

SCUOLA DI SCIENZE

Corso di Laurea Magistrale in Geologia e Territorio

Dipartimento di Scienze Biologiche, Geologiche ed Ambientali

Tesi di Laurea Magistrale

Studio sulla distribuzione dell'inquinamento da  
idrocarburi clorurati nelle falde della  
Provincia di Ferrara.

Candidato:  
Davide Ganzerla

Relatore:  
Prof. Alessandro Gargini

Correlatore:  
Dott.ssa Maria Filippini

<b>Indice</b>	
<b>Riassunto</b>	1
<b>1.Introduzione</b>	2
<b>2.Inquadramento geoantropologico ed ambientale</b>	4
2.1 Idrografia e clima	5
<b>3. Inquadramento geologico generale della pianura padana</b>	7
<b>4. Inquadramento geologico e geomorfologico della pianura ferrarese</b>	9
4.1 Inquadramento geologico-strutturale della pianura ferrarese	9
4.2 Inquadramento geologico-stratigrafico della pianura ferrarese	10
4.3 Inquadramento geomorfologico della pianura ferrarese	15
<b>5. Inquadramento idrogeologico della pianura ferrarese</b>	18
5.1 Idrogeologia generale dell'Emilia Romagna	18
5.2 Idrogeologia della pianura ferrarese	20
<b>6. Strumenti, metodi di indagine e normative di riferimento</b>	23
6.1 Gli idrocarburi clorurati	23
6.2 Principali caratteristiche chimico-fisiche degli idrocarburi clorurati	24
6.3 Dinamiche degli idrocarburi clorurati nel sistema acquifero	27
6.4 Il cloruro di vinile (VC)	29
6.5 Degradazione degli idrocarburi clorurati	30
6.6 Principali caratteristiche tossicologiche e disposizioni di legge per la bonifica	32
6.7 Metodi di indagine e raccolta dati	33
<b>7. Analisi ed elaborazione dati</b>	34
7.1 Quadro generale della Provincia di Ferrara	34
7.2 Distribuzione spaziale sull'intero territorio provinciale	38
7.3 Settore occidentale	40
7.4 Il sito M1	42
7.5 Settore centrale: il Comune di Ferrara	46
7.6 Il sito "Pandora"	48
7.7 Il Quadrante est	50
7.8 Il sito M3	55
7.9 Altri siti del Comune di Ferrara	56
7.10 Altri siti del territorio provinciale	59
<b>8. Cloruro di vinile, distribuzione territoriale e legame con i carburanti</b>	63
8.1 Legame tra Cloruro di vinile e carburanti	69
<b>9. Conclusioni</b>	72
<b>Bibliografia</b>	74

## Riassunto

La Provincia di Ferrara ha avuto (ed ha tuttora) sul suo territorio, insediamenti produttivi di varia natura, che nel tempo hanno fatto uso di idrocarburi alifatici clorurati, per scopi diversi: solventi, sgrassanti, refrigeranti, supporti chimici e farmaceutici, ecc.

Soprattutto nei decenni passati, a causa di normative poco restringenti sull'uso e sullo smaltimento di questi composti, si sono verificate le condizioni per provocare l'inquinamento delle falde del territorio provinciale.

Nel corso degli anni, si sono svolti studi di diverso carattere, finalizzati ad individuare e caratterizzare siti (o raggruppamenti di siti) contaminati da idrocarburi clorurati.

In questo lavoro si è allargata l'attenzione a tutti i siti presenti nel territorio definito dai limiti amministrativi della Provincia di Ferrara, che, nell'arco temporale 2000 – 2015, hanno evidenziato contaminazioni da CAHs nell'acquifero superficiale A0 e/o nell'acquifero confinato A1.

Si sono create, quindi, carte di distribuzione dei siti inquinati su scala provinciale, analizzandone principalmente caratteristiche idrogeologiche e variazioni di distribuzione chimica nello spazio e nel tempo, in relazione agli studi di caratterizzazione ed a eventuali messe in sicurezza e/o bonifiche.

I dati necessari sono stati reperiti dagli atti amministrativi e dai relativi documenti tecnici, messi a disposizione dalla Provincia di Ferrara.

