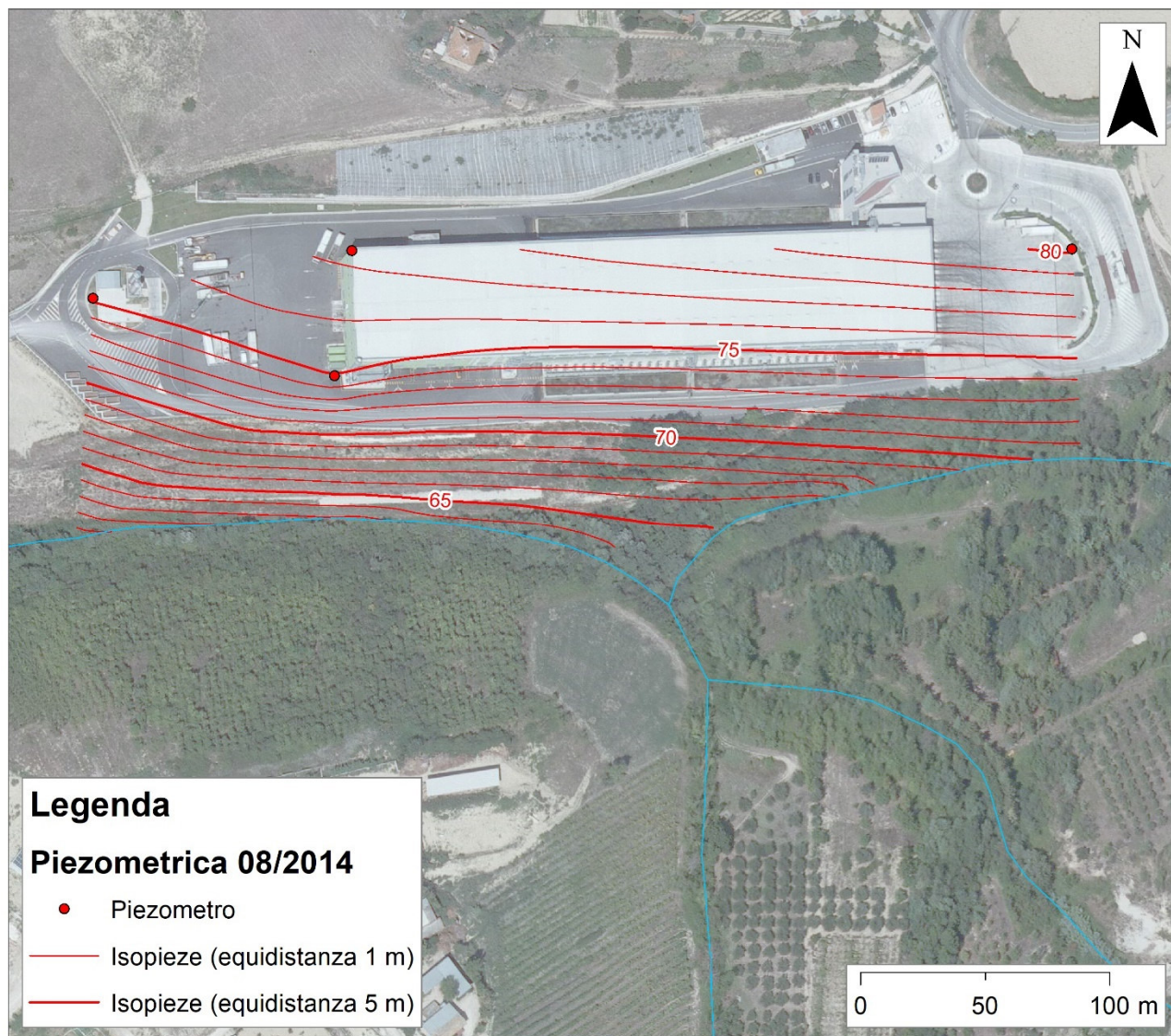


Fig. 3.2 – Carta delle isopiezometriche relative alla campagna di misura dell'agosto 2014 corrispondente ad un periodo di magra prima dell'entrata in funzione dei pozzi barriera.

- I carichi idraulici al bordo SW si raccordano alle quote del fosso e non sono mai state osservate venute d'acqua al di sopra della quota del fosso stesso. Ciò conferma che il fosso costituisce un potenziale imposto del corpo idrico sotterraneo.
- Le suddette osservazioni sono valide per tutte le campagne analizzate.

Sulla scorta di quanto sopra riportato e della presenza di livelli più o meno sabbiosi all'interno delle prevalenti argille (sia avana che grigie) deriva che il corpo idrico sotterraneo può essere considerato come un "corpo idrico multistrato" nel quale la circolazione avviene prevalentemente nei livelli limoso sabbiosi, che non presentano continuità laterale e dunque non individuano livelli idrici ben distinti. Se fossero presenti questi ultimi, dovrebbero notarsi venute d'acqua o livelli umidi lungo i versanti, laddove i livelli continui intercettano la superficie topografica. Si tratta dunque di un corpo idrico multistrato a comportamento singolo e sincrono i cui potenziali imposti, nonché allineamento di recapito principale, è il fosso. Dal punto di vista normativo il corpo idrico, per quanto sopra detto e per quanto emergerà dai test di permeabilità (Par. 3.3), va considerato



(D.Lgs 152/2006 Allegato 1 alla parte III, punto 1.2.1) come “non significativo” in quanto definiti come “orizzonti saturi di modesta estensione e continuità all’interno o sulla superficie di una litozona poco permeabile e di scarsa importanza idrogeologica e irrilevante significato ecologico”. Lo stesso D. Lgs. 152/2006 all’art. 54 punto “p” definisce una “falda acquifera: uno o più strati sotterranei di roccia o altri strati geologici di porosità e permeabilità sufficiente da consentire un flusso significativo di acque sotterranee o l'estrazione di quantità significative di acque sotterranee”. Il corpo idrico, inoltre, non va denominato colme “falda”, secondo l’Accordo Stato-Regione del 12/12/2003 allegato1, che recita: “non costituiscono una falda i livelli discontinui e/o di modesta estensione presenti all’interno e al di sopra di una litozona a bassa conducibilità idraulica”

La superficie piezometrica ricostruita in periodi di funzionamento dei pozzi barriera, invece, mostra una diretta conseguenza della bassa/bassissima permeabilità dei litotipi presenti (Figg. 3.3 e 3.4).

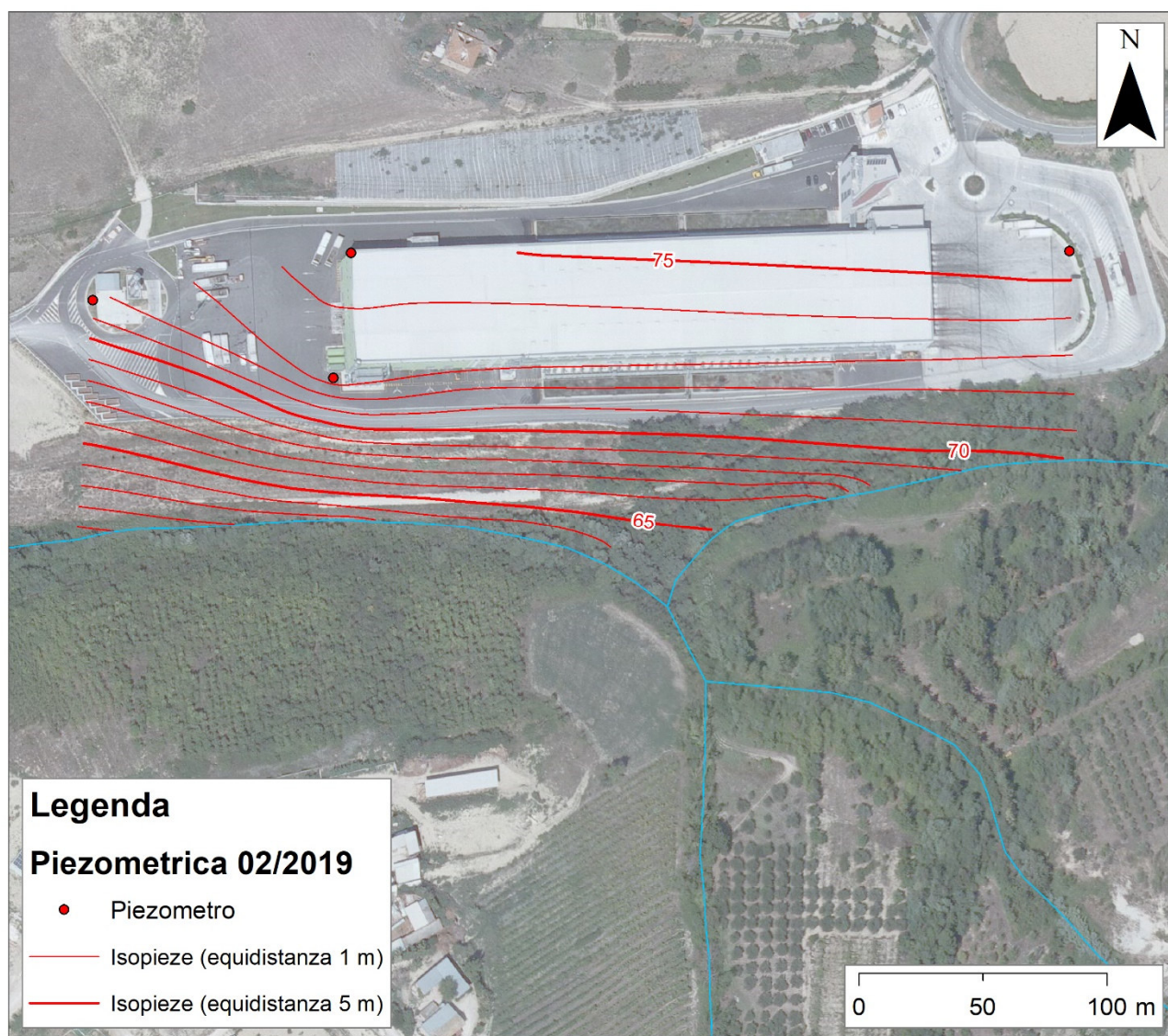


Fig. 3.3 – Carta delle isopiezometriche relative alla campagna di misura del febbraio 2019 durante il funzionamento di tutti i piezometri come pozzi barriera.



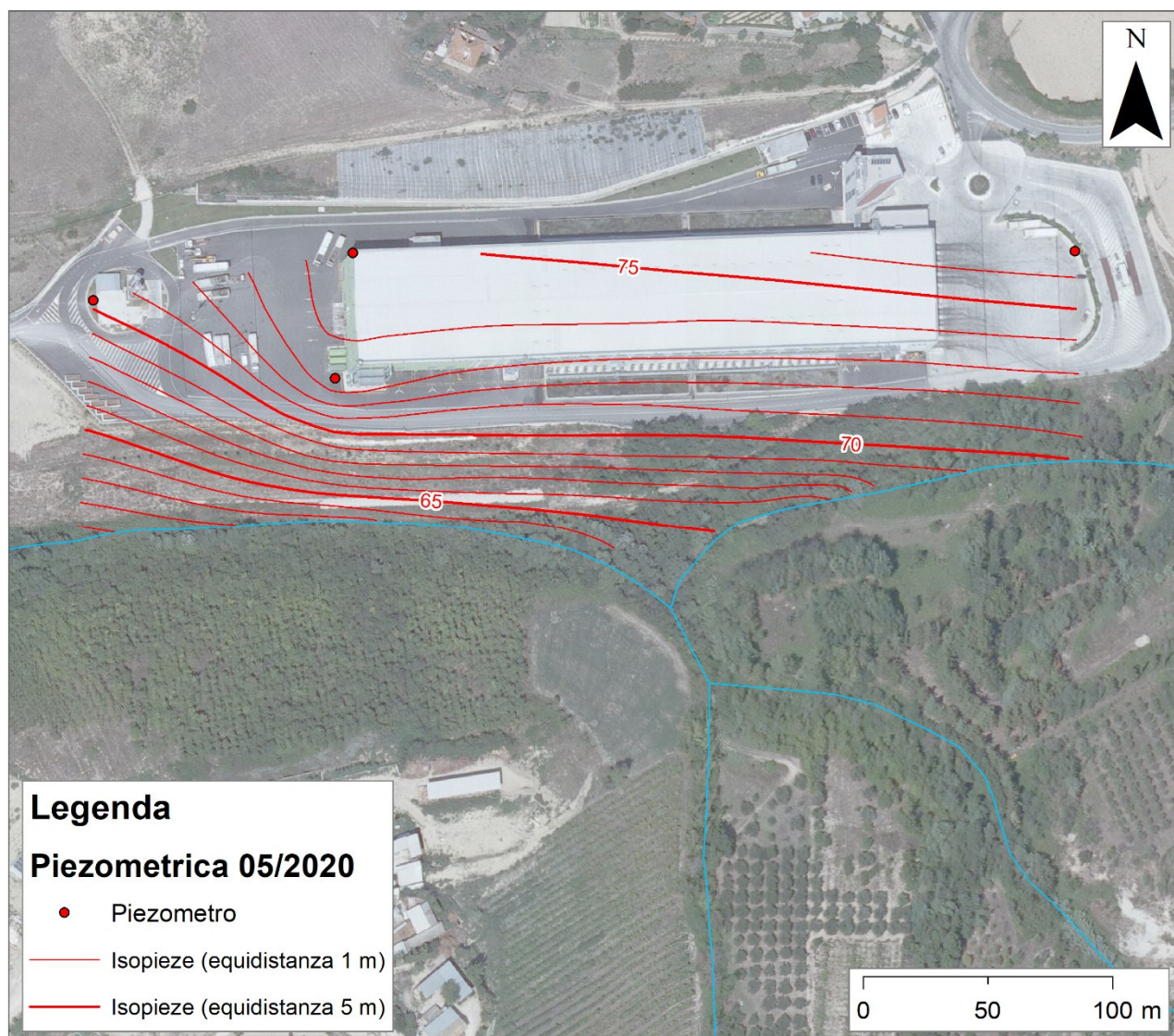


Fig. 3.4 – Carta delle isopiezometriche, relative all'assetto attuale, riferita ai rilievi del maggio 2020.

Infatti, nelle ricostruzioni relative al febbraio 2019 ed al maggio 2020, esemplificative dei periodi di emungimento, emerge chiaramente un generale abbassamento della superficie piezometrica nell'area del TMB e relativi piazzali, variabile attorno a 4m, 3m, 2m e 4m rispettivamente per P1TMB, P2TMB, P3TMB e P4TMB. La morfologia piezometrica risulta modificata rispetto alle condizioni naturali e mostra una lieve deformazione del flusso che rimane tuttavia quello delle condizioni naturali verso il fosso (potenziale imposto di tipo lineare).

Come sottolineato ad inizio paragrafo, tutte le ricostruzioni piezometriche eseguite risentono della distribuzione dei piezometri di rilievo e della scarsissima permeabilità che tende ad enfatizzare gli abbassamenti nei tubi piezometrici. Le interpolazioni eseguite risentono inevitabilmente di tale situazione e finiscono per accentuare gli abbassamenti in tutta l'area. Tali condizioni non si verificavano nei periodi antecedenti l'attivazione dei piezometri come pozzi dinamici in emungimento.

### 3.2 - Oscillazioni della superficie piezometrica

I grafici riportati nel data base *DB\_DECO\_Solved TMB*, sintetizzati nella figura 3.5, mostrano una netta suddivisione qualitativa delle oscillazioni prima e dopo l'attivazione dei pozzi barriera (art. 242 del Dlgs 152/2006). Il comportamento naturale è osservabile dunque solo nell'intervallo 2013 – 2015 (parte sinistra del grafico di figura 3.5). Da esso si nota una sostanziale costanza dei carichi idraulici, salvo rari e sporadici dati outlier, e una assenza di oscillazioni a frequenza stagionale e dunque una non correlazione evidente col regime pluviometrico. Nella parte destra dei grafici appare invece chiaro l'effetto di abbassamento del carico idraulico per l'attivazione dei piezometri come pozzi barriera. Tra i due periodi sopra descritti se ne osserva uno intermedio caratterizzato da oscillazione anche repentina dovuta alle operazioni di spurgo e prelievo di campioni per l'analisi chimica delle acque e ad una probabile non standardizzazione delle operazioni di rilievo. I carichi idraulici precedentemente alla attivazione della barriera erano stabilizzati mediamente attorno a 81; 77,5; 76,5 e 75 m s.l.m. rispettivamente per P1TMB, P2TMB, P4TMB e P3TMB.

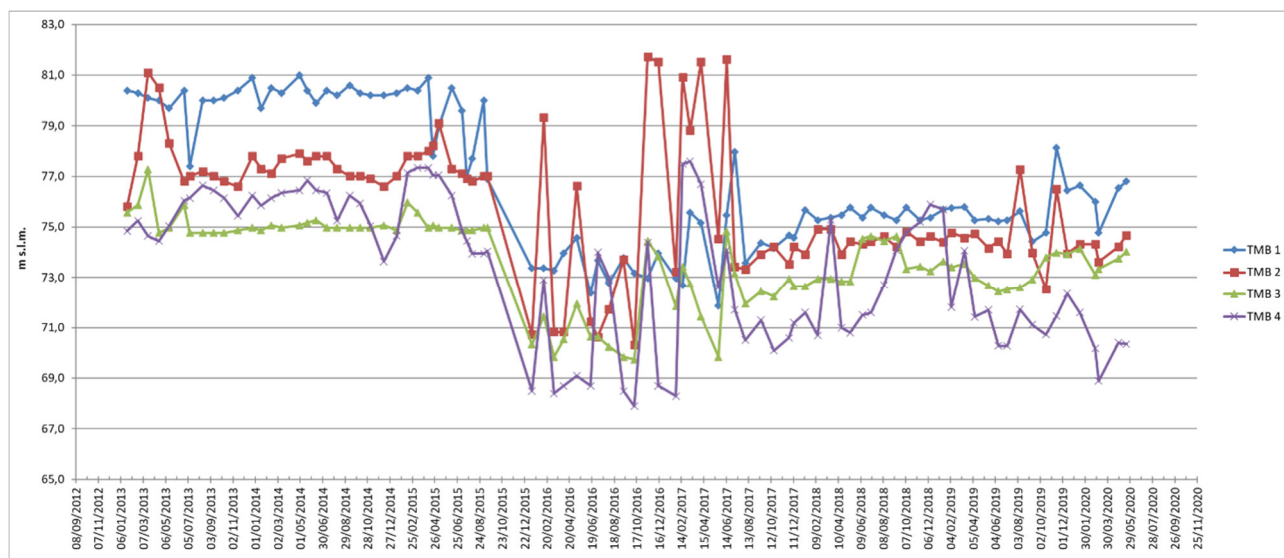


Fig. 3.5 – Oscillazioni piezometriche registrate nei piezometri TMB 1 ÷ 4 dal 2013 al 2020

### 3.3 - Test di permeabilità

L'assetto idrogeologico è stato completato con l'esecuzione di test di permeabilità in sito per la stima della conducibilità idraulica utile sia per una miglior comprensione dei flussi sotterranei sia per eventuali stime quantitative.

La stima della permeabilità in sito può essere eseguita o con prove di emungimento su pozzi e piezometri oppure con prove di permeabilità in fori in corso di esecuzione o già eseguiti ed attrezzati a piezometri. La presenza dei quattro piezometri della rete di monitoraggio, in cui è noto il completamento e la successione litologica attraversata, ha consentito di utilizzare questi ultimi come fori per prove tipo Lefranc a carico variabile in fase di risalita. Tali prove vengono eseguite in piezometri abbassando il livello dell'acqua di una altezza nota e misurando la velocità di risalita del livello. Il risultato della prova è significativo del comportamento dell'intero corpo idrico

attraversato dal piezometro e non già di singoli livelli. I risultati ottenibili, come in tutte le prove in sito di tale tipo, sono affette da approssimazioni dovute soprattutto alla non sempre perfetta esecuzione del completamento ed alla inevitabile "obsolescenza" crescente nel tempo, dovuta ad intasamento dei filtri.