L'attenzione è ricaduta in particolare sul cloruro di vinile (Vinyl Chloride, VC) ritrovato in alte concentrazioni e in un alto numero di siti. Il suo non utilizzo diretto nei processi produttivi in esame, ne esclude la presenza in qualità di contaminante primario, classificandolo come prodotto della degradazione di altri idrocarburi clorurati più complessi, in larga parte etileni clorurati.

Si è inoltre appurato, come la presenza di VC non sia solo attribuibile a siti operanti nel settore metallurgico o chimico, ma riguardi in alcuni casi inquinamenti provocati da commercio o stoccaggio di carburanti, a cui, in passato, furono aggiunti solventi clorurati per migliorarne le caratteristiche chimico-fisiche.

Si è concluso infine, come nel territorio della Provincia di Ferrara siano frequenti condizioni particolari, che favoriscono la degradazione di composti organo-clorurati complessi, ed agevolano l'accumulo di cloruro di vinile. Tali caratteristiche, sono state principalmente individuate nella diffusa presenza di livelli fini, anche torbosi, e nella altrettanto diffusa presenza di ambienti riducenti, non solo nel caso dell'acquifero confinato A1 ma anche nel caso dell'acquifero superficiale A0.

# 1. Introduzione

L'acqua è un bene essenziale alla vita ma, non solo, per l'uomo è l'elemento fondamentale per le basi dello sviluppo economico. Tutte le civiltà nel corso della storia, si sono sviluppate laddove erano presenti risorse idriche facilmente sfruttabili, questo perché l'acqua era (ed è ancora) indispensabile all'agricoltura e quindi alla produzione di cibo. Durante i secoli la società e la tecnologia si è evoluta ma l'importanza dell'acqua non è cambiata, anzi l'aumento notevole della popolazione mondiale ha posto il problema della reperibilità di risorse idriche sfruttabili in maniera sostenibile. A tal proposito le acque sotterranee, in termini di quantità, sono le più importanti e le più sfruttate a scopi idropotabili, ad esempio nel 2012, il prelievo nazionale di acqua a uso potabile è stato effettuato per l'84,8% da acque sotterranee, per il 15,1% da acque superficiali e per il restante 0,1% da acque marine o salmastre (ISTAT, 2015).

Da questo breve ma doveroso inciso sull'importanza delle risorse idriche sotterranee, si introduce il lavoro di tesi che seguirà. Tale lavoro si è sviluppato in stretta collaborazione con la Provincia di Ferrara, in particolare con il settore Ambiente e Bonifica dei siti contaminati, settore che a decorrere dal 1 Gennaio 2016 è stato incorporato in un nuovo ente denominato ARPAE, ente della Regione Emilia Romagna che si occupa di ambiente, bonifiche dei siti inquinati ed energia, e nel quale sono confluiti assieme all'ARPA, i settori ambiente delle varie province emiliano-romagnole.

Tra i vari sistemi ambientali su cui deve vigilare il suddetto ente sono comprese le risorse idriche sotterranee, ovvero, il sistema di corpi idrici presenti su tutto il territorio provinciale, dei quali alcuni ampiamente sfruttati a scopi civili, irrigui ed industriali. È noto che un sistema idrico sotterraneo presenta complessità notevoli, poiché le dinamiche di un acquifero sono strettamente legate alla matrice solida, alle caratteristiche geologiche, alle variabili ambientali e climatiche, e ultimo, ma non meno importante, all'attività umana, che spesso condiziona in maniera decisiva tali dinamiche. Oltre al problema dello sfruttamento, le risorse idriche sono coinvolte anche in problematiche di inquinamento, che spesso rendono inutilizzabili grandi quantità d'acqua o richiedono oneri economici ingenti per la sua bonifica.