Le prove sono state eseguite svuotando o comunque abbassando il livello nei piezometri (fase di spurgo) ed osservando la risalita nelle ore e nei giorni successivi tramite rilievi con freatimetro. Per tale tipo di prova, la conducibilità idraulica  $K$  in m/s è pari a:

$$K = [A / C_L(t_2 - t_1)] \ln(h_1/h_2)$$

in cui:

$A$  ( $m^2$ ): area di base del piezometro

$h_1$  e  $h_2$  (m): altezza dei livelli d'acqua nel piezometro rispetto al livello della falda indisturbata agli istanti  $t_1$  e  $t_2$

$t_1$  e  $t_2$  (s): tempi ai quali si misura  $h_1$  e  $h_2$

$C_L$ : coefficiente di forma dipendente dall'area di base del piezometro e dalla lunghezza del tratto filtrante, per tratti filtranti molto maggiori del diametro di base del piezometro (presenti casi di studio)  $C_L$  viene posto pari alla lunghezza stessa del tratto filtrante (m).

Nella tabella 3.1 sono riportati i dati e i risultati per ogni piezometro testato, mentre in figura 3.6 sono riportati i grafici tempo/soggiacenza.

In tabella 3.2 sono sintetizzati i valori di  $K$  (in m/s) ricavati per ciascun piezometro da cui si evince che tutti i valori sono confrontabili e che dunque i test sono attendibili. In generale, i valori di  $K$  sono bassissimi e variabili da  $10^{-10}$  m/s a  $10^{-8}$  m/s. Si osserva un aumento della permeabilità scendendo da nord-est a sud-ovest. I valori ottenuti consentono di ascrivere il complesso delle Argille Avana e Grigie ad un Aquiclude.

I valori di conducibilità idraulica ottenuti confermano quanto ipotizzato nel paragrafo 3.1 sulla distribuzione del gradiente idraulico, che risulta essere sempre alto come si confà a litologie a bassissima conducibilità idraulica. La presenza di un limite a potenziale imposto e la morfologia del territorio rendono conto della morfologia piezometrica ottenuta.

<b>TMB1</b>									
Data/ora	Data/ora_d	Data/ora_s	dt_s	t_s	S_m	dS_m	l filtr_m	Area_m2	D_m
19/7/18 17:40	43300,736	3741183600,000			10,460		9	0,008655	0,105
19/7/18 17:50	43300,743	3741184200,000	0	0	13,620				
20/7/18 9:14	43301,385	3741239640,000	55440,000	55440,000	13,230	0,390			
20/7/18 17:24	43301,725	3741269040,000	29400,000	84840,000	13,120	0,110			
21/7/18 9:58	43302,415	3741328680,000	59640,000	144480,000	13,190	-0,070			
								K =	5,04E-10
<b>TMB2</b>									
Data/ora	Data/ora_d	Data/ora_s	dt_s	t_s	S_m	dS_m	l filtr_m	Area_m2	D_m
19/7/18 17:22	43300,724	3741182520,000			5,390		9	0,008655	0,105
19/7/18 17:35	43300,733	3741183300,000	0	0	13,650				
20/7/18 9:10	43301,382	3741239400,000	56100,000	56100,000	8,690	4,960			
20/7/18 17:12	43301,717	3741268320,000	28920,000	85020,000	7,300	1,390			
21/7/18 9:54	43302,413	3741328440,000	60120,000	145140,000	6,240	1,060			
								K =	7,74E-09
<b>TMB3</b>									
Data/ora	Data/ora_d	Data/ora_s	dt_s	t_s	S_m	dS_m	l filtr_m	Area_m2	D_m
19/7/18 17:05	43300,712	3741181500,000			8,660		5,8	0,008655	0,105
19/7/18 17:20	43300,722	3741182400,000	0	0	14,130				
20/7/18 9:06	43301,379	3741239160,000	56760,000	56760,000	12,840	1,290			
20/7/18 17:00	43301,708	3741267600,000	28440,000	85200,000	12,440	0,400			
21/7/18 9:53	43302,412	3741328380,000	60780,000	145980,000	11,840	0,600			
								K =	2,52E-09
<b>TMB4</b>									
Data/ora	Data/ora_d	Data/ora_s	dt_s	t_s	S_m	dS_m	l filtr_m	Area_m2	D_m
19/7/18 16:45	43300,698	3741180300,000			7,860		6	0,008655	0,105
19/7/18 16:59	43300,708	3741181140,000	0	0	13,720				
20/7/18 9:04	43301,378	3741239040,000	57900,000	57900,000	7,900	5,820			
20/7/18 16:46	43301,699	3741266760,000	27720,000	85620,000	7,860	0,040			
21/7/18 9:50	43302,410	3741328200,000	61440,000	147060,000	7,850	0,010			
								K =	1,38E-08

Tab. 3.1 - tabelle dati e risultati delle prove tipo Lefranc nei piezometri.

Legenda: Data/ora\_d: data e ora in giorni a partire da un tempo standard di riferimento; Data/ora\_s: data e ora in secondi a partire da un tempo standard di riferimento; dt\_s: variazione di tempo in secondi tra una misura e la precedente; t\_s: tempo trascorso dall'inizio della risalita del livello idrico; S\_m: soggiacenza in m; dS\_m: variazione della soggiacenza tra una misura e la precedente; l filtr\_m: lunghezza del tratto filtrante del piezometro; Area\_m2: Area di base della superficie cilindrica del piezometro; D\_m: diametro del piezometro.

n.	TMB1	TMB2	TMB3	TMB4
K (m/s)	$5,0 \cdot 10^{-10}$	$7,7 \cdot 10^{-9}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$

Tab. 3.2 – valori di conducibilità ottenuti con prove tipo Lefranc nei piezometri esistenti



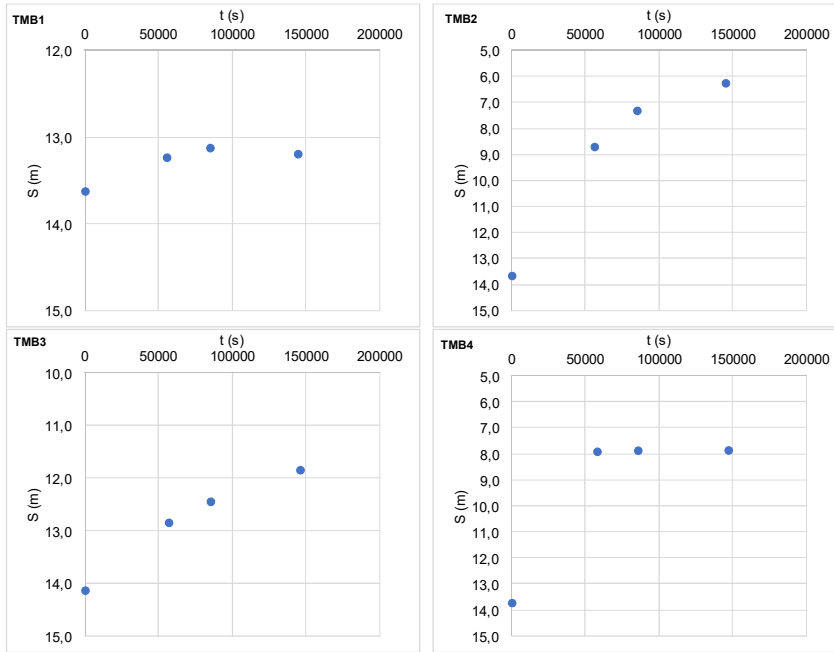


Fig. 3.6 - grafici "soggiacenza/tempo" relativi alle prove tipo Lefranc nei piezometri

#### 4 - CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA E CHIMICA DELLE ACQUE PRESENTI

Il chimismo delle acque presenti è stato analizzato sulla base delle numerose campagne di analisi a disposizione eseguite nell'ambito del "piano di monitoraggio e controllo previsto dall'AIA n. 145/146 del 2009". Nel database *DB\_DECO\_Solved TMB* sono state riportate: 1) le date delle analisi; 2) le tipologie e i risultati delle analisi; 3) i grafici dell'andamento nel tempo di tutti gli ioni e sostanze analizzate; 4) il confronto grafico con i livelli piezometrici e gli afflussi meteorici. Le acque analizzate appartengono ai corpi idrici sotterranei in prossimità del TMB, al fosso dell'Inferno in prossimità dell'impianto ed alle acque di processo.

Le disomogeneità nelle date di analisi e del tipo di parametro analizzato, dovute al rispetto della normativa che impone frequenze di campionamento diverse a seconda dell'obiettivo, hanno suggerito di eseguire una campagna omnicomprensiva su tutte le verticali campionabili dell'area e per tutti gli ioni utili alla comprensione del chimismo di base e delle eventuali contaminazioni. Tale campagna è stata eseguita nel febbraio 2019 dopo aver spento tutti i pozzi in emungimento in modo da fotografare nel miglior modo possibile una condizione indisturbata e dunque rappresentativa dello stato di fatto chimico. I risultati sono stati poi confrontati con quelli storici e con la campagna di analisi dell'ottobre 2015 e febbraio 2016 eseguite nell'ambito di uno studio isotopico commissionato da DECO (una sintesi delle analisi è riportata in tabella 4.1.1). Per valutare l'eventuale effetto della stagionalità sul chimismo delle acque sotterranee (sebbene non evidente dall'analisi delle piezometrie), è stata inserita in tabella 4.1.1, a titolo di confronto con il campionamento di febbraio 2019, la campagna analisi complete di maggio 2019.

Come già introdotto nel capitolo 1, la trattazione dei dati è stata fatta con puri obiettivi idrogeochimici e dunque elaborando congetture sulla base dei dati e non sull'assioma "superamento – non superamento della CSC". Inoltre, sono stati presi in considerazione a mo' di riferimento anche i dati chimici delle acque superficiali del fosso dell'Inferno e le analisi chimiche delle acque di processo analizzate come acqua sotterranea, per favorire il confronto analitico con le acque sotterranee e dunque utilizzando gli stessi limiti analitici di rilevabilità.

Di seguito vengono analizzati nell'ordine:

- il chimismo di base unitamente a ioni accessori e ai contaminanti;
- la distribuzione nel tempo di alcuni parametri chimico-fisici, degli ioni di base e dei contaminanti;
- la distribuzione spaziale di parametri chimico-fisici, di ioni di base e di contaminanti;
- la distribuzione statistica di parametri chimico-fisici e chimici.

Nel prosieguo della relazione, sono state utilizzate delle semplificazioni nella scrittura degli ioni secondo il seguente schema:

scritto	Na	K	Ca	Mg	Cl	SO <sub>4</sub>	HCO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>
significato	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>

#### 4.1 - Chimismo di base, ioni accessori e contaminanti

In tabella 4.1.1, sono riassunte le concentrazioni medie, massime, minime e la deviazione standard relative al monitoraggio storico e i dati dell'analisi del febbraio 2019 e del maggio 2019.

Da una mera osservazione delle concentrazioni emergono alcuni fatti:

- 1) Le concentrazioni delle acque di processo sono sempre molto diverse da quelle delle acque sotterranee;
- 2) Alcuni ioni come SO<sub>4</sub>, F e B hanno concentrazioni maggiori nelle acque sotterranee rispetto alle acque di processo;
- 3) Alcuni ioni come Ca, K, NH<sub>4</sub> e Fe hanno concentrazioni maggiori nelle acque di processo;
- 4) Quasi tutte le concentrazioni nelle acque sotterranee presentano valori decrescenti da P1 verso P4; inoltre, P1 si distingue per contenuti elevati di quasi tutti gli ioni anche rispetto alle acque di processo.

Il chimismo di base è stato analizzato tramite i diagrammi di classificazione e confronto di Schoeller-Berkaloff a seguito della cui analisi sono stati scelti alcuni rapporti caratteristici significativi. Nelle figure da 4.1.1 a 4.1.4, sono riportati e commentati i risultati.

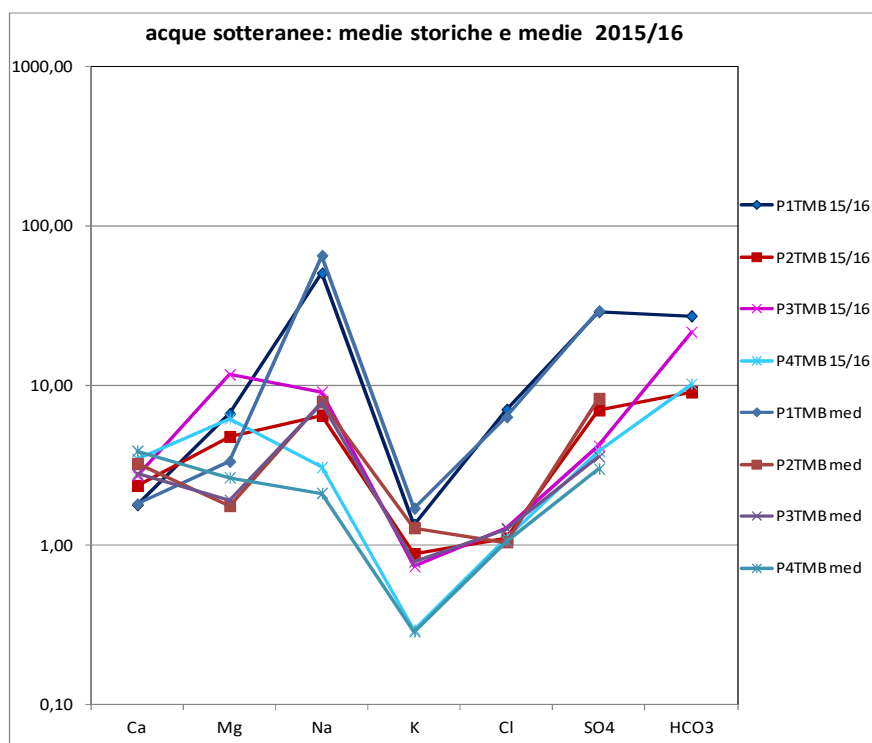


Fig. 4.1.1 – Diagramma di Schoeller Berkaloff (in meq/l) relativo ai valori medi di concentrazione delle acque sotterranee (periodo 2010-2018) ed alle analisi delle campagne 2015/2016

Piezometro/punto d'acqua	dati	pH	Temp	Cond	Ossidabilità (come O2)	Ca	Mg	Na	K	Cl	SO4	HCO3	F (microg/l)	NH4	Fe (microg/l)	Mn (microg/l)	As (microg/l)	Ni (microg/l)	B (microg/l)
	CSC										250.00		1500.00		200.00	50.00	10.00	20.00	1000.00
P1TMB	feb-19	6.85	17.50	4930.00	1.28	44.00	110.00	900.00	77.00	330.00	2190.00	461.00	856.00	0.10	14.00	13.70	1.36	7.00	6220.00
	mag-19	7.57	17.10	4130.00	3.20	39.00	85.00	1300.00	65.00	310.00	2510.00		841.00	4.80	10.10	24.90	1.44	2.71	7000.00
	med	7.62	17.00	4667.55	38.02	37.25	74.49	1426.25	67.78	230.00	1445.17	1666.00	531.69	1.67	46.26	59.74	2.81	7.13	7551.79
	min	6.85	10.30	1721.00	0.50	31.90	50.90	205.00	54.80	142.00	625.00	1626.00	5.50	0.01	2.50	11.80	0.50	0.50	4759.00
	max	8.50	21.30	6580.00	368.00	44.00	110.00	4533.00	93.10	330.00	2250.00	1706.00	856.00	7.51	266.00	173.00	7.86	26.70	11500.00
	St dev	0.37	2.53	1112.76	88.78	5.16	18.76	1371.00	15.35	40.98	391.08		249.08	2.65	66.60	48.02	2.55	9.00	2056.09
P2TMB	feb-19	6.97	18.40	1370.00	0.80	56.00	24.00	88.00	38.00	14.00	212.00	171.00	918.00	0.00	13.00	7.54	0.86	5.50	433.00
	mag-19	7.33	16.70	2580.00	0.96	46.00	45.00	96.00	33.00	22.00	207.00		809.00	0.00	2.51	0.76	0.68	0.70	787.00
	med	7.83	17.62	1533.89	8.85	64.11	54.71	173.93	49.07	36.41	391.91	555.00	625.27	0.22	10.63	3.92	1.08	2.33	1189.21
	min	6.90	11.80	275.00	0.50	46.60	22.90	87.20	27.50	7.70	56.00	238.00	287.00	0.00	0.05	0.25	0.50	0.23	38.00
	max	8.88	21.20	4375.00	83.50	84.50	98.60	316.00	82.50	61.50	1034.00	873.00	918.00	3.13	81.00	37.00	3.65	7.36	2838.00
	St dev	0.50	2.32	743.31	15.93	13.58	29.32	70.03	14.73	13.49	172.61		179.62	0.69	15.14	6.43	0.92	2.43	829.31
P3TMB	feb-19	6.50	18.80	1690.00	0.00	67.00	180.00	200.00	36.00	32.00	214.00	1030.00	827.00	0.00	9.20	5.80	0.56	7.10	1450.00
	mag-19	7.27	17.20	1430.00	0.48	48.00	130.00	150.00	27.00	33.00	217.00		941.00	0.00	4.60	2.44	0.00	3.47	1150.00
	med	7.46	18.16	1657.63	77.16	57.02	138.27	180.17	31.26	44.51	173.36	1321.00	557.17	0.01	17.05	9.47	1.08	4.87	1544.43
	min	6.80	11.90	987.00	0.00	48.50	88.20	101.00	24.40	26.50	80.20	1318.00	25.00	0.00	0.50	0.25	0.06	0.50	933.00
	max	8.71	23.10	2311.00	475.00	67.00	180.00	256.00	41.70	74.00	390.00	1324.00	827.00	0.02	94.60	35.50	4.56	18.60	2100.00
	St dev	0.42	2.64	293.09	127.75	6.48	24.85	43.22	5.85	11.67	64.90		226.18	0.00	21.20	10.64	1.18	5.75	324.16
P4TMB	feb-19	6.57	17.70	840.00	0.00	90.00	72.00	41.00	8.00	23.00	104.00	422.00	846.00	0.00	43.00	8.30	0.00	9.90	295.00
	mag-19	7.37	16.10	1320.00	0.64	60.00	52.00	29.00	6.50	24.00	94.00		1020.00	0.09	3.96	2.24	0.00	1.96	196.00
	med	7.44	17.26	1097.74	11.73	78.91	77.23	48.11	10.97	37.10	143.29	624.00	624.75	0.29	16.97	2.40	0.50	2.24	369.07
	min	6.22	12.10	645.00	0.00	66.90	59.30	28.50	7.20	16.30	104.00	613.00	277.00	0.00	0.25	0.25	0.00	0.23	176.00
	max	8.91	22.10	1718.00	94.60	94.80	99.30	86.30	16.20	61.50	249.00	635.00	846.00	9.41	121.00	8.30	1.36	9.90	772.00
	St dev	0.59	2.14	240.83	24.35	9.54	13.96	16.45	2.46	12.52	27.88		158.96	1.59	26.57	1.25	0.32	3.01	158.12
M2 Fosso	feb-19	7.42	8.20	1430.00		110.00	91.00	72.00	14.00	74.00	263.00	549.00	332.00	0.11	7.50	128.00	0.71	<0,42	254.00
Fosso A	feb-19	7.34	8.70	1430.00		100.00	88.00	74.00	14.00	75.00	263.00	573.00	433.00	0.10	11.40	126.00	0.96	<0,42	292.00
	med (rare analisi)										853.00				576.00	1160.00	2.37		
Fosso B	feb-19	6.76	11.10	1700.00		110.00	110.00	88.00	39.00	67.00	425.00	613.00	1130.00	0.10	393.00	309.00	1.58	<0,42	972.00
	med (rare analisi)										340.00				452.00	466.00	1.48		
Acque di processo come Acque sott.	feb-19	7.42	7.40	3370.00	112.00	110.00	42.00	180.00	290.00	190.00	44.60	1920.00	<17	341.00	571.00	76.00	9.80	20.00	566.00
Acque di processo (mg/Kg) come Rifiuto	med	7.845714		4645.629						330.5914	66.96938		11.7325	438.7329	5.0507407	0.9341	NR	1.1325	
	min	6.8		512						31.9	2.94		0.26	1.25	0.69	0.171		0.075	
	max	8.6		14720						1570	219		42.8	1300	15.8	2.76		2.19	
	St dev	0.486036		3849.661						336.3022	60.30306		14.19528	319.6535	3.8953561	0.7123446		1.495531	

Tabella 4.1.1 Dati e statistiche chimico fisiche e chimiche dei corpi idrici presenti. In giallo i valori superiori alle CSC relativi alle analisi del feb 2019, del mag 2019 e medi.