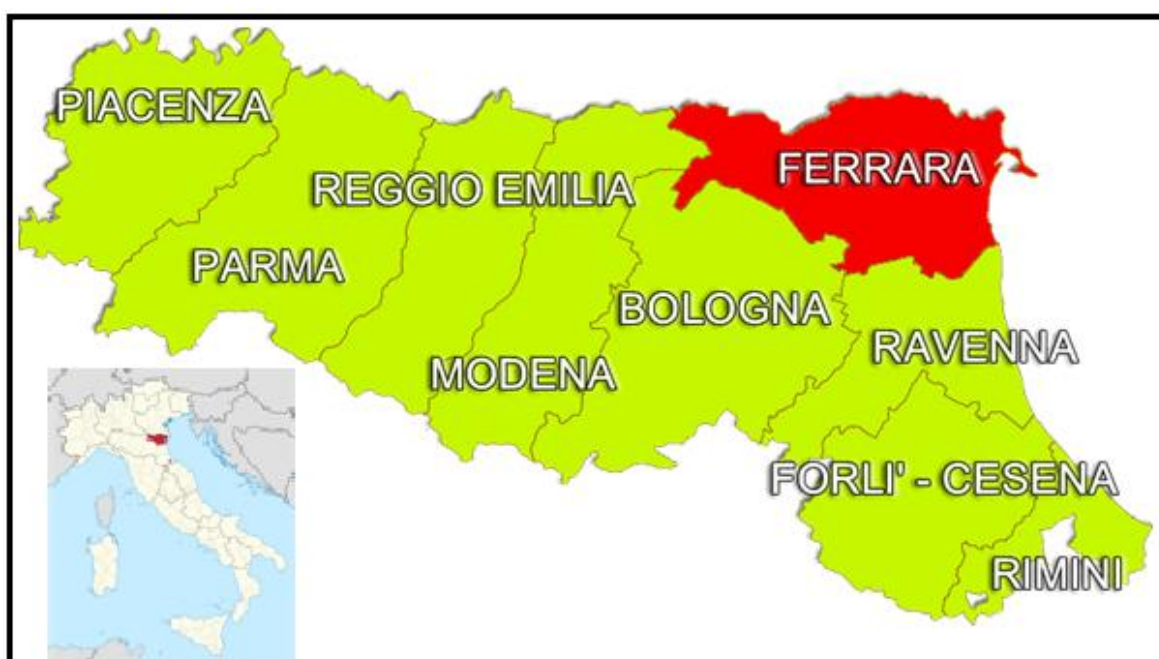
In quest'ottica la tesi ha l'obiettivo di rendere più chiara la situazione sullo stato dell'inquinamento delle falde sottostanti il territorio di competenza, in relazione alla contaminazione da composti organo-alogenati o idrocarburi clorurati (comunemente noti come solventi clorurati), gli indicatori più importanti dell'alterazione dello stato qualitativo dei corpi idrici sotterranei da sorgenti antropiche puntuali o, comunque, da un inquinamento di tipo industriale-urbano.

Pertanto gli obiettivi della tesi sono:

- Mappatura dettagliata dell'inquinamento da idrocarburi clorurati nelle falde della Provincia di Ferrara: analisi della diffusione, delle concentrazioni massime e della evoluzione nel tempo;
- Interpretare il fenomeno dell'inquinamento ad una scala puntuale o diffusa e capire quanto "diffuso" sia un inquinamento che, per tipologia, ha una natura squisitamente puntuale della sorgente;
- Definire la distribuzione del PCE (Tetracloroetilene), TCE (Tricloroetilene) e del VC (cloruro di vinile) nelle falde idriche della provincia. Il PCE e TCE, infatti, sono gli indicatori tipici, a scala europea, dell'inquinamento da clorurati, il VC è il componente più pericoloso, in quanto altamente cancerogeno, della famiglia. PCE e TCE sono considerati indicatori di contaminazione nell'Annex II della Groundwater Directive; la tesi vuole anche evidenziare come sia diffuso questo tipo di contaminazione in una zona urbana;
- Approfondire le motivazioni dell'origine del VC in falda e della dinamica della contaminazione da VC;
- Approfondire le motivazioni sulla presenza di VC in alcuni siti contaminati da idrocarburi, in corrispondenza di alcuni punti vendita carburanti.

## 2. Inquadramento geoantropologico ed ambientale

La Provincia di Ferrara occupa l'estremo nordest della Regione Emilia Romagna (Fig. 2.1). Confina a nord con il Veneto (Provincia di Rovigo) e la Lombardia (Provincia di Mantova), lungo il Po, a ovest con la provincia di Modena, a sud (lungo il Reno) con la città metropolitana di Bologna e la provincia di Ravenna, mentre a est è bagnata dal mar Adriatico (tra il Po di Goro e la foce del Reno). È la provincia dell'Emilia-Romagna con maggiore estensione di riserve naturali e aree protette, che ammontano a circa 400 km<sup>2</sup> su una superficie complessiva di 2635.12 km<sup>2</sup>. Ha una popolazione di circa 352 000 abitanti, suddivisi in 24 Comuni, tra i più popolosi; si citano il capoluogo Ferrara, Cento, Comacchio ed Argenta (Fig. 2.2).



*Figura 2.1: ubicazione geopolitica della Provincia di Ferrara.*

Il territorio è molto fertile e permette una fiorente agricoltura, in particolare sono ben sviluppate la frutticoltura (soprattutto pesche, albicocche, mele, pere e kiwi) e la cerealicoltura (mais, frumento e riso).

In corrispondenza dei maggiori centri urbani (Ferrara e Cento) è altresì sviluppato il settore industriale, in particolare meccanico e petrolchimico, con la presenza sul territorio di diverse multinazionali operanti nei settori citati, mentre la costa, con i 7 Lidi di Comacchio, è da tempo meta turistica estiva.

## 2.1 Idrografia e clima

Il corso d'acqua principale che borda a nord la Provincia è il fiume Po, che, in territorio ferrarese, si divide in: Po di Volano (che attraversa Ferrara), Po di Primaro e Po di Goro.

Il fiume Reno segna il confine meridionale della provincia (da Cento fino ad Argenta) sfociando infine a sud del lido di Spina, in provincia di Ravenna. A ovest attraversa Bondeno il Panaro, ultimo affluente di destra del Po. Inoltre scorrono attraverso la provincia numerosi canali artificiali, tra cui il Cavo Napoleonico, che collega Po e Reno, e la recente Idrovia Ferrarese, realizzata in corrispondenza del corso del Po di Volano. La regimazione delle acque è quasi totalmente gestita artificialmente, tramite l'operato dei Consorzi di Bonifica, per le reti idrografiche minori, e delle Autorità di Bacino (AIPO per il Po; e Autorità Bacino Reno per il fiume Reno) per le reti primarie. Lungo la bassa pianura costiera si incontrano le numerose "valli" d'acqua salmastra del delta del Po, in zone di transizione soggette a subsidenza. Le più importanti sono le valli di Comacchio, estese su più di 10 000 ettari, la dimensione attuale delle valli è assai minore rispetto al passato, in quanto diverse grandi aree palustri sono state bonificate. Più verso l'interno si incontrano le Valli di Campotto, che sono invece caratterizzate da acqua dolce.



*Figura 2.2: ubicazione dei principali Comuni e della rete idrica principale della Provincia di Ferrara.*

Il clima della zona, secondo la classificazione di Koppen (Fig. 2.1.2), è descrivibile come subtropicale umido (Cfa), caratterizzato da un'ampia escursione termica annuale, con temperature medie, basse in inverno e alte d'estate (dati in Tabella 2.1). In Autunno il clima è generalmente mite e piovoso, con caratteristiche più invernali nell'ultima decade stagionale. In inverno le temperature minime possono scendere di diversi gradi sotto lo zero, soprattutto in occasione di contesti barici che favoriscono una ventilazione proveniente dai quadranti nord-orientali. Le neviccate sono meno frequenti ed intense rispetto ad alle zone più interne della Pianura Padana, poiché spesso le dinamiche delle perturbazioni prevedono il richiamo di venti dai quadranti sud-orientali, fattore che apportando aria più mite, alza la quota neve.

La primavera è piuttosto variabile, con aspetti più invernali nella prima decade, e più estivi nelle ultime due decadi. In genere si rilevano alti tassi di umidità, che nella stagione autunnale ed invernale provoca nebbie da inversione termica, soprattutto durante i periodi di forte e duratura stabilità atmosferica (alta pressione). Alti valori di umidità si registrano in genere anche d'estate, umidità, che associata a temperature massime che spesso superano i 30°C, aumenta in modo sensibile le temperature percepite.

Le precipitazioni medie annue si attestano sui 650 mm, distribuiti prevalentemente in autunno e primavera, d'estate le precipitazioni si sviluppano sotto forma di fenomeni temporaleschi, che possono provocare grandinate e colpi di vento, questo a causa dei marcati contrasti termici tra l'aria calda ed umida stagnante sul territorio, e l'aria più fredda e secca che affluisce in quota in occasione di eventi perturbati.