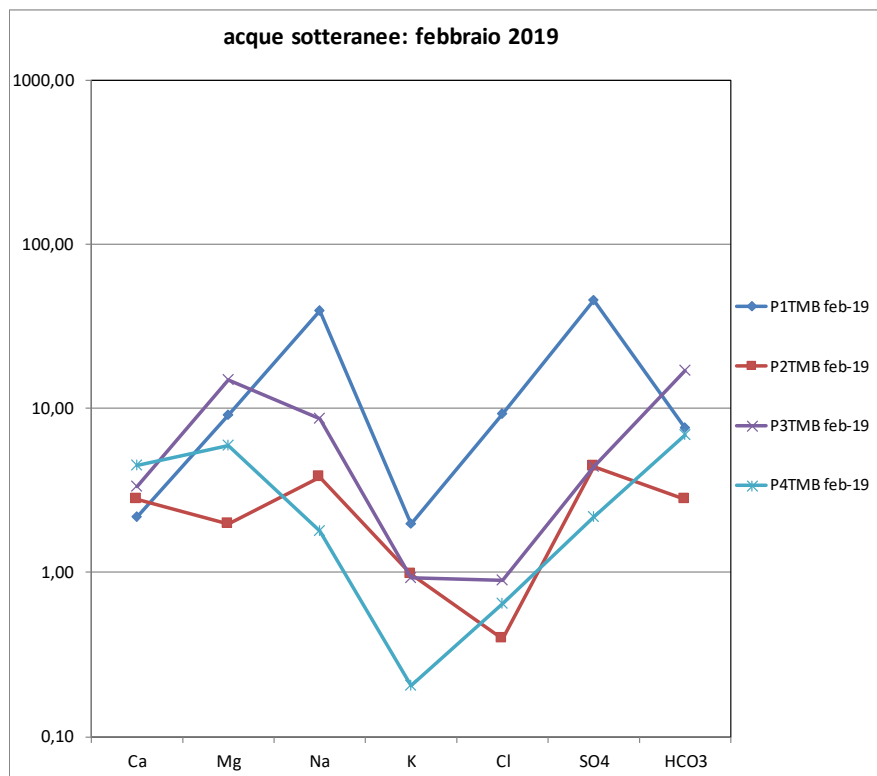


Fig. 4.1.2 – Diagramma di Schoeller-Berkaloff (in meq/l) relativo al febbraio 2019 nelle acque sotterranee

Il chimismo di base, analizzato tramite i grafici di Schoeller-Berkaloff relativi ai periodi storici di monitoraggio ed alle analisi del febbraio 2019 (Figg. 4.1.1 e 4.1.2 e tabella 4.1.1), si presenta in generale come bicarbonato alcalino terroso con lieve prevalenza del Mg rispetto al Ca. Le acque del piezometro P1TMB invece sono sempre solfato sodiche. Nel piezometro P2TMB, si osservano caratteristiche intermedie a quelle sopra descritte (Figg. 4.1.1 e 4.1.2). Dal punto di vista della salinità totale (evidenziato dalla posizione verticale delle spezzate rappresentanti le diverse acque), si osserva una diminuzione dal piezometro P1TMB, che individua la porzione più alta della superficie piezometrica (Figg. 3.1 e 3.2), verso il P4TMB che rappresenta la parte più bassa della stessa superficie.

Il chimismo delle acque sotterranee passa dunque da solfato sodico ad elevata salinità a bicarbonato calcico a più bassa salinità spostandosi dalla zona di alto piezometrico a quella di basso piezometrico.

Il chimismo bicarbonato alcalino terroso (nella fattispecie bicarbonato calcico) [HCO<sub>3</sub>; SO<sub>4</sub>; Cl – (Ca+Mg); Na; K] è quello maggiormente rappresentativo delle acque sotterranee sia negli acquiferi alluvionali che nei corpi idrici plioleistocenici delle aree collinari adriatiche (Desiderio et al. 1999, 2000). Lo stesso chimismo risulta nelle acque superficiali analizzate nel fosso dell'Inferno (Fig. 4.1.3).



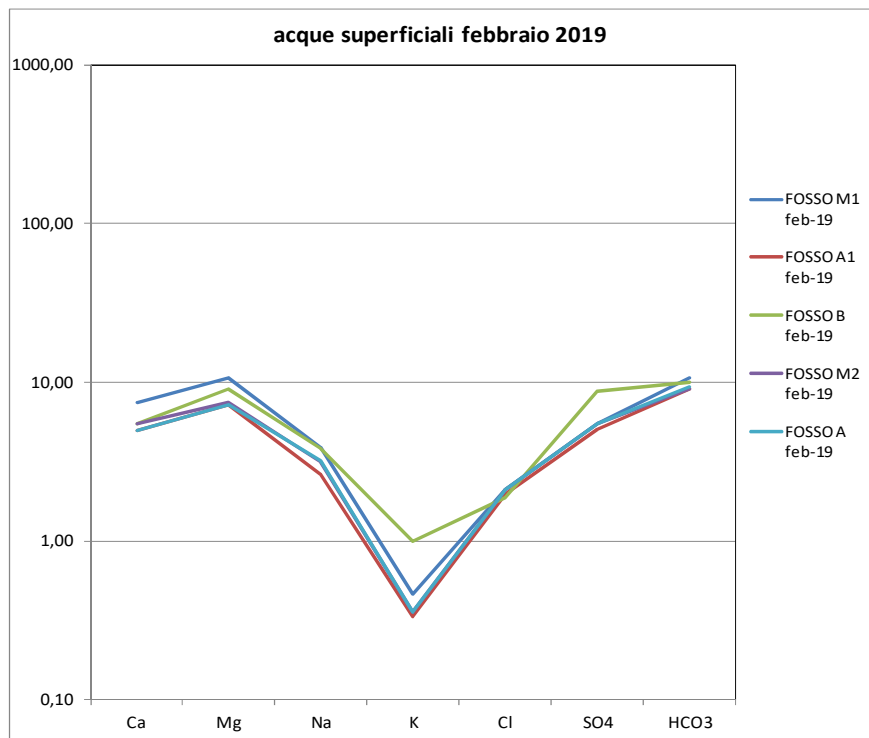


Fig. 4.1.3 – Diagramma di Schoeller Berkaloff (in meq/l) relativo alle acque superficiali del fosso dell'Inferno

Non di rado, come segnalato da molteplici lavori scientifici e professionali, sono presenti, con una distribuzione apparentemente casuale, ma probabilmente guidata da allineamenti tettonici, acque con salinità elevata ed a chimismo diverso da quello bicarbonato alcalino terroso. A seconda delle condizioni geologiche, delle litologie attraversate, delle modalità di flusso delle acque e della loro profondità di provenienza, il chimismo di tali acque può essere solfato calcico, solfato sodico, cloruro sodico (Desiderio et al 2004, 2010). Oltre alle suddette peculiarità esse sono caratterizzate da concentrazioni anomale anche di altri ioni come B, F, I, Fe e Mn e in genere da potenziale redox negativi o comunque bassi (Palmucci e Rusi, 2016; Palmucci et al. 2018).

La classificazione di Schoeller-Berkaloff delle acque di processo, relative alla campagna di analisi complete del febbraio 2019 (figura 4.1.4 e tabella 4.1.1), evidenzia un chimismo sostanzialmente diverso da quello delle acque sotterranee. Esso risulta di tipo bicarbonato alcalino con basse concentrazioni in SO4, bene evidenziato dalla diversa angolazione di tutti i tratti della spezzata (in nero nella figura 4.1.4) rispetto alle acque sotterranee.

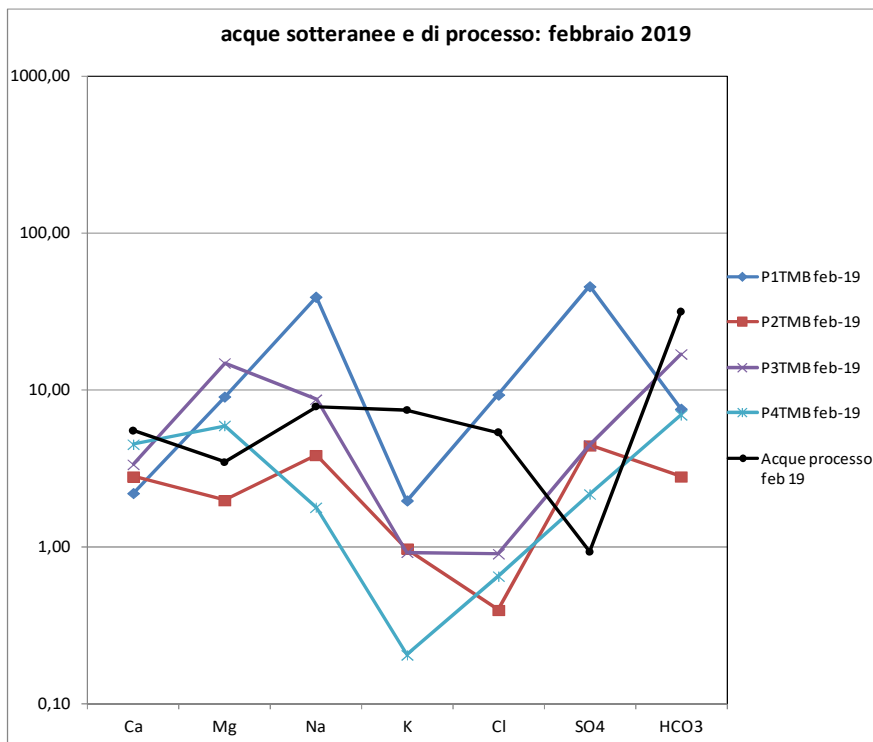


Fig. 4.1.4 – Diagramma di Schoeller-Berkaloff (in meq/l) relativo alle acque di processo (spezzata nera) ed alle acque sotterranee relativamente alla campagna completa del febbraio 2019. Le analisi sono state eseguite trattando analiticamente le acque di processo del TMB come acqua sotterranea

Al fine di puntualizzare i rapporti sopra emersi nelle acque sotterranee e il loro confronto con le acque di processo, sono stati analizzati alcuni rapporti caratteristici, scelti sulla base del loro andamento nei grafici di Schoeller-Berkaloff, dai quali è emerso che i parametri chimici che contraddistinguono i diversi comportamenti chimici tra le acque sotterranee, e tra esse e quelle di processo, sono la salinità totale (esemplificabile dalla Conducibilità elettrica) e il contenuto in  $\text{SO}_4$  e K. Infatti, tra gli ioni principali quelli influenzabili da eventuali contaminazioni da acque di processo sono proprio il Na, il K, i Cl ed i  $\text{SO}_4$ . Per la miglior comprensione del chimismo delle acque sotterranee della loro distribuzione e genesi, sono stati dunque analizzati i rapporti  $\text{SO}_4/\text{Cl}$ ; Conducibilità elettrica/K (Cond/K); Cond/ $\text{SO}_4$  e Na/K. Per le interazioni tra acque sotterranee e acque di processo, nella ipotesi di contaminazioni derivanti da queste ultime sulle prime, sono stati analizzati i rapporti: Cond/Mn; Cond/B; Cond/ $\text{NH}_4$ ; Mn/Fe.

Il rapporto  $\text{SO}_4/\text{Cl}$  (Fig. 4.1.5) mette chiaramente in evidenza l'allineamento tra i piezometri P1TMB, P3TMB e P4TMB e, lievemente discostato, il P2TMB e una diminuzione di concentrazioni il cui ordine dal maggiore al minore è: P1TMB, P2TMB, P3TMB, P4TMB. Tale allineamento mostra come le acque sotterranee si presentino meno concentrate dall'alto piezometrico al basso. Altrettanto chiaramente il grafico mostra l'inesistenza di alcun rapporto tra le acque sotterranee e le acque di processo il cui contenuto in  $\text{SO}_4$  non è in alcun modo comparabile con le acque sotterranee.

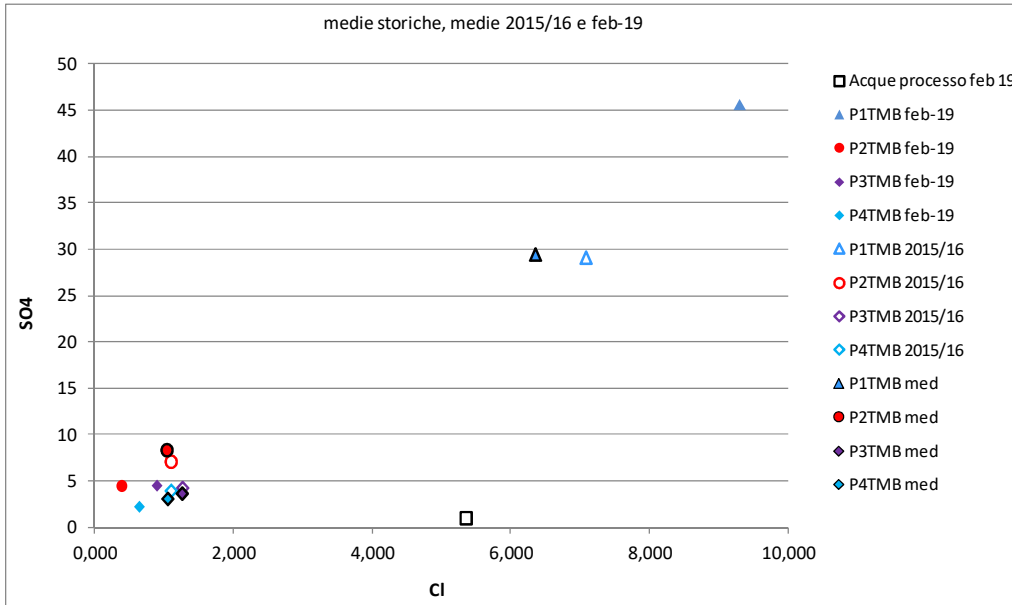


Fig. 4.1.5 – Rapporto SO4/Cl nelle acque sotterranee e nelle acque di processo (concentrazioni in meq/l)

Il rapporto Cond/K (Fig. 4.1.6 A e B) evidenzia chiaramente l'allineamento e dunque una diminuzione di concentrazioni il cui ordine, dai valori maggiori a quelli minori, è lo stesso osservato per il rapporto SO4/Cl. In figura 4.1.6 B, realizzata escludendo dalla rappresentazione le acque di processo, è possibile osservare come le acque del piezometro P2TMB, anche in questo caso, si discostino leggermente dall'allineamento degli altri.

La figura 4.1.6 A mostra inequivocabilmente l'inesistenza di alcun rapporto tra le acque sotterranee e le acque di processo il cui contenuto in K non è in alcun modo comparabile con le acque sotterranee.

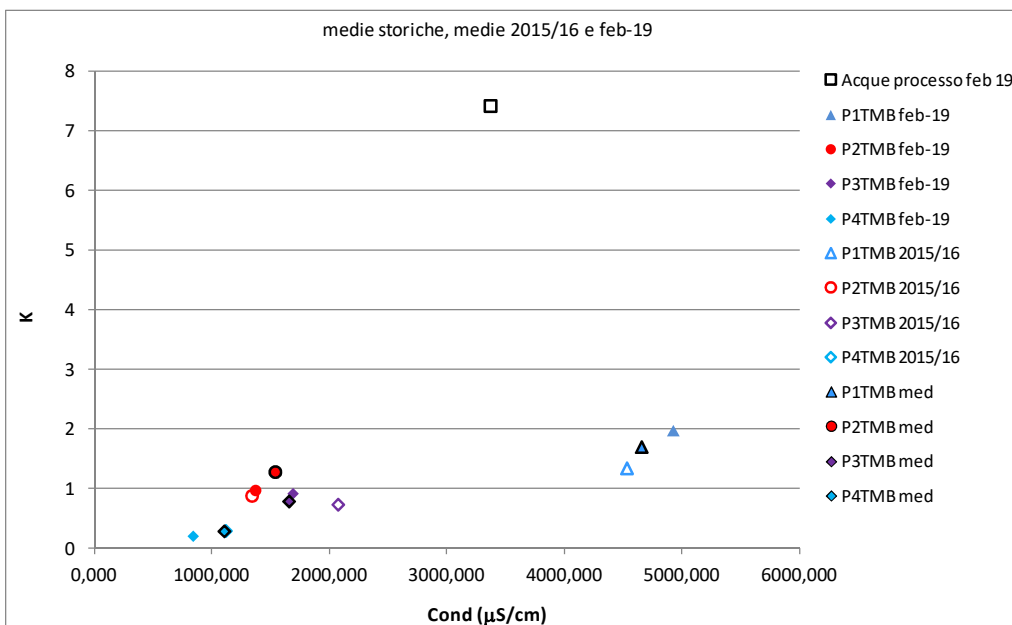


Fig. 4.1.6 A – Rapporto Cond./K nelle acque sotterranee e nelle acque di processo (concentrazioni in meq/l)

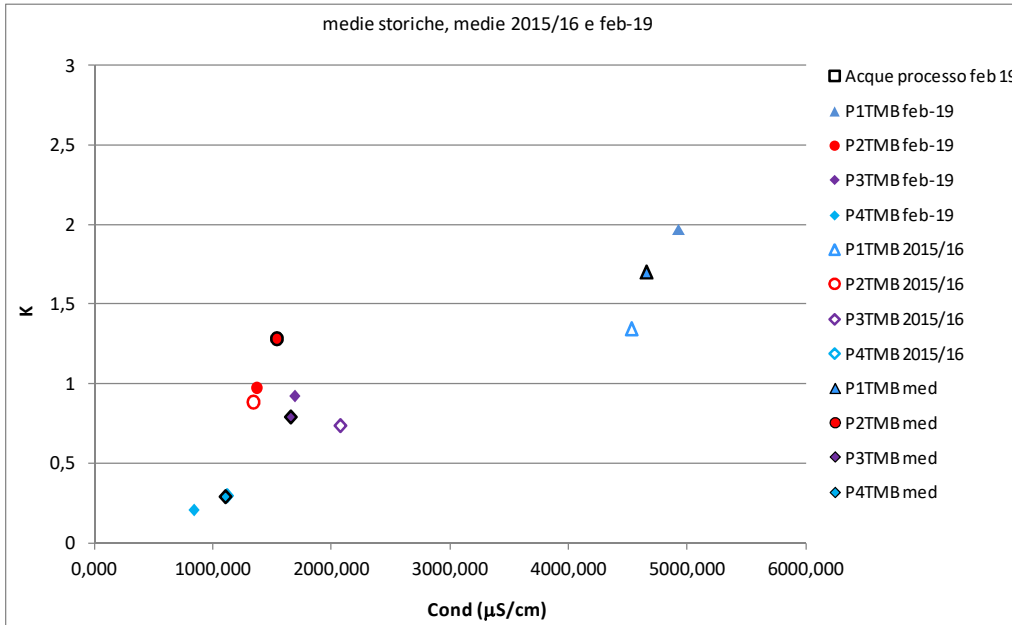


Fig. 4.1.6 B – Ingrandimento del grafico precedente che esclude dalla rappresentazione delle acque di processo

Il rapporto Cond/SO4 (Fig. 4.1.7) mostra ancora una volta un chiaro allineamento e dunque una diminuzione di concentrazioni dall'alto piezometrico verso il basso il cui ordine dal maggiore al minore è: P1TMB, P2TMB, P3TMB, P4TMB. Lievemente scostato dall'allineamento medio appare il P3 a causa di un minor contenuto in SO4.

Anche il rapporto Cond/SO4 mostra inequivocabilmente l'inesistenza di alcun rapporto tra le acque sotterranee e le acque di processo a causa del basso contenuto in SO4 nelle acque di processo. Queste ultime, per stare in linea con le acque sotterranee, dovrebbe avere un contenuto in SO4 20 volte superiore a quello riscontrato.

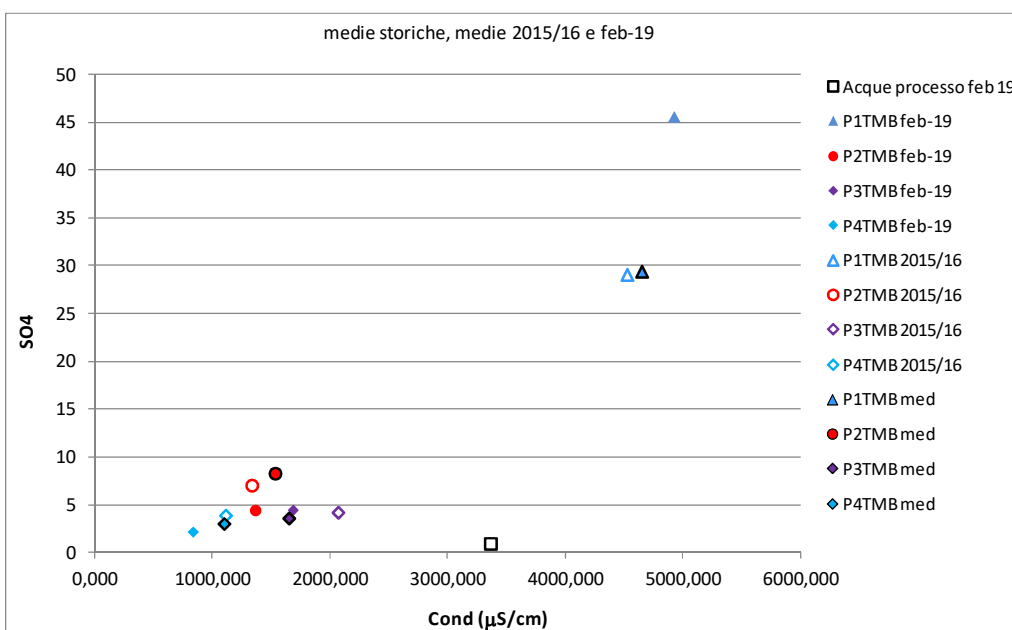


Fig. 4.1.7 - Rapporto Cond./SO4 nelle acque sotterranee e nelle acque di processo (concentrazioni in meq/l)

Il rapporto Na/K (Fig. 4.1.8) esemplifica e riassume quanto emerso dai rapporti caratteristici sin qui analizzati. Le acque del piezometro P1TMB si caratterizzano per un contenuto in Na elevatissimo rispetto alle altre con un rapporto Na/K variabile attorno a 50. Nelle altre acque sotterranee il rapporto, pur rimanendo sempre a favore del Na, scende a 10. Nelle acque di processo, si nota l'esatto contrario a causa dell'elevato contenuto in K che le contraddistingue.

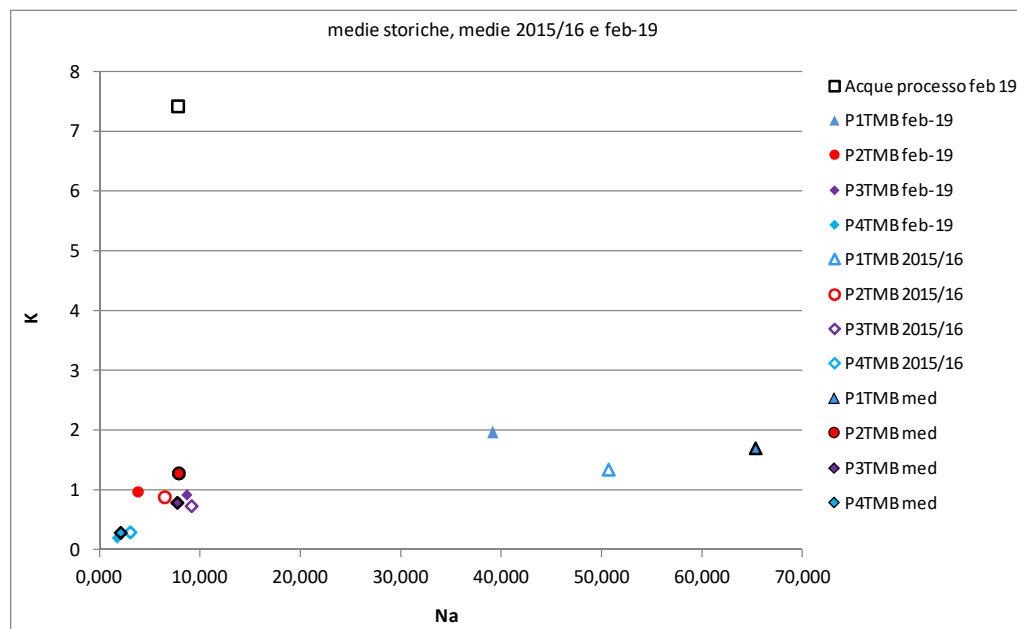


Fig. 4.1.8 - Rapporto Na/K nelle acque sotterranee e nelle acque di processo (concentrazioni in meq/l)

L'analisi degli ioni fondamentali evidenzia dunque la mancanza di qualsiasi rapporto tra le acque sotterranee e quelle di processo.

La ricerca è stata ulteriormente approfondita andando ad analizzare i rapporti con gli ioni a concentrazione apparentemente anomala nelle acque sotterranee (e talora superiori alle CSC in P1TMB e raramente in P2TMB e P3TMB), come SO<sub>4</sub>, Mn e B, il primo dei quali già analizzato (figure 4.1.5 e 4.1.7), e nelle acque di processo, come K e NH<sub>4</sub>, il primo dei quali già discusso ed analizzato (figure 4.1.6 e 4.1.8).

Il rapporto Cond/NH<sub>4</sub> è stato trattato perché alti valori di Conducibilità elettrica e alti valori di NH<sub>4</sub> sono in genere ascrivibili alle acque di processo (Fig. 4.1.9). Nel caso in studio, il contenuto in NH<sub>4</sub> è elevatissimo nelle acque di processo (circa 19 meq/l pari a circa 340 mg/l) e resta limitato entro gli 0,1 meq/l pari a circa 1,7 mg/l nelle acque del piezometro P1TMB. Inoltre, la conducibilità elettrica del P1TMB, come evidenziato sinora, risulta superiore circa del 45% del valore delle acque di processo. Tali dati evidenziano che, anche dal punto di vista dei marker delle acque di processo, non appaiono relazioni tra le due tipologie di acque presenti.

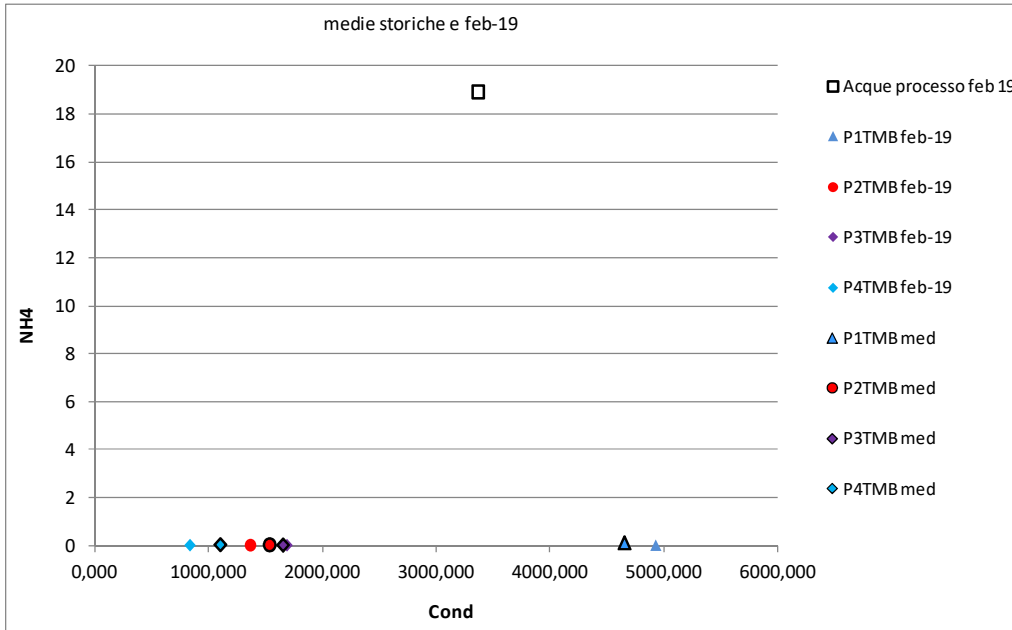


Fig. 4.1.9 A - Rapporto Cond./NH4 in tutte le acque sotterranee e nelle acque di processo (concentrazioni in meq/l)

La distribuzione del Boro, la cui concentrazione appare elevata anche in altre acque sotterranee limitrofe all'area di studio ed è segnalata anche da origine naturale in diversi corpi idrici dei domini collinari ed alluvionali abruzzesi, è stata rapportata alla conducibilità elettrica che ben rappresenta le varie tipologie di corpi idrici presenti (Fig. 4.1.10). La distribuzione evidenzia due fatti fondamentali: 1) le acque di processo a mo' di outlier non mostrano alcun rapporto con le acque sotterranee; 2) le acque sotterranee mostrano un allineamento pressoché ideale con rapporto circa 900/0,1 [( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )/(meq/l)] con diminuzione delle concentrazioni passando dall'alto piezometrico al basso a partire dal TMB1.

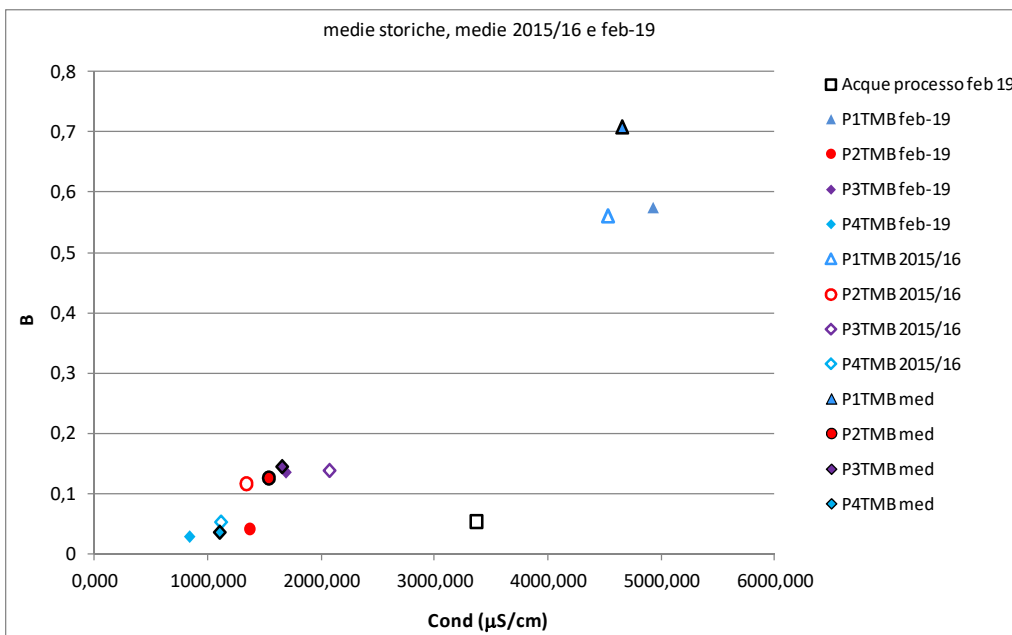


Fig. 4.1.10 - Rapporto Cond/B in tutte le acque sotterranee e nelle acque di processo (concentrazioni in meq/l)

La suddetta distribuzione del rapporto Cond/Boro evidenzia che il contenuto in Boro è proporzionalmente maggiore nelle acque sotterranee rispetto a quelle di processo della TMB. Per i piezometri P1TMB, P2TMB e P3TMB, a seconda delle campagne prese in considerazione, è superiore anche in valore assoluto. Ciò vuol dire che il Boro non è un marker delle acque di processo e che la sua presenza non è riconducibile ad eventi antropici ma a una diffusione naturale a partire dall'alto piezometrico del P1TMB, di cui si discuterà nel seguito.

Anche la distribuzione del Mn è stata rapportata alla Conducibilità elettrica. Tale distribuzione appare influenzata dalla variabilità del dato relativo al P1TMB. In tutti i casi, il rapporto, sebbene con una pendenza diversa a seconda dei valori di Mn in P1TMB, mostra valori di Mn e Conducibilità elettrica decrescenti dal P1TMB al P4TMB. Il rapporto osservato per le acque di processo è diverso dai precedenti a prescindere da quale valore di concentrazione in Mn nel TMB1 si prende in considerazione.

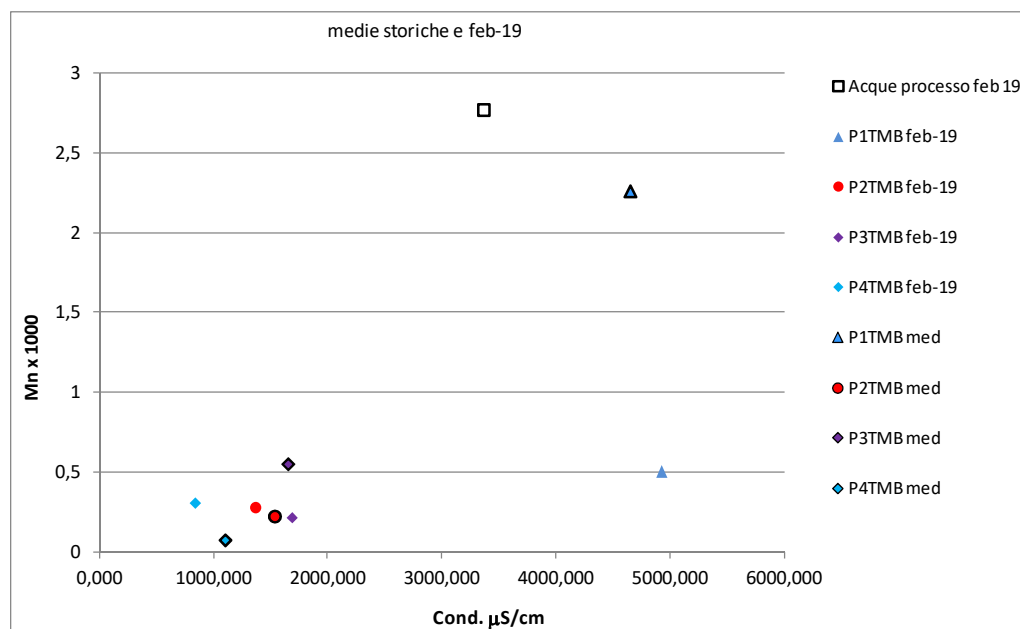


Fig. 4.1.11 - Rapporto Conducibilità/Mn in tutte le acque sotterranee e nelle acque di processo (concentrazioni in meq/l)

In considerazione della elevata variabilità del Mn in P1TMB sopra descritta ed al fine di approfondire la distribuzione del Mn nei fluidi analizzati, quest'ultimo è stato analizzato in rapporto al Fe che presenta lo stesso comportamento redox nelle soluzioni acquose e generalmente accompagna il primo nelle contaminazioni sia di origine antropica che di origine naturale.

Il rapporto Fe/Mn (Fig. 4.1.12) fugge ogni dubbio sulla distribuzione del Mn nelle acque sotterranee. Infatti, a prescindere dalla variabilità del contenuto in Mn nel P1TMB, appare chiaro che esso non dipende da eventuali contaminazioni da parte delle acque di processo in quanto, se così fosse, le acque sotterranee dovrebbero avere un contenuto in Fe molto più alto. In



particolare, il rapporto Fe/Mn nelle acque sotterranee è variabile da 2 a 3 mentre nelle acque di processo è superiore a 10.

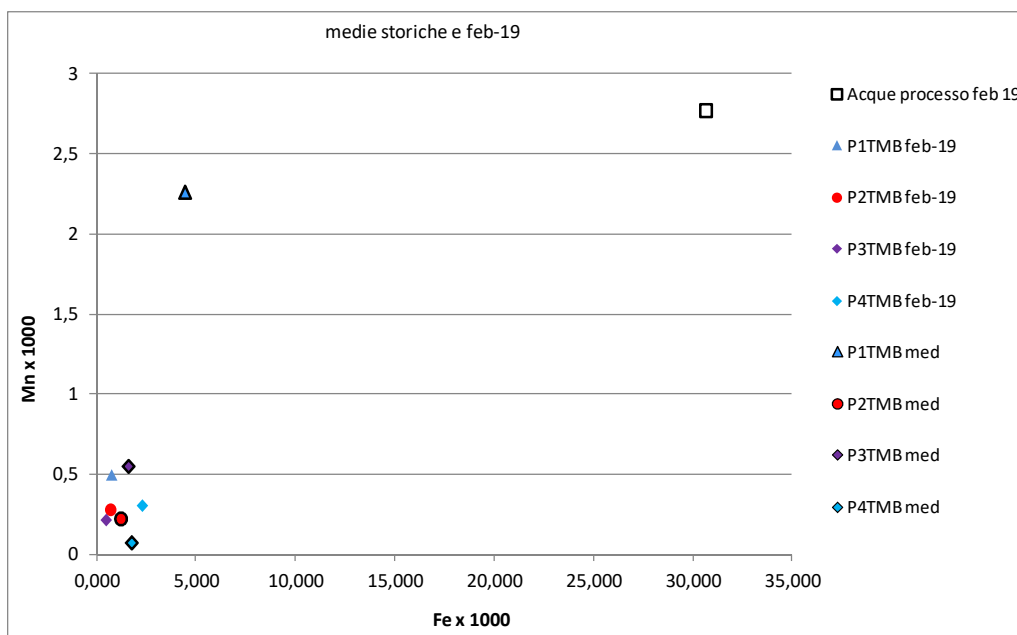


Fig. 4.1.12 - Rapporto Fe/Mn in tutte le acque sotterranee e nelle acque di processo (concentrazioni in meq/l)

## 4.2 - Monitoraggio chimico fisico e chimico

L'analisi del chimismo eseguita al precedente paragrafo 4.1, sebbene relativa alla media dei rilievi eseguiti nel tempo e alla fotografia più recente del febbraio 2019, non rende conto di eventuali variazioni nel tempo in relazione alle oscillazioni piezometriche, naturali o indotte che siano, ed alla eventuale ricarica meteorica. Per tale motivo sono state analizzate e graficate le variazioni di tutti gli analiti nel tempo sulla base dei dati messi a disposizione da DECO spa. Nel database *DB\_DECO\_Solved TMB* sono riportati tutti gli analiti disponibili. In più, alcuni commenti sull'eventuale effetto della stagionalità sono stati inseriti di seguito nel paragrafo 4.6.

Come osservabile dal suddetto database, i parametri analizzati risultano avere concentrazioni abbastanza stabili nel tempo così come si addice a corpi idrici all'interno di acquiclude ovvero con circolazione a bassissima velocità. Anche le oscillazioni piezometriche risultano molto contenute e assumono valori di qualche metro solo dopo l'attivazione degli stessi piezometri come pozzi barriera (art 242 DLgs 152/2006). Qui di seguito si analizzeranno solo alcuni parametri ritenuti più significativi sulla base di quanto emerso al paragrafo precedente e tenuto conto dei superamenti delle CSC. In particolare, vengono analizzati gli andamenti di: Conducibilità elettrica, SO<sub>4</sub>, Mn e B. I grafici relativi sono riportati nell'allegato A

Il monitoraggio della conducibilità elettrica (Allegato A1) mostra in generale una diminuzione dei valori da P1TMB (media di 4730 microS/cm), a P3TMB (media di 1650 microS/cm), a P2TMB (media 1500 microS/cm), a P4TMB (media 1100 microS/cm). Le oscillazioni sono leggermente più

accentuate in P1TMB. Sia i valori assoluti che le oscillazioni diminuiscono dunque dall'alto piezometrico al basso.