FERRARA (1961-1990)	Mesi												Stagioni				Anno
	Gen	Feb	Mar	Apr	Mag	Giu	Lug	Ago	Set	Ott	Nov	Dic	Inv	Pri	Est	Aut	
T. max. media (°C)	4,1	7,4	12,7	17,3	22,0	26,4	29,1	28,5	24,2	17,6	10,8	5,6	5,7	17,3	28,0	17,5	17,1
T. min. media (°C)	-0,9	0,8	4,7	8,6	12,8	16,5	18,8	18,6	15,4	10,4	5,4	1,1	0,3	8,7	18,0	10,4	9,4
Precipitazioni (mm)	39	41	53	62	62	61	44	47	56	75	64	48	128	177	152	195	652

Tabella 2.1: medie climatiche (1971-2000) rilevate della stazione meteorologica di Ferrara (ARPA ER).

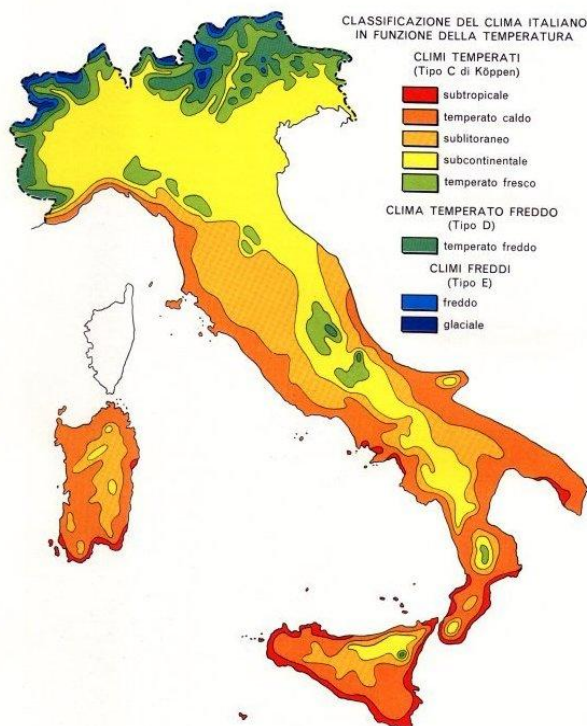


Figura 2.1.2: classificazione climatica dell'Italia (Köppen-Geiger, 1953).



### 3. Inquadramento geologico generale della Pianura Padana

Per comprendere l'assetto geologico e geomorfologico dell'area oggetto di studio, è di fondamentale importanza analizzare il contesto ambientale all'interno del quale essa è inserita: la Pianura Padana, che con i suoi 38110 Km<sup>2</sup> di estensione areale, è la più grande area pianeggiante d'Italia.

L'asse centrale della Pianura Padana è occupato dal principale fiume italiano, il Po, che si origina in Piemonte presso il Monviso e, dopo aver percorso 652 Km in direzione est, accogliendo le acque di numerosi affluenti alpini ed appenninici, sfocia nel Mar Adriatico. Dal punto di vista altimetrico la pianura padana mostra un gradiente tendenzialmente negativo procedendo da ovest verso est. Infatti, se nella parte lombardo-piemontese le quote si aggirano intorno a 150 m s.l.m., lungo la costa adriatica, e in particolar modo nella zona del delta del Po, i territori risultano essere al di sotto del livello del mare (Bosellini, 2005).