Della stessa tipologia è la distribuzione nel tempo e nello spazio dei SO<sub>4</sub>, del Mn e del B riportata rispettivamente nell'Allegato A grafici A2, A3, A4. In tabella 4.2.1 sono riassunti i valori medi dei suddetti analiti che sono risultati superiori alle CSC, soprattutto in P1.

Analita\Piezometro	P1TMB	P2TMB	P3TMB	P4TMB
SO <sub>4</sub> mg/l (250)	1445	392	173	143
Mn µg/l (50)	60	4	9,5	2,5
B µg/l (1000)	7552	1189	1544	369

Tab. 4.2.1 Valori medi di SO<sub>4</sub>, Mn e B nei quattro piezometri monitorati. In rosso le CSC.

Da essa si osserva un gradiente di concentrazione dal P1TMB al P4TMB, secondo una regola più volte emersa e quindi concordante con le altre osservazioni di tipo idrochimico che vede la diminuzione delle concentrazioni dall'alto piezometrico verso il basso sia degli elementi/composti che superano la CSC che di quelli che non superano le CSC in alcun punto di prelievo. In tutti i casi, il chimismo del potenziale contaminante (acque di processo) risulta completamente diverso da quello delle acque sotterranee.

### 4.3 - Distribuzione statistica dei parametri chimici

Essendo emersa una variazione nel tempo di non tutti i parametri chimici in non tutti i punti di analisi, è stata eseguita una analisi statistica semplice della gran mole di dati disponibili. In particolare, per alcuni parametri chimici, è stata analizzata la distribuzione statistica nel tempo e sono stati estratti e rappresentati, in grafici tipo "box plot", il valore mediano, quello massimo e quello minimo e l'intervallo tra il 25° e il 75° percentile. In figura 4.3.1 ed in tabella 4.1.1, sono riportati i risultati. In esse, sono state rappresentati sia alcuni ioni fondamentali, sia quelli contaminanti.

La distribuzione statistica della conducibilità elettrica (esemplificativa della salinità totale) e dei cloruri (presi ad esempio per il loro carattere conservativo) e degli ioni "contaminanti" nei piezometri P1TMB1÷P4TMB evidenzia chiaramente quanto segue:

- La conducibilità elettrica ed il Cl, esemplificativi degli ioni fondamentali, mostrano la medesima distribuzione in tutti i piezometri. Ovvero valori medi e massimi sempre più alti in P1TMB.
- Anche i contaminanti B, Fe, Mn, SO<sub>4</sub> mostrano la medesima distribuzione in tutti i piezometri con valori medi e massimi sempre più alti in P1TMB.
- L'ampiezza delle variazioni nel tempo risulta avere la stessa distribuzione di cui sopra e cioè maggiore oscillazione dei valori in P1TMB e minore negli altri.

- il P2TMB ed il P3TMB mostrano valori ed oscillazioni più bassi del P1TMB ma sempre più alti del P4TMB, che è quello con minimi valori e minime oscillazioni di tutti gli ioni.

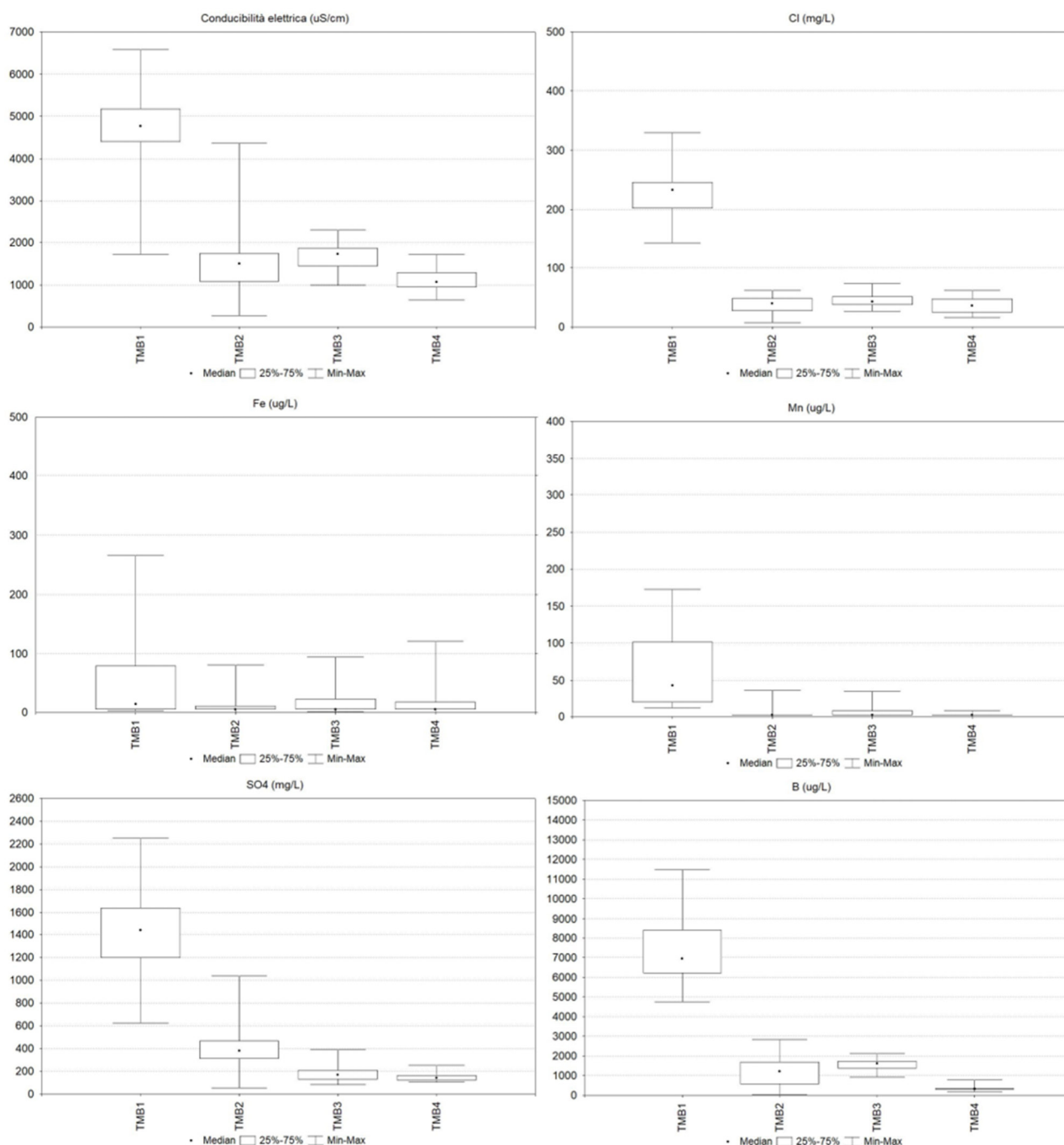


Fig. 4.3.1 – Distribuzione statistica di Conducibilità elettrica, Cl, Fe, Mn, SO4 e B. Rappresentazione “box plot” del valore mediano, quello max e quello min e dell’intervallo tra il 25° e il 75° percentile.

Il quadro sopra descritto è compatibile con una maggiore concentrazione sia di ioni fondamentali che di ioni contaminanti in P1TMB che subisce diluizioni temporanee probabilmente dovuti a ricarica meteorica. L’andamento simile osservato per ioni fondamentali (e per la conducibilità elettrica) e per ioni cosiddetti contaminanti, depone a favore di una presenza naturalmente maggiore di B, Fe, Mn e SO4 in P1TMB. In caso contrario, le oscillazioni degli ioni contaminanti

avrebbero dovuto presentare andamenti diversi o una maggiore costanza e soprattutto evidenziare andamenti diversi tra fondamentali e contaminanti.

#### **4.4 - Analisi dei contenuti anomali degli ioni fondamentali e dei contaminanti (distribuzione spaziale dei contaminanti storica e dal monitoraggio febbraio 2019)**

Nel presente paragrafo, vengono valutati i contenuti in sostanze contaminanti in relazione anche al chimismo fondamentale ed alla loro distribuzione spaziale. Nelle figure da 4.4.1 a 4.4.5. sono state riportate le distribuzioni spaziali del chimismo fondamentale e degli analiti contaminanti relativamente alla campagna del febbraio 2019, includendo anche i dati relativi alle acque superficiali del fosso dell'Inferno. Nella rappresentazione, si è tenuto conto della presenza/assenza, della concentrazione degli ioni fondamentali e dei contaminanti e del valore soglia di contaminazione. La tipologia di cartografia scelta è quella del valore reale nel punto di misura e non delle curve di isoconcentrazioni che sarebbero state comunque delle artefazioni nel contesto analizzato.

L'analisi comparata delle distribuzioni areali delle concentrazioni nel febbraio 2019 consente di evidenziare quanto già emerso e riportato nel paragrafo 4.1 sul chimismo di tutti i fluidi presenti e nel paragrafo 4.2 sul monitoraggio temporale chimico fisico.

In sintesi si ha:

- 1) Diminuzione della conducibilità elettrica a partire dal P1TMB verso gli altri piezometri (figura 4.4.1) e sostanziale omogeneità tra questi e le acque superficiali.
- 2) Il chimismo di base delle acque (figura 4.4.2) è di tipo solfato sodico in P1TMB. Tale chimismo sfuma a favore di quello bicarbonato alcalino terroso con arricchimenti in solfati verso il piezometro TMB2 per poi finire in un chimismo tipico delle acque sotterranee appenniniche collinari e di fondovalle chiaramente di tipo bicarbonato alcalino terroso.
- 3) Il Mn non presenta superamenti delle CSC in febbraio 2019 (figura 4.4.3) mentre il monitoraggio storico aveva evidenziato superamenti solo in P1TMB. Viceversa, le acque superficiali del fosso dell'Inferno presentano valori elevati e superiori a quelle delle acque sotterranee.
- 4) La distribuzione spaziale del Fe (figura 4.4.4) non mostra disomogeneità o valori anomali ed è confrontabile in tutti i punti di analisi.

Il Boro mostra la stessa distribuzione della conducibilità elettrica (figura 4.4.5) ed appare chiaramente associabile al carattere solfato sodico e cioè molto evidente in P1TMB, meno evidente in P2TMB e P3TMB, e praticamente assente in P4TMB.





Fig. 4.4.1 – Distribuzione areale della conducibilità elettrica.

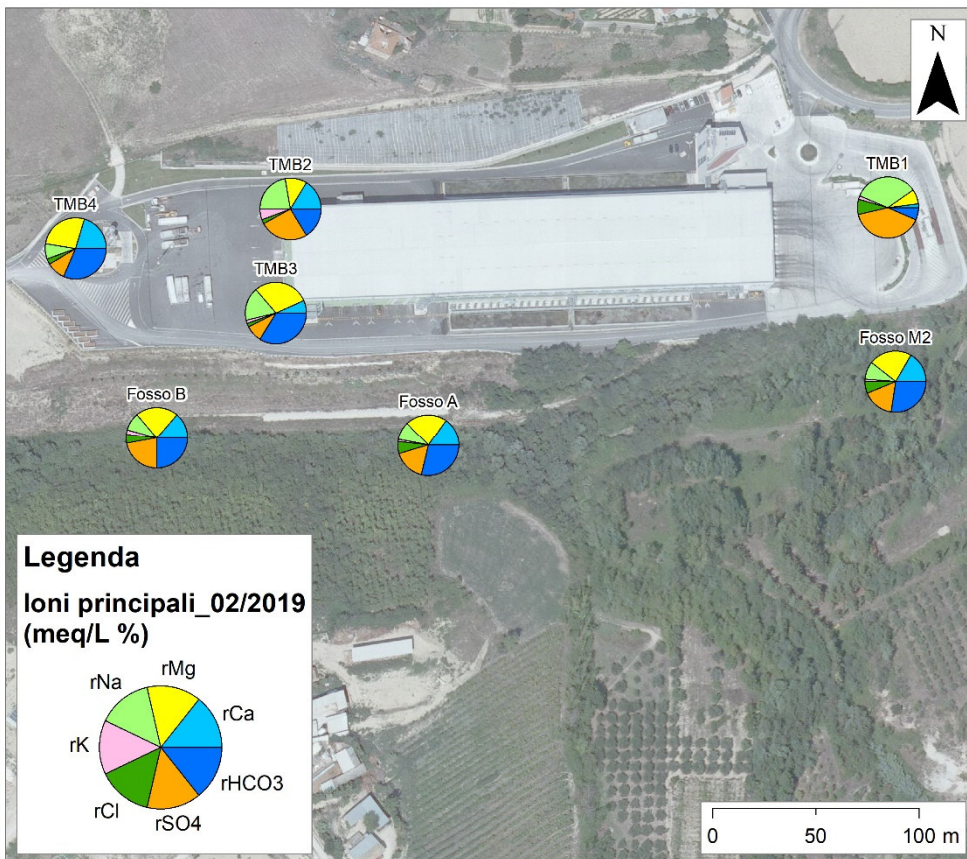


Fig. 4.4.2 – Chimismo fondamentale delle acque sotterranee tramite diagramma a torta.



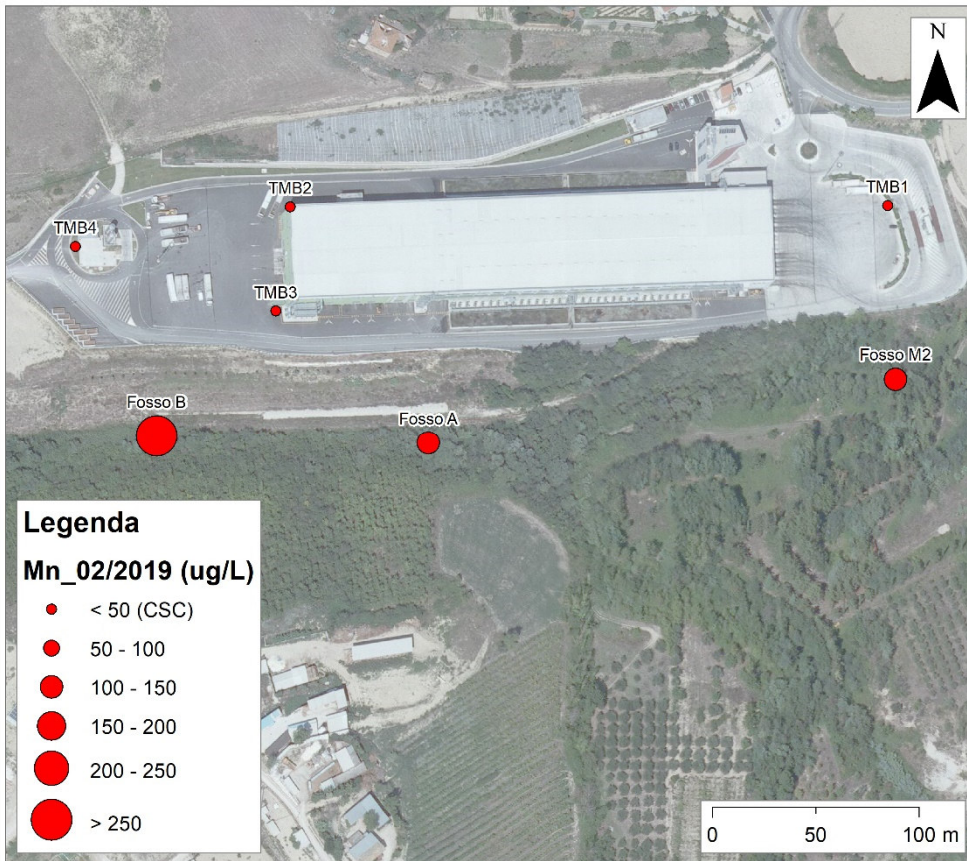


Fig. 4.4.3 – Distribuzione areale del Mn.



Fig. 4.4.4 – Distribuzione areale del ferro.



Fig. 4.4.5 – Distribuzione areale del B.

#### 4.5 - Le acque di processo

Le più volte menzionate acque di processo sono le acque di raccolta dai processi di trattamento all'interno dell'impianto e di quelle meteoriche intercettate dai filtri a contatto con l'atmosfera. Esse vengono smaltite tramite raccolta in appositi serbatoi e successivo smaltimento.

Il monitoraggio chimico viene eseguito trimestralmente secondo quanto previsto dalla normativa. Per il presente studio le acque di processo sono state analizzate, come già detto più volte, come acque sotterranee al fine di poterle confrontare con queste ultime a prescindere dai limiti analitici (Allegato B1). L'analisi così eseguita ha permesso di eseguire un confronto con le acque sotterranee che ha evidenziato valori alti rispetto alle acque sotterranee per i seguenti analiti: Cr Tot., Fe, Mn e Ni e per i già citati Ca, K, HCO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>. Inoltre, è emersa la presenza di triclorometano e tetracloroetilene. Come si preciserà anche nel prosieguo della relazione, nessuno dei suddetti analiti risulta caratterizzare le acque sotterranee o essere presente in concentrazioni superiori alle CSC.

Si precisa che tali risultati sono emersi a seguito del tipo di analisi eseguita e non evidenziano alcuna anomalia per le acque di processo che, infatti, all'analisi come acque di processo (Allegato B2) risultano nella norma.



#### **4.6 - Effetto della stagionalità sul chimismo delle acque sotterranee**

Sebbene l'analisi dell'oscillazione piezometrica non permetta di cogliere l'effetto della ricarica sul corpo idrico sotterraneo oggetto di studio, la stagionalità sta con molta probabilità alla base della variazione dei valori dei parametri chimico-fisici e delle concentrazioni degli ioni principali e di quelli contaminanti (ossia SO<sub>4</sub>, Mn e B).

A titolo di esempio e considerata la necessità di individuare tale variabilità stagionale nelle attuali condizioni idrogeologiche (ossia con lo stesso regime meteo-climatico e con la barriera idraulica in funzione), è stata confrontata la campagna eseguita a febbraio 2019 (periodo di morbida) con quella eseguita a maggio 2019 (inizio del periodo di magra). I risultati sono riportati in tabella 4.1.1 e più estesamente nel database allegato.

A fronte di una differenza di livello piezometrico di circa alcune decine di centimetri tra febbraio 2019 e maggio 2019, le concentrazioni degli ioni principali e dei contaminanti rimangono pressoché confrontabili. Unica eccezione fanno il pH in tutti i quattro piezometri, e Na, SO<sub>4</sub> e B in P1TMB.

La differenza tra i valori pH della stagione di morbida (tendenzialmente acidi) e quelli dell'inizio della magra (decisamente più basici) è interpretabile con l'effetto delle acque di infiltrazione meteorica nel periodo invernale, che sono caratterizzate da pH schiettamente acidi (circa 5.5-6). In P1TMB, invece, i minori quantitativi di acque di prima infiltrazione nel periodo di magra causano una diluizione minore del contenuto di Na, SO<sub>4</sub> e B, che sono legate ai fluidi mineralizzati di risalita profonda.

#### **4.7 - Considerazioni sul chimismo delle acque sotterranee**

Il chimismo di base delle acque sotterranee e superficiali, l'analisi idrochimica basata sui rapporti caratteristici, la distribuzione statistica su base temporale e la distribuzione spaziale degli analiti entro e fuori le CSC, hanno evidenziato in modo concomitante, ovvero giungendo alle stesse considerazioni partendo da principi diversi, la presenza di un gradiente di concentrazione dal P1TMB al P4TMB che vede la diminuzione delle concentrazioni dall'alto verso il basso piezometrico sia degli elementi/composti che superano la CSC che di quelli che non superano le CSC in alcun punto di prelievo. In tutti i casi il chimismo del potenziale contaminante (acque di processo) risulta completamente diverso da quello delle acque sotterranee. Queste ultime, ed in particolare quelle del P1TMB, presentano una composizione chimica riferibile alle acque sotterranee note come acque mineralizzate dell'avanfossa Plio-pleistoicena. La presenza di tali acque in tutto il settore collinare appenninico adriatico dalle Marche al Molise, e dunque anche nel substrato dei depositi alluvionali, è unanimemente acclarata e dimostrata sia da pubblicazioni scientifiche (si veda Desiderio e Rusi 2004, Desiderio et al. 2010, Palmucci e Rusi 2014, Palmucci et al. 2016) che dal PTA della Regione Abruzzo. La genesi di tali acque è connessa alla risalita o alla presenza alle attuali profondità di acque marine rimaste intrappolate durante la deposizione dei

sedimenti prevalentemente argillosi. Il chimismo di dette acque risulta poi modificato dall'attraversamento di diverse tipologie di rocce a diverso contenuto in solfati (sia come veri e propri intervalli gessosi, sia come diffusione di minerali gessosi all'interno della successione argillosa Plio-pleistocenica). La successiva ed inevitabile diluizione con le acque di circolazione superficiale dall'attuale ciclo dell'acqua ne modifica ulteriormente il chimismo. Il prevalere dell'uno o dell'altro fenomeno rendono conto del chimismo finale di tali acque. Per approfondimenti e per l'individuazione delle diverse tipologie di acque derivanti dalla genesi appena descritta, si rimanda alle pubblicazioni specialistiche sopra citate. Tra le peculiarità idrochimiche delle acque mineralizzate, oltre ad un anomalo incremento in cloruri, sodio e talora in solfati, si riscontra un potenziale redox negativo o prossimo allo zero ed una elevata concentrazione in Boro. Tale coincidenza, evidentemente connessa alla origine marina delle acque mineralizzate, è stata di recente trattata in lavori scientifici basati su analisi idrogeochimiche e statistiche (Pennisi et al. 2011, Nigro et al. 2018, Palmucci e Rusi 2014), ai quali si rimanda per i dettagli. Per quanto riguarda il contenuto in solfati, le acque sopra menzionate presentano quasi sempre (oltre il 90% delle acque analizzate in Desiderio e Rusi 2004) contenuti in solfati ben al disopra della CSC di 250 mg/l. In definitiva, dal punto di vista idrochimico le assonanze tra le acque del piezometro P1TMB e quelle delle acque mineralizzate naturalmente presenti nel sottosuolo collinare abruzzese son degne di considerazione.

Va infine precisato che il posizionamento delle acque mineralizzate non può essere considerato come puntiforme, cioè riferito solo alla verticale di un piezometro. La loro presenza è evidentemente riferibile ad una nuvola di concentrazione con gradiente di concentrazione dipendente dall'assetto idrogeologico, dal gradiente idraulico e dalla permeabilità. Nel caso specifico dell'impianto TMB, la nuvola di acque mineralizzate presenta concentrazioni maggiori in P1TMB - ma non è detto che qui sia presente la parte più mineralizzata delle acque sotterranee - e man mano minore verso i piezometri P2TMB e P3TMB. Nessuna evidenza della presenza di tali acque in P4TMB.

La discussione sin qui trattata sulla presenza di acque naturali a chimismo "anomalo" verrà ripresa ed approfondita in seguito con la trattazione del contenuto in isotopi naturali dell'acqua.

## **5 - ANALISI DELLE ANOMALIE CHIMICHE E DELLE CONTAMINAZIONI IN RELAZIONE AI LIMITI NORMATIVI**

In tabella 4.1.1, sono stati riportati i dati statistici degli ioni fondamentali di alcuni accessori e di quelli contaminanti sia per le acque sotterranee che per le acque di processo. Per queste ultime, sono state riportati sia i dati delle analisi eseguite storicamente come rifiuti, sia quelle eseguite nel febbraio 2019 con metodiche e limiti relativi alle acque sotterranee. Quest'ultima tipologia di analisi è stata eseguita, come già detto al paragrafo 4.1, al fine di poter eseguire un confronto idrochimico tra i due liquidi. L'analisi comparata dei dati disponibili mette chiaramente in evidenza, oltre a quanto già descritto al paragrafo 4.5 e 4.6, due fatti fondamentali:

1) I superamenti delle CSC in P1TMB, e storicamente in modo lieve in P2TMB e P3TMB, si verificano per SO<sub>4</sub>, Mn e B ma nessuno di questi caratterizza le acque di processo né dalle analisi del febbraio 2019 come acque, né in quelle storiche come rifiuto.

2) Le acque di processo si caratterizzano per elevate concentrazioni in Ca, K, HCO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub> e Fe e per presenza di triclorometano e tetracloroetilene, che non si riscontrano nelle acque sotterranee in concentrazioni anomale o non si riscontrano per niente. In particolare, si sottolinea il caso dell'NH<sub>4</sub> che risulta presente nelle acque di processo in concentrazione pari a due ordini di grandezza quella delle acque sotterranee.

## 6 - ANALISI ISOTOPICHE PREGRESSE

### 6.1 - Premesse

Precedenti studi commissionati da DECO Spa (Studio DECO-CRITEVAT Università Sapienza, 2016) hanno preso in considerazione il contenuto isotopico del Boro nelle acque sotterranee del TMB. In particolare, è stato calcolato il  $\delta^{11}\text{B}$  in base al rapporto isotopico  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  per il quale studi noti in letteratura scientifica evidenziano la possibilità di discernere tra diversi processi naturali e non a seconda del contenuto in Boro e dei suoi isotopi 11 e 10.

Al fine di meglio comprendere i principi di utilizzo dei dati isotopici del Boro e dunque di interpretare i risultati ottenuti, di seguito si riporta una breve trattazione teorica del metodo con relativi riferimenti bibliografici riportati poi in bibliografia.

Negli ultimi anni si è sviluppato un crescente interesse nei confronti della sistematica isotopica del boro dovuto all'ubiquità di questo elemento in traccia in tutti i sistemi acquatici ed alla necessità di definirne l'origine, soprattutto quando le concentrazioni sono elevate. Numerosi studi basati sulla geochimica isotopica del boro ne hanno spiegato i principi e verificato l'applicabilità e i limiti in diversi contesti geologici (Barth, 1993; Barth, 1998, Barth, 2000; Vengosh et al, 1994; Bianchini et al, 2005; Chetelat e Gaillardet, 2005; Gonfiantini e Pennisi, 2006; Pennisi et al, 2006; Gimenez-Forcada e Morrel, 2008; Pennisi et al, 2009; Petrini et al, 2014, Palmucci e Rusi 2013, Palmucci e Rusi 2014)

In natura esistono due isotopi stabili del boro, ovvero  $^{11}\text{B}$  e  $^{10}\text{B}$ , la cui abbondanza è rispettivamente pari a circa 80% e 20%. La forte differenza relativa di massa tra i due isotopi (circa 10%) è la causa del significativo frazionamento isotopico osservato in natura (Palmer e Swihart, 1996). Le ampie variazioni del rapporto  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  misurate nelle acque naturali rende la sistematica del boro estremamente utile per studiare i processi geochimici nei fluidi. Le due forme principali con cui il B è presente in natura sono il  $\text{B}(\text{OH})_3$  ed il  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  e la loro ripartizione nelle acque è governata principalmente dal pH secondo la seguente equazione:



Tuttavia, ai più comuni valori di pH delle acque naturali la specie largamente predominante e rappresentata dal  $\text{B}(\text{OH})_3$ .

L'interazione del boro disciolto in acqua con la matrice solida, ed in particolare l'adsorbimento da parte dei minerali argillosi, produce il frazionamento isotopico tra le due specie predominanti.

Il  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  viene preferenzialmente rimosso per adsorbimento dalla fase fluida per motivi legati alla sua forma ionica ed al suo coordinamento di tipo tetraedrico. Questo porta a soluzioni residuali arricchite in  $\text{B}(\text{OH})_3$ , il quale risulta arricchito di circa il 20-27% in  $^{11}\text{B}$ . Di conseguenza l'adsorbimento del boro dà luogo a soluzioni residuali arricchite in  $\text{B}(\text{OH})_3$ , ovvero arricchite di isotopo pesante e quindi caratterizzate da un rapporto isotopico più positivo di quello iniziale. Al

contrario, il processo di desorbimento del boro, causa il rilascio di  $B(OH)_4^-$  nelle acque e da luogo, quindi, a soluzioni arricchite in isotopo leggero e caratterizzate da una riduzione del rapporto isotopico. In generale i processi di adsorbimento e desorbimento sono controllati dalle variazioni della concentrazione del boro nelle acque.

L'esempio più evidente del frazionamento isotopico del boro tra fluido e minerali argillosi è rappresentato dall'acqua di mare ( $\delta^{11}B$  di circa +40‰) che la rende il principale serbatoio arricchito in isotopo pesante presente in natura. Per questo motivo il  $\delta^{11}B$  rappresenta un parametro estremamente potente nella definizione dell'origine marina o non marina dei prodotti naturali (Palmer e Swihart, 1996).

Il  $\delta^{11}B$  di rocce e minerali d'interesse geologico varia tra circa -70‰ e +60‰ (Tonarini et al, 2009; Williams e Herving al, 2005). I valori del rapporto isotopico nei fluidi varia in un range estremamente ampio che riflette quello dei litotipi che costituiscono gli acquiferi. Ad oggi, gli estremi riconosciuti sono rappresentati dalle acque sotterranee del bacino della Val di Cecina in Toscana (-27‰; in un contesto geotermico/antropico) e dalle brine evaporitiche del Mar Morto e dei laghi salati australiani (57‰ e 59‰ rispettivamente).

L'impronta isotopica del boro di origine antropica è strettamente legata al tipo di contaminate. Nel caso dei prodotti commerciali derivati da borati la composizione isotopica del prodotto riflette quello della materia prima utilizzata. In Europa i borati utilizzati in campo industriale provengono principalmente dalla Turchia e dalla California e sono caratterizzati da rapporto isotopico  $\delta^{11}B$  ampiamente conosciuto che varia da -30‰ a 10‰ (Vengosh et al, 1992).

I dati riportati in letteratura sul valore del rapporto isotopico del boro nelle acque (Fig. 6.1) sono stati riuniti in un database sviluppato dall'Istituto di Geoscienze e Georisorse di Pisa (IGG-CNR). I dati isotopici, unitamente ai corrispettivi valori di concentrazione di boro ed alla fonte di riferimento, sono divisi in 5 categorie, che comprendono le acque sotterranee e superficiali ed i contaminanti di origine antropica (Pennisi et al, 2011) (<http://isobordat.igg.cnr.it/>).

In riferimento alle sole acque italiane, i valori del  $\delta^{11}B$  variano da -30‰ a +50‰, con una distribuzione dei valori preferenzialmente compresa tra -10 e +25‰. La loro distribuzione risulta deviata verso valori positivi, ed indica valori medi di circa +7‰. Anche la distribuzione dei  $\delta^{11}B$  limitatamente agli acquiferi alluvionali italiani, indica che il range di valori è estremamente ampio, con valore medio di 8.7‰.

I valori più negativi sono in genere associati a fenomeni di contaminazione da boro, connessi a contesti geologici geotermici e/o vulcanici ed antropici; al contrario, i valori più positivi, sono associati a fenomeni di salinizzazione e ad intrusione marina attuale. Anche osservando la figura 6.2 è evidente che la maggior parte dei valori negativi o leggermente positivi è confinata negli ambienti geotermici e vulcanici, mentre la quasi totalità dei valori positivi o simili all'acqua di mare si rileva in contesti sedimentari del settore adriatico. In figura 6.2 è riportato il grafico di Eisenhut



et al. (1996) nel quale sono indicati gli intervalli di  $\delta^{11}\text{B} \text{ ‰}$  per diverse matrici ambientali ed industriali.

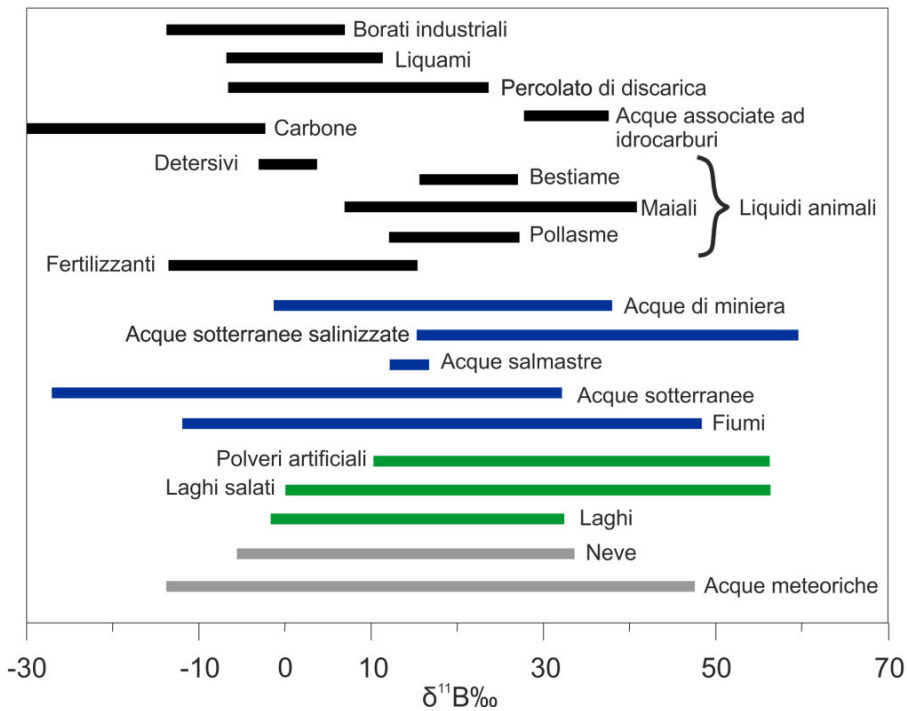


Figura 6.1. Variabilità del rapporto isotopico del boro in diversi ambienti naturali (modificato da Pennisi et al., 2011)

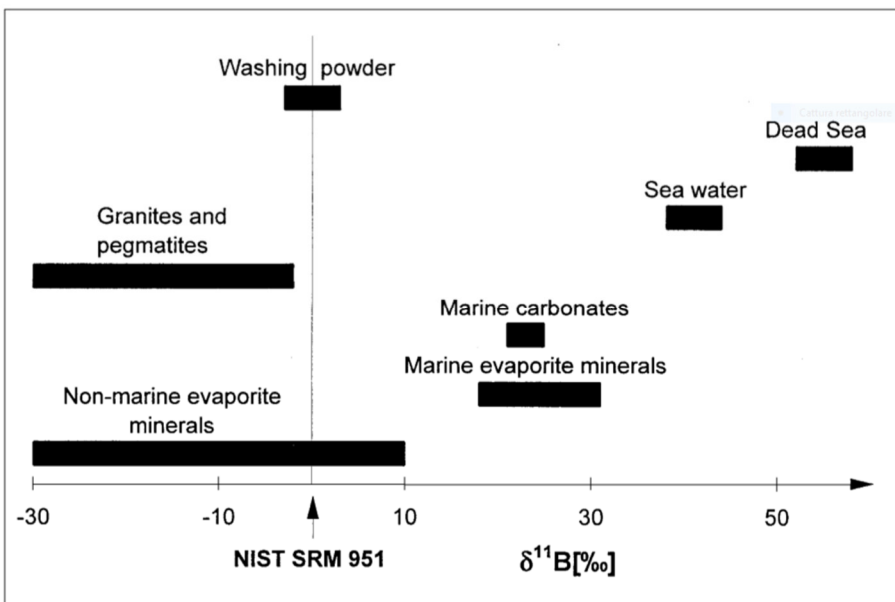


Fig. 6.2 Intervalli di valori del rapporto isotopico  $\delta^{11}\text{B} \text{ ‰}$  in alcune matrici ambientali (da Eisenhut et al. 1996)

## 6.2 - Risultati

Le analisi eseguite nel sopramenzionato studio hanno fornito i risultati riportati in tabella 6.2.1.

	B ( $\mu\text{g/l}$ )	$\delta^{11}\text{B}$ ‰	B ( $\mu\text{g/l}$ )	$\delta^{11}\text{B}$ ‰
	10/2015		02/2016	
TMB1	5248	27,0	6856	27,7
TMB2	1777	16,9	716	20,7
TMB3	1224	11,2	1744	11,5
TMB4	340	10,0	772	16

Tabella 6.2.1 Concentrazioni di Boro e dosaggio del  $^{11}\text{B}$  nei quattro piezometri di monitoraggio del TMB

Da quanto esposto in premessa risulta chiaro che il dato isotopico del Boro non fornisce risposte chiare ed univoche a causa delle ampie forbici di concentrazione di  $\delta^{11}\text{B}$  di ciascuna tipologia di acqua o fluido. Il confronto tra quanto detto e riportato in premessa (par. 6.1) e i dati ottenuti dalle campagne 2015-2016 (Tab.6.2.1) consentono tuttavia di fare alcune considerazioni.

Il  $\delta^{11}\text{B} > 27$  ‰ del piezometro TMB1 è l'unico chiaramente ascrivibile, nella categoria delle acque sotterranee, alle cosiddette acque sotterranee salinizzate. Inoltre, il confronto col grafico di figura 6.2 mostra che il contenuto è compatibile con minerali evaporitici marini quali sono quelli presenti all'interno delle Argille Grigio Azzurre affioranti nell'area di studio. Il suo contenuto in B è ampiamente al di sopra della CSC.

Meno chiaramente ma comunque all'interno dello stesso intervallo, sia delle acque sotterranee (fig. 6.1) che delle matrici ambientali (fig. 6.2), è collocabile il  $\delta^{11}\text{B}$  del piezometro TMB2, il cui contenuto in B si pone al limite o leggermente superiore alla CSC (nelle ultime analisi è chiaramente al di sotto).

Il  $\delta^{11}\text{B}$  dei piezometri TMB3 e 4 non è chiaramente collocabile sia nelle matrici ambientali di fig 6.2 che nei fluidi di fig 6.1. Da quest'ultima infatti il contenuto suggerirebbe una derivazione sia da acque sotterranee indistinte, che da acque meteoriche, che da liquidi animali, che da percolato di discariche. Il contenuto in boro risulta superiore alle CSC nel TMB 3 e ampiamente al di sotto nel TMB4.

In sintesi, le analisi isotopiche forniscono un notevole contributo alla individuazione delle acque in TMB1 quali acque mineralizzate derivanti da circolazione in matrici solide contenenti evaporiti marine, mentre appare meno chiaro per gli altri per i quali si può solo ipotizzare un probabile miscelamento delle prime con acque di origine meteorica che ne diminuiscono sia il contenuto assoluto di Boro che quello del  $\delta^{11}\text{B}$ .

## 7 - CHIMISMO ACQUE SUPERFICIALI

Le acque superficiali sono state analizzate estemporaneamente e solo per alcuni ioni nel 2012, 2013 e 2015. Nella campagna del febbraio 2019, sono state analizzate in modo più completo. I punti di prelievo sono riportati in figura 1.1 mentre i risultati sono riportati nella tabella 4.1.1.

I risultati ottenuti, mostrati anche nelle distribuzioni spaziali delle figure da 4.4.1 a 4.4.5, evidenziano un chimismo bicarbonato alcalino terroso del tutto confrontabile con le acque sotterranee dei domini appenninici collinari senza la presenza di acque mineralizzate. Infatti, il diagramma di Schoeller Berkloff (Fig. 4.1.3) mostra come il chimismo, fatta salva la salinità totale che risulta inferiore a quella delle acque sotterranee, è del tutto simile al chimismo riscontrato nel TMB4, e cioè all'unico piezometro che non mostra influenze delle acque mineralizzate.

Tipica, in tutte le acque superficiali del fosso dell'Inferno, appare anche la pressoché ubiquitaria presenza, quasi sempre al di sopra delle CSC, di  $\text{SO}_4$ , Mn, e Fe. In particolare, il contenuto in Mn e Fe appare sempre superiore nelle acque superficiali rispetto a quelle sotterranee e, per il Mn, entrambe sono sempre superiori alle CSC. Il contenuto in B nelle acque superficiali rimane invece sempre al di sotto delle CSC.

Le analisi chimiche nelle acque superficiali non hanno la stessa frequenza di campionamento di quelle delle acque sotterranee e sono relative ad analisi estemporanee. Essi dunque non possono essere spulciati con la stessa definizione. Tuttavia, quanto sopra detto, sia in riferimento al chimismo di base che a quello degli ioni con concentrazioni sopra la CSC, mostra che non vi sono collegamenti tra le acque del piezometro TMB1 (quello più mineralizzato) e le acque superficiali e che queste ultime presentano un chimismo consono alla loro genesi con ubiquitaria presenza di Mn,  $\text{SO}_4$  e Fe.

Inoltre, i marker delle acque di processo quali Ca, K,  $\text{HCO}_3$  e  $\text{NH}_4$  non risultano presenti né sotto forma di ioni principali, né sotto forma di ioni contaminanti.

## 8 - CONCLUSIONI

L'assetto geologico e l'assetto piezometrico evidenziano la presenza di corpi idrici sotterranei a bassissima permeabilità drenanti verso il potenziale imposto del fosso dell'Inferno e disposti secondo gradienti idraulici elevati dipendenti dalla topografia e dalla permeabilità. L'alto piezometrico dell'area di studio è posto al bordo nord-est (piezometro P1TMB) mentre il basso piezometrico è posto al bordo sud-ovest in corrispondenza del fosso dell'Inferno.

La circolazione sotterranea, viste le litologie presenti ed i valori di K pari a  $10^{-8}$  -  $10^{-10}$  m/s, dal punto di vista normativo è riferibile ad un corpo idrico "non significativo" (D.Lgs 152/2006 Allegato 1 alla parte III punto 1.2.1), in quanto costituito da: "orizzonti saturi di modesta estensione e continuità all'interno o sulla superficie di una litozona poco permeabile e di scarsa importanza idrogeologica e irrilevante significato ecologico". Esso, inoltre, non va denominato "falda acquifera" secondo il D.Lgs. 152/2006 art. 54 punto "p", e secondo l'Accordo Stato-Regione del 12/12/2003 allegato 1, che recita: "non costituiscono una falda i livelli discontinui e/o di modesta estensione presenti all'interno e al di sopra di una litozona a bassa conducibilità idraulica".

Il chimismo di base delle acque sotterranee e superficiali, l'analisi idrochimica basata sui rapporti caratteristici (paragrafo 4.1), la distribuzione statistica su base temporale (paragrafo 4.2 e 4.3) e la distribuzione spaziale degli analiti entro e fuori le CSC (paragrafo 4.4), hanno evidenziato in modo concomitante, ovvero giungendo alle stesse considerazioni partendo da principi diversi, la presenza di un gradiente di concentrazione dal P1TMB al P4TMB, che vede la diminuzione delle concentrazioni dall'alto verso il basso piezometrico sia degli elementi/composti che superano la CSC che di quelli che non superano le CSC in alcun punto di prelievo. In tutti i casi, il chimismo del potenziale contaminante (acque di processo) risulta completamente diverso da quello delle acque sotterranee (paragrafo 4.5).

In particolare: 1) i superamenti delle CSC in P1TMB, e storicamente in modo lieve in P2TMB e P3TMB, si verificano per  $SO_4$ , Mn e B ma nessuno di questi caratterizza le acque di processo né dalle analisi del febbraio 2019 come acque, né in quelle storiche come rifiuto; 2) le acque di processo si caratterizzano per elevate concentrazioni in Ca, K,  $HCO_3$ ,  $NH_4$  e Fe che non si riscontrano nelle acque sotterranee in concentrazioni anomale; 3) le acque sotterranee, ed in particolare quelle del P1TMB, presentano una composizione chimica riferibile alle acque sotterranee note come acque mineralizzate dell'avanfossa Plio-pleistoicena; 4) la ricarica stagionale ha un effetto molto limitato sul chimismo delle acque sotterranee, causando soltanto una diluizione molto modesta delle suddette acque mineralizzate, in corrispondenza dell'alto piezometrico (in prossimità di P1TMB).

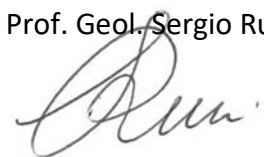
Anche le analisi isotopiche del B suggeriscono che le acque ad elevata salinità in TMB1 derivano da lisciviazione in rocce contenenti evaporiti marine.



Il recettore principale della circolazione sotterranea è il fosso dell'Inferno che non ha mostrato alcuna similitudine col chimismo di TMB1 e tanto meno con le acque di processo. Hanno invece mostrato una ubiquitaria presenza di Mn, SO<sub>4</sub> e Fe.

Per tutti i suddetti motivi, si ritiene che i superamenti delle CSC di SO<sub>4</sub> e B ben evidenti in P1TMB e meno evidenti in P2TMB e P3TMB siano da ascrivere alla risalita nell'area di imposta dell'impianto TMB, ed in particolare al bordo di nord-est e zone limitrofe, di acque mineralizzate connate o fossili, generalmente più mineralizzate delle acque sotterranee del dominio collinare appenninico, arricchite in Cl, Na, SO<sub>4</sub> e B, in condizioni redox quasi sempre riducenti che generano anche un aumento del contenuto in Mn e Fe in soluzione. Per tali motivi, si ritiene che le acque sotterranee dell'area di studio non siano da considerare contaminate dalle acque di processo ma caratterizzate da mineralizzazione naturale derivante dalla presenza di acque connate ad elevata salinità e presenza di Boro. Non risulta dunque utile il sistema di Messa in Sicurezza di Emergenza (MISE) attualmente in essere (art. 242 comma 1 del DLgs 152/2006) e in funzione dall'ottobre 2015, del quale se ne suggerisce la disattivazione, fermo restando l'esecuzione dei consueti monitoraggi.

Prof. Geol. Sergio Rusi



## **ALLEGATI:**

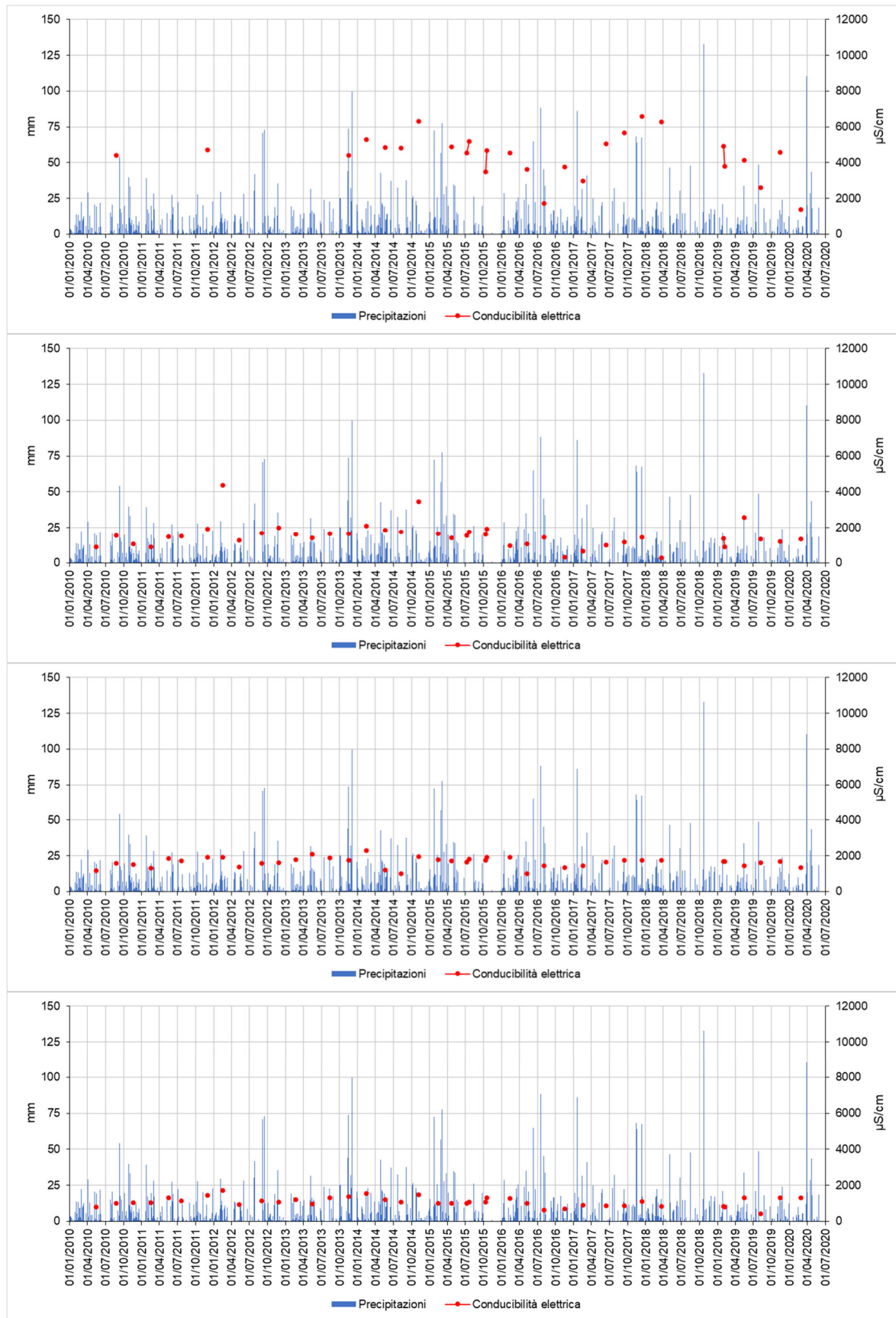
A - monitoraggio chimico fisico e chimico

B1 – Analisi acque di processo con metodi e limiti delle acque sotterranee

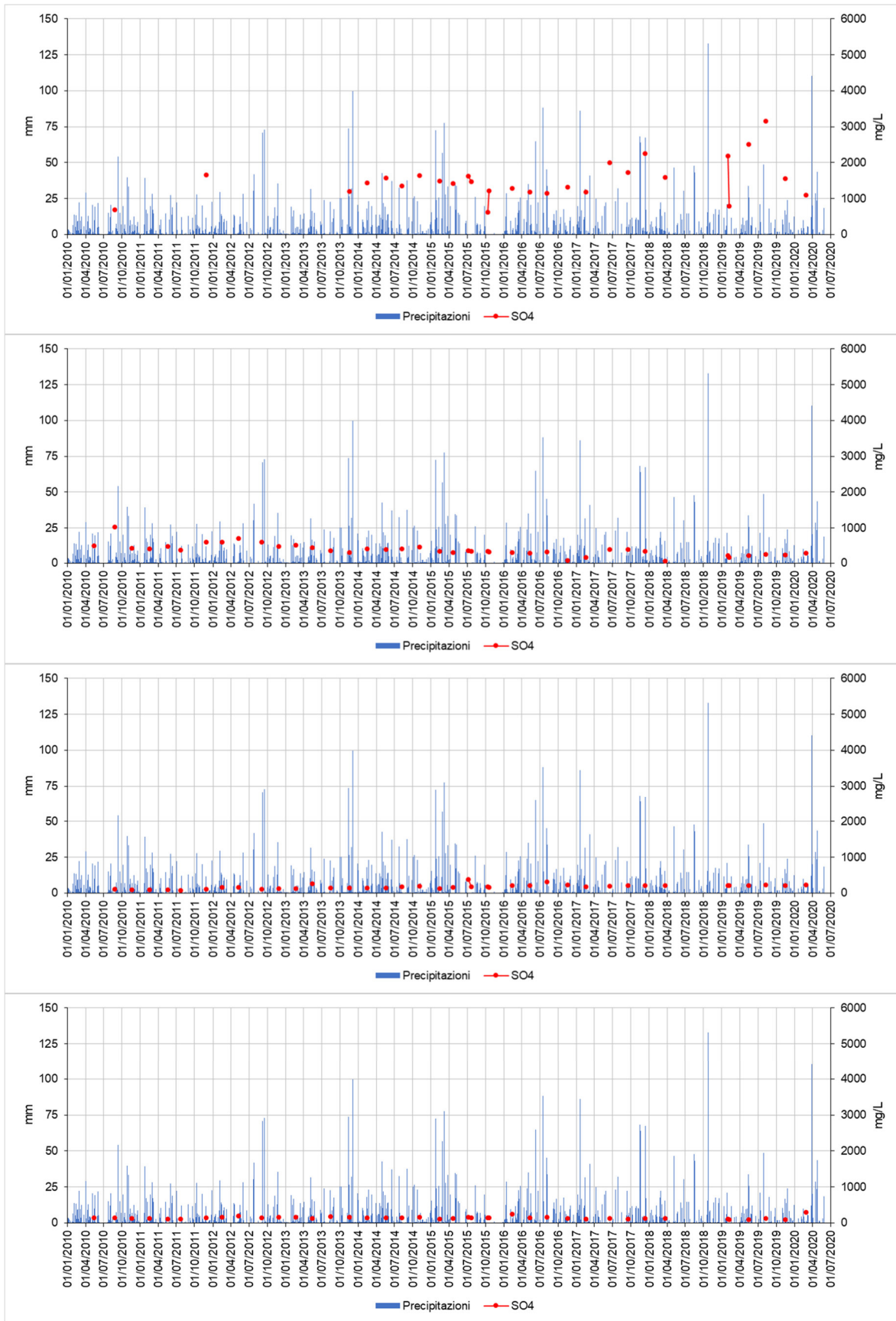
B2 – Analisi chimiche delle acque di processo dal 2010 al 2018

Allegato esterno: DB\_DECO\_Solved TMB

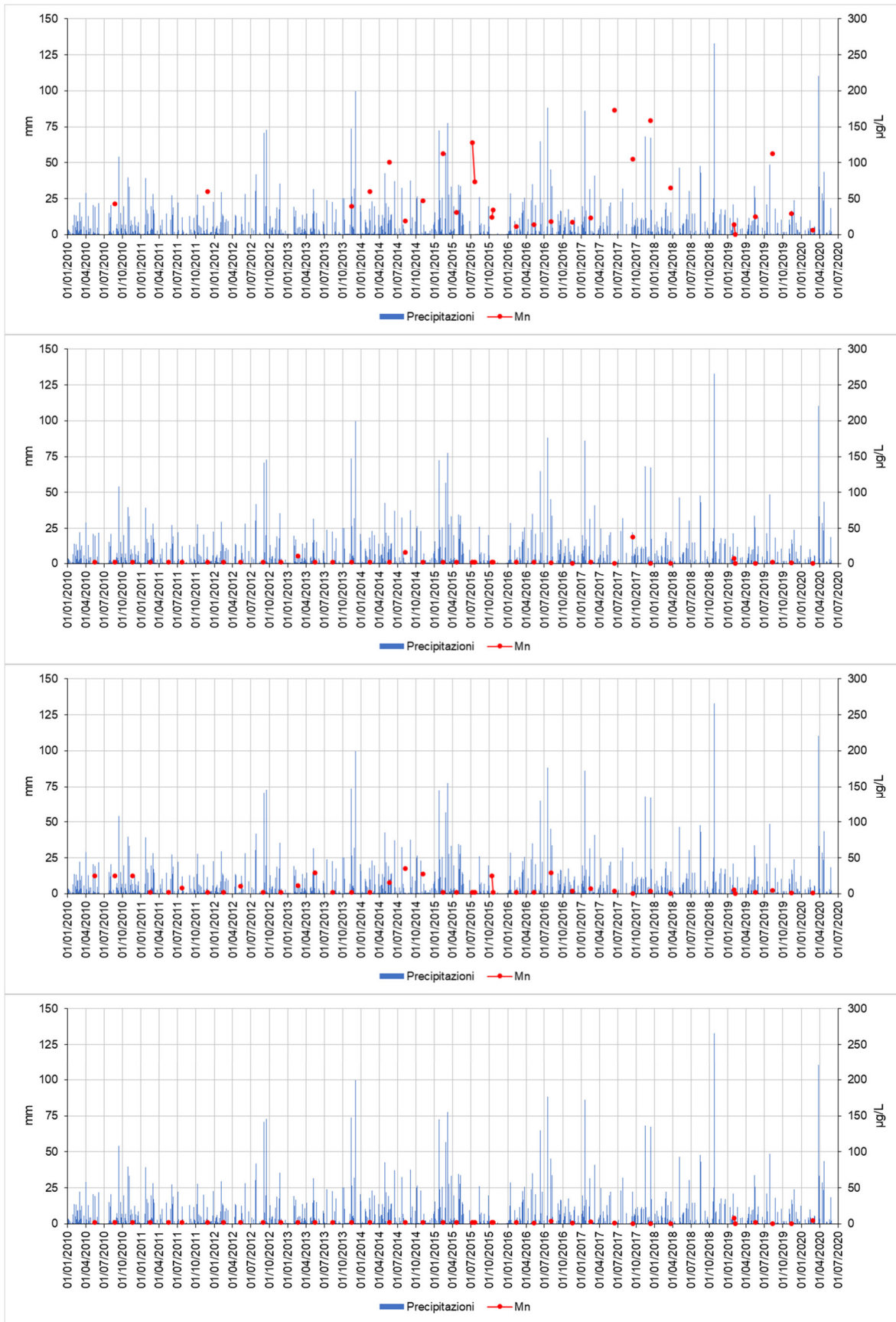
### ALLEGATO A: monitoraggio chimico fisico e chimico



A1 Monitoraggio della Conducibilità Elettrica nei piezometri P1TMB, P2TMB, P3TMB e P4TMB dall'alto.

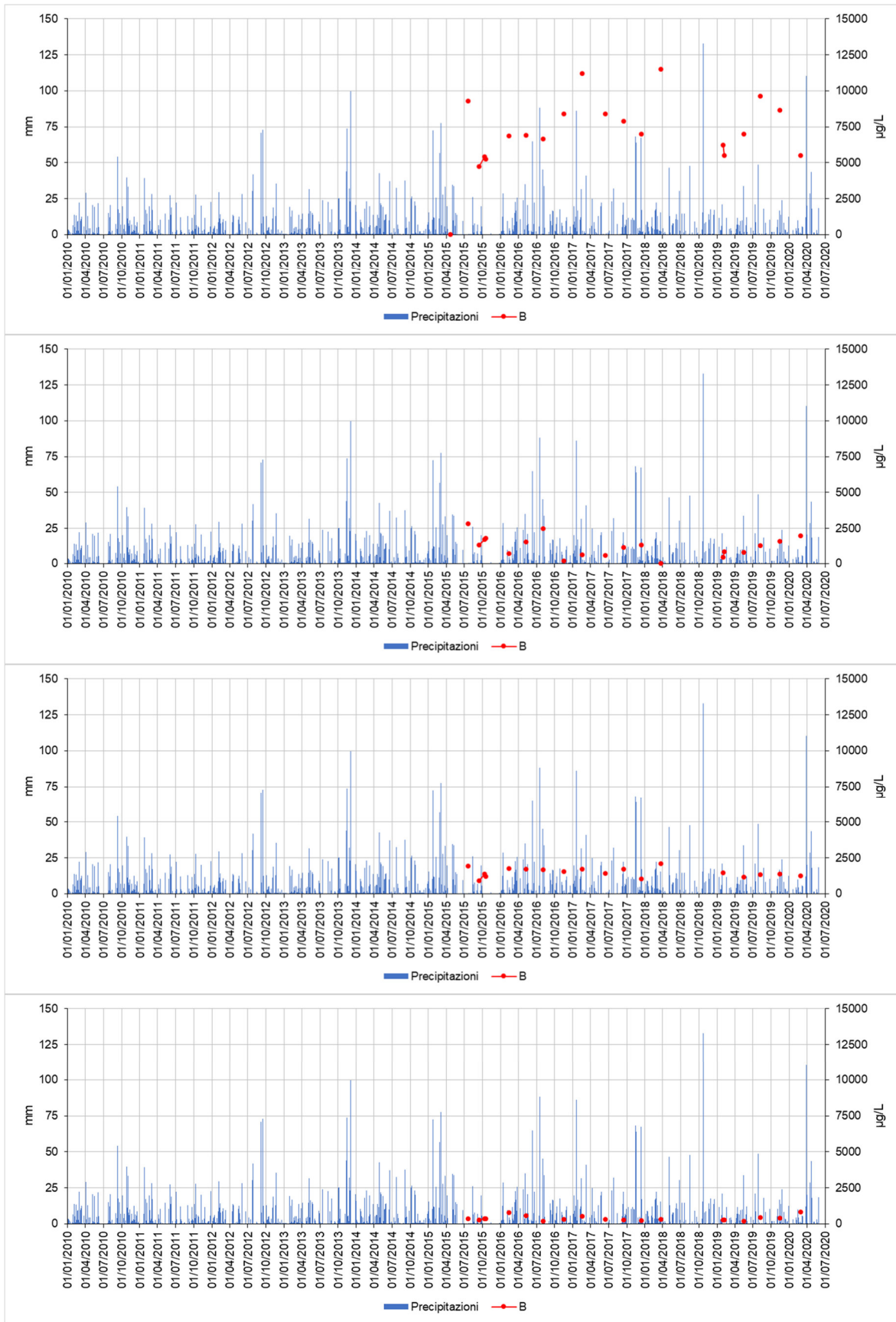


A2 Monitoraggio dei solfati nei piezometri P1TMB, P2TMB, P3TMB e P4TMB dall'alto.



A3 Monitoraggio del Mn nei piezometri P1TMB, P2TMB, P3TMB e P4TMB dall'alto.





A4 Monitoraggio del B nei piezometri P1TMB, P2TMB, P3TMB e P4TMB dall'alto. Il periodo di monitoraggio è inferiore a quello degli altri ioni analizzati.

**ALLEGATO B1: Analisi acque di processo con metodi e limiti acque sotterranee**

Acque di processo Impianto TMB Casoni				
Parametri	u.m.	Metodi	D.Lgs 152/06 Tab. 2, All. 5 al Tit. V, P. IV	
conducibilità elettrica a 20 °C	µS/cm	APAT CNR IRSA 2030 Man 29 2003		3370
pH	unità pH	APAT CNR IRSA 2060 Man 29 2003		7,42
potenziale redox	mV	APHA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater ed 22nd 2012 2580 B		-9,00
temperatura	°C	APAT CNR IRSA 2100 Man 29 2003		7,4
arsenico	µg/l	EPA 6020B 2014	10	9,8
cadmio	µg/l	EPA 6020B 2014	5	<0,33
calcio	mg/l	EPA 6020B 2014		110
cromo VI	µg/l	APAT CNR IRSA 3150 C Man 29 2003	5	<0,43
cromo totale	µg/l	EPA 6020B 2014	50	80
ferro	µg/l	EPA 6020B 2014	200	571
magnesio	mg/l	EPA 6020B 2014		42,0
manganese	µg/l	EPA 6020B 2014	50	76
mercurio	µg/l	EPA 6020B 2014	1	<0,091
nicel	µg/l	EPA 6020B 2014	20	50
piombo	µg/l	EPA 6020B 2014	10	4,5
potassio	mg/l	EPA 6020B 2014		290
rame	µg/l	EPA 6020B 2014	1000	24,3
sodio	mg/l	EPA 6020B 2014		180
zinco	µg/l	EPA 6020B 2014	3000	230
boro	µg/l	EPA 6020B 2014	1000	566
cloruri	mg/l	EPA 9056A 2007		190
cianuri liberi	µg/l	M.U. 2251:08 par. 6.4	50	<4,9
fluoruri	µg/l	EPA 9056A 2007	1500	<17
nitriti	mg/l	EPA 9056A 2007		0,80
nitriti	µg/l	EPA 9056A 2007	500	<22
solforati	mg/l	EPA 9056A 2007	250	44,6
etilbenzene	µg/l	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	50	<0,21
stirene	µg/l	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	25	<0,14
benzene	µg/l	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	1	<0,23
toluene	µg/l	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	15	0,487
m,p-xilene	µg/l	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	10	<0,47
triclorometano	µg/l	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	0,15	0,271
clorometano	µg/l	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	1,5	<0,33
cloruro di vinile	µg/l	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	0,5	<0,47
1,2-dicloroetano	µg/l	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	3	<0,26
1,1-dicloroetilene	µg/l	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	0,05	<0,038
esaclorobutadiene	µg/l	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	0,15	<0,085
tetracloroetilene	µg/l	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	1,1	3,6
tricloroetilene	µg/l	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	1,5	<0,26
sommatoria organoalogenati	µg/l	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	10	3,9
1,1-dicloroetano	µg/l	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	810	<0,25
1,2-dicloroetilene	µg/l	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	60	<0,23
1,2-dicloropropano	µg/l	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	0,15	0,0587
1,1,2,2-tetracloroetano	µg/l	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	0,05	<0,030
1,1,2-tricloroetano	µg/l	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	0,2	<0,036
1,2,3-tricloropropano	µg/l	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	0,001	<0,0043
bromodichlorometano	µg/l	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	0,17	<0,14
clorodibromometano	µg/l	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	0,13	<0,055
1,2-dibromoetano	µg/l	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	0,001	<0,0039
tribromometano	µg/l	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	0,3	<0,12
sommatoria solventi azotati	µg/l	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017		<5,9
1-cloro-2-nitrobenzene	µg/l	EPA 3510C 1996 + EPA 8270E 2017	0,5	<0,019
1-cloro-3-nitrobenzene	µg/l	EPA 3510C 1996 + EPA 8270E 2017	0,5	<0,018
1-cloro-4-nitrobenzene	µg/l	EPA 3510C 1996 + EPA 8270E 2017	0,5	<0,021
1,2-dinitrobenzene	µg/l	EPA 3510C 1996 + EPA 8270E 2017	15	<0,022
1,3-dinitrobenzene	µg/l	EPA 3510C 1996 + EPA 8270E 2017	3,7	<0,020
nitrobenzene	µg/l	EPA 3510C 1996 + EPA 8270E 2017	3,5	<0,013
sommatoria organici clorurati	µg/l	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017		3,9
benzo(g,h,i)perilene	µg/l	EPA 3510C 1996 + EPA 8270E 2017	0,01	<0,0011
indeno[1,2,3-c,d]pirene	µg/l	EPA 3510C 1996 + EPA 8270E 2017	0,1	<0,0028
pirene	µg/l	EPA 3510C 1996 + EPA 8270E 2017	50	<0,0034
benzo(a)antracene	µg/l	EPA 3510C 1996 + EPA 8270E 2017	0,1	<0,0022
benzo(a)pirene	µg/l	EPA 3510C 1996 + EPA 8270E 2017	0,01	<0,0011
benzo(b)fluorantene	µg/l	EPA 3510C 1996 + EPA 8270E 2017	0,1	<0,0028
benzo(k)fluorantene	µg/l	EPA 3510C 1996 + EPA 8270E 2017	0,05	<0,0024
crisene	µg/l	EPA 3510C 1996 + EPA 8270E 2017	5	<0,0027
dibenzo(a,h)antracene	µg/l	EPA 3510C 1996 + EPA 8270E 2017	0,01	<0,0010
sommatoria policiclici aromatici	µg/l	EPA 3510C 1996 + EPA 8270E 2017	0,1	<0,0028
2-clorofenolo	µg/l	EPA 3510C 1996 + EPA 8270E 2017	180	<0,11
2,4-diclorofenolo	µg/l	EPA 3510C 1996 + EPA 8270E 2017	110	<0,053
pentaclorofenolo	µg/l	EPA 3510C 1996 + EPA 8270E 2017	0,5	<0,038
2,4,6-triclorofenolo	µg/l	EPA 3510C 1996 + EPA 8270E 2017	5	<0,089
sommatoria pesticidi fosforati	µg/l	EPA 3510C 1996 + EPA 8270E 2017		<0,061
sommatoria pesticidi totali	µg/l	EPA 3510C 1996 + EPA 8270E 2017		<0,087
ossidabilità	mg/l	UNI EN ISO 8467:1997		112
BOD5	mg/l	APHA Standard Methods for the Examination of water and wastewater, ed. 22nd 2012 5210 D		260
TOC	mg/l	UNI EN 1484:1999		401
COD	mg/l	ISO 15705:2002		805
azoto ammoniacale	mg/l	APAT CNR IRSA 4030 A1 Man 29 2003		341
bicarbonati	mg/l	APAT CNR IRSA 2010 B Man 29 2003		1920

## ALLEGATO B2: Analisi chimiche delle acque di processo dal 2010 al 2018

PARAMETRI			Natura	Stato fisico	Colore	Odore	pH	BOD <sub>5</sub>	COD	Conducibilità elettrica	Alluminio	Arsenico	Cadmio	Cromo totale	Ferro	Fosforo totale	Manganese	Mercurio	Nichel	Piombo	Rame	Zinco	Azoto Ammoniacale	Azoto Totale	Cianuri Totali	Cloruri	Fenoli Totali	Fluoruri	Nitrati (Azoto Nitrico)	Nitriti (Azoto Nitroso)	Solfati	Idrocarburi Totali	Solventi clorurati	Solventi organici Aromatici	
U.M.	n° certificato	data	-	-	-	-	unità di pH	mg/l	mg/l	µS/cm	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	
VALORI	7479/10	12/5/10	Inorganica	Liquido	Marrone	Sgradevole	6,8	2850	8405	10252	2,01	< 0,50	< 0,50	< 0,50	6,82	15,5	1,26	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	839	890	< 1,00	143	0,74	42,8	< 0,10	< 0,10	7,98	-	< 0,01	< 0,01	
VALORI	13563/10	6/8/10	Inorganica	Liquido	Marrone	Sgradevole	7,1	3112	9620	12500	1,15	< 0,50	< 0,50	< 0,50	9,2	< 1,00	1,09	< 0,50	< 0,50	< 0,50	0,95	< 0,50	745	802	< 1,00	206,00	0,56	21,6	< 0,10	< 0,10	12,3	2,36	< 0,010	< 0,010	
VALORI	19598/10	16/11/10	Inorganica	Liquido	Marrone	Sgradevole	7,25	848	7240	12685	0,87	< 0,50	< 0,50	< 0,50	7,58	1,57	0,64	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	596	650	< 1,00	99,00	< 0,50	15,6	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 1,00	< 0,10	< 1,00	
VALORI	2268/11	15/2/11	Inorganica	Liquido	Marrone	Sgradevole	8,05	1751	3754	13024	0,94	< 0,50	< 0,50	< 0,50	8,22	< 1,00	0,68	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	1,69	86,1	443	< 1,00	380	< 0,50	< 0,10	238	< 0,10	29,9	< 1,00	< 0,10	< 1,00	
VALORI	8509/11	18/5/11	Inorganica	Liquido	Marrone	Di mater. In ferm	8,1	2300	4050	839	0,79	< 0,50	< 0,50	< 0,50	8,88	< 1,00	0,94	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	306	530	< 1,00	49,80	< 0,50	0,26	< 0,10	< 0,10	19,7	< 1,00	< 0,10	< 1,00	
VALORI	19476/11	23/8/11	Inorganica	Liquido	Marrone	Sgradevole	7,8	988	3570	725	0,63	< 0,50	< 0,50	< 0,50	7,6	< 1,00	0,51	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	0,74	45	56,7	< 1,00	350,00	< 0,50	< 0,10	62,5	< 0,10	209	< 1,00	< 0,10	< 5,00	
VALORI	29626/11	22/11/11	Inorganica	Liquido	Marrone	Sgradevole	7,55	918	3729	5200	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	6,87	< 1,00	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	1,01	51,9	68,2	< 1,00	235,00	< 0,50	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 1,00	< 0,10	< 1,00	< 1,00	
VALORI	2765/12	14/2/12	Inorganica	Liquido	Nero	Sgradevole	8,15	2271	6978	1785	1,07	< 0,50	< 0,50	< 0,50	10,9	2,15	0,75	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	1,01	186	230	< 1,00	336	< 0,50	14,8	24,1	< 0,10	87,8	< 1,00	< 0,10	< 1,00	
VALORI	10623/12	8/5/12	Inorganica	Liquido	Marrone	Sgradevole	8,2	413	2050	1020	1,94	< 0,50	< 0,50	< 0,50	4,06	5,12	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	2,14	< 0,50	196	555	< 1,00	199,00	< 0,50	< 0,10	< 0,10	< 0,10	51,2	< 5,00	< 0,10	< 1,00	
VALORI	22282/12	27/8/12	Inorganica	Liquido	Nero	Sgradevole	8,05	2210	5194	2980	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	2,57	1,26	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	158	332	< 1,00	430,00	< 0,50	< 0,10	45	< 0,10	22,6	113	< 1,00	< 1,00	
VALORI	32348/12	19/11/12	Inorganica	Liquido	Nero	Sgradevole	8,05	< 5,0	2270	6350	5,5	< 0,50	< 0,50	< 0,50	7,56	13,3	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	671	742	< 1,00	312,00	< 0,50	1,4	6,75	< 0,10	107	< 5,0	< 0,10	< 1,00	
VALORI	5038	20/2/13	Inorganica	Liquido	Marrone chiaro	Sgradevole	8,5	1858	5637	512	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	1,54	7,4	0,54	< 0,50	< 0,50	< 0,50	0,93	< 0,50	874	1159	< 1,00	174	< 0,50	32,7	360	< 0,10	87,9	< 5,0	< 0,10	< 1,00	
VALORI	13909/13	15/5/13	Inorganica	Liquido	Giallo	Sgradevole	8	214	1035	6218	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	2,03	< 1,00	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	3,03	634	789	< 1,00	124,00	< 0,50	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 5,0	< 0,10	< 1,00	
VALORI	24859/13	12/8/13	Inorganica	Liquido	Marrone chiaro	Sgradevole	8,6	473	1421	1344	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	3,21	3,17	< 0,50	27,2	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	1,25	9,88	< 1,00	145,00	< 0,50	2,11	148	< 0,10	124	63,9	< 0,10	< 1,00	
VALORI	33232/13	14/11/13	Inorganica	Liquido	Nero	Sgradevole	8,4	254	800	1542	0,77	< 0,50	< 0,50	< 0,50	2,31	6	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	917	2090	< 1,00	228,00	< 0,50	< 0,10	3306	< 0,10	171	< 5,0	< 0,10	< 1,00	
VALORI	2948/14	12/2/14	Inorganica	Liquido	Nero	Sgradevole	8,3	451	1719	1163	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 1,00	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	352	432	< 1,00	299	< 0,50	4,65	2,57	5,19	62,2	< 5,0	< 2,00	< 1,00	
VALORI	8844/14	19/5/14	Inorganica	Liquido	Marrone	Sgradevole	7,05	1411	3550	3100	4,88	< 0,50	< 0,50	< 0,50	15,8	16,8	2,76	< 0,50	2,19	< 0,50	< 0,50	1,86	958	1254	< 1,00	1078,00	< 0,50	< 0,10	< 0,10	< 0,10	12,5	31,6	< 5,0	< 2,00	< 5,00
VALORI	15575/14	8/8/14	Inorganica	Liquido	Marrone chiaro	Sgradevole	7,75	150	568	2450	0,57	< 0,50	< 0,50	< 0,50	2,09	-	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	234	2330	< 1,00	31,90	< 5,0	0,39	1,58	< 0,10	2,94	69,2	20,8	< 27,50	
VALORI	21977/14	4/11/14	Inorganica	Liquido	Nero	Sgradevole	6,95	246	753	2460	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	1,82	6,14	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	307	348	< 1,00	395,00	< 5,0	< 0,10	346	3,13	219	< 15,0	< 5,0	< 5,00	
VALORI	3035/15	12/2/15	Inorganica	Liquido	Marrone	Sgradevole	7,4	710	2200	3020	1,24	< 0,50	< 0,50	< 0,50	2,16	-	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	0,85	438	553	-	466	-	< 1,00	< 1,00	< 1,00	48,3	< 10,0	< 5,0	< 5,00		
VALORI	9868/15	6/5/15	Inorganica	Liquido	Marrone chiaro	Sgradevole	7,4	423	1372	9400	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	2,19	-	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	338	953	-	1304,00	-	2,29	11,7	< 1,00	41,7	< 10,0	< 5,0	< 5,00	
VALORI	18370/15	3/8/15	Inorganica	Liquido	Marrone chiaro	Sgradevole	8	225	690	5100	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	1,75	-	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	369	523	-	97,00	-	< 1,00	508	22,8	87,6	< 10,0	< 5,0	< 5,00	
VALORI	26503/15	11/11/15	Inorganica	Liquido	Marrone chiaro	Sgradevole	8,1	82	240	3700	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	1,22	240	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	35,9	365	-	423,00	-	< 1,00	10,4	8,43	40,9	< 10,0	< 5,0	< 5,00	
VALORI	2404/16	3/2/16	Inorganica	Liquido	Marrone chiaro	Sgradevole	7,75	326	960	2695	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	1,03	4,07	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	1001	1299	< 0,060	191	< 5,0	2,19	18,7	< 1,00	36,2	10	< 5,0	< 5,00	
VALORI	9718/16	9/5/16	Inorganica	Liquido	Marrone	Sgradevole	8	71	201	3820	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	1,07	1,62	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	84,5	136	< 0,060	254,00	< 5,0	< 1,00	166	< 1,00	209	< 10,0	< 5,0	< 5,00	
VALORI	17019/16	3/8/16	Inorganica	Liquido	Marrone	Sgradevole	7,7	52	140	3000	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	0,69	2,51	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	393	312	< 0,060	160,00	< 5,0	< 1,00	5,6	< 1,00	8,8	160	< 5,0	< 5,00	
VALORI	25979/16	15/11/16	Inorganica	Liquido	Marrone chiaro	Sgradevole	8,6	140	430	2613	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 1,00	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	411	1510	< 0,060	113,00	< 5,0	< 1,00	< 1,00	< 1,00	49	< 1,00	< 5,0	< 5,00	
VALORI	3531/17 Rev2	16/2/17	Inorganica	Liquido	Marrone	Sgradevole	7,1	1060	3350	6490	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	10	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	619	414	< 0,060	410	< 5,0	< 1,00	5,2	< 1,00	22,4	< 10,0	< 5,0	< 5,00	
VALORI	11049/17	4/5/17	Inorganica	Liquido	Marrone chiaro	Sgradevole	7,4	481	1470	14720	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 1,00	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	1300	1050	< 0,060	1570	< 5,0	< 1,00	13,4	< 1,00	28,3	38	< 5,0	< 5,00		
VALORI	22362/17	3/8/17	Inorganica	Liquido	Marrone chiaro	Sgradevole	8,0	356	900	4360	1,75	< 0,046	< 0,13	0,104	8,9	10,9	0,171	< 0,095	0,075	< 0,041	0,127	1,41	437	1410	< 0,0023	236	0,206	< 0,20	8,2	< 0,36	79	79	< 1,00	< 1,00	
VALORI	33964/17	21/11/17	Inorganica	Liquido	Marrone	Sgradevole	8,0	980	1170	3910	< 1,7	< 2,2	< 6,5	< 1,6	< 1,8	< 1,7	< 6,8	< 4,6	< 1,2	2,17	< 3,0	< 1,4	360	306	< 0,025	165,00	< 0,13	< 0,25	8,8	< 2,00	60	< 1,00	< 1,00	< 1,00	
VALORI	5574/18	14/2/18	Inorganica	Liquido	Marrone chiaro	Sgradevole	8,1	299	1100	2810	< 4,6	< 0,71	< 0,81	< 0,74	< 3,6	< 6,4	< 1,4	< 3,6	< 1,6	< 1,4	< 1,1	< 4,6	340	270	< 0,020	108	0,511	< 0,22	< 1,6	< 1,7	5,7	< 6,8	< 5	< 5,00	
VALORI	16104/18	11/5/18	Inorganica	liquido	marrone	sgradevole	7,7	593	1950	2580	< 6,4	< 0,98	< 1,1	< 1,0	< 5,0	< 8,9	< 1,9	< 5,0	< 2,3																