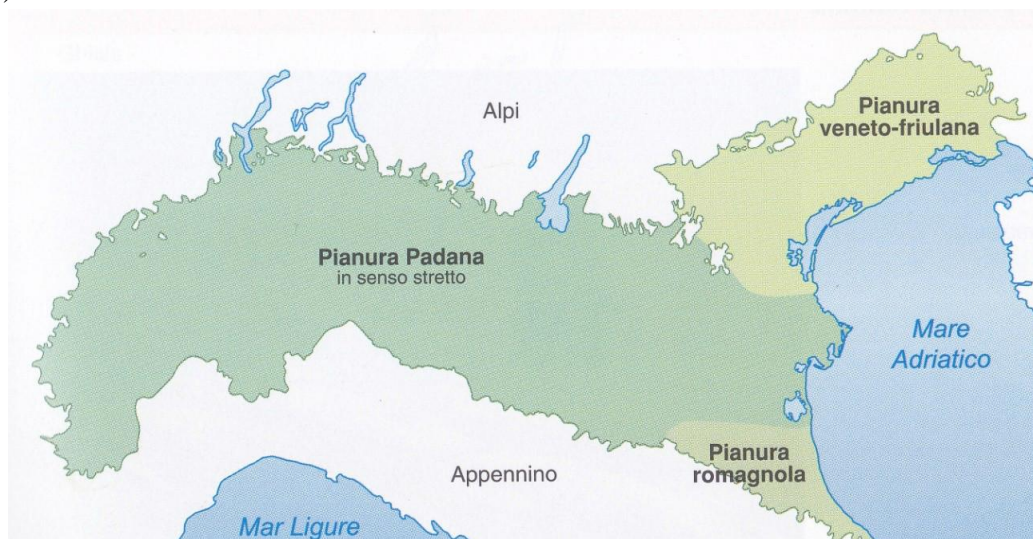
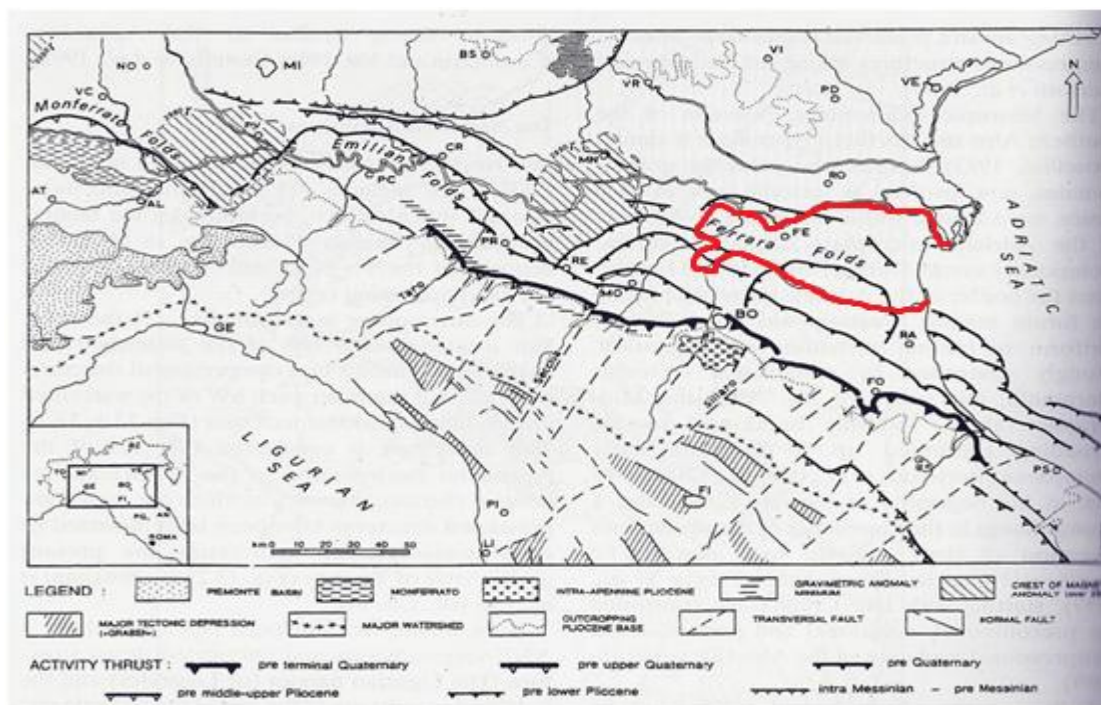


Figura 3.1: suddivisione idrografica della Pianura Padana (Bosellini, 2005).

Oltre al fiume Po, altri fiumi di origine appenninica contribuiscono in modo significativo alla definizione dell'assetto geologico della pianura ferrarese. Tra questi il più importante risulta essere il fiume Reno, attualmente incanalato, nella parte terminale, nell'alveo del Po di Primaro e passante immediatamente a sud dei confini sud-occidentali del comune di Ferrara (vedi Fig. 2.2). La Pianura Padana può essere considerata come l'espressione superficiale di un profondo bacino sedimentario, bordato a nord dalla catena montuosa delle Alpi e a sud dalla catena montuosa degli Appennini, la cui struttura riflette una complessa evoluzione deposizionale e tettonica. Come verrà meglio specificato in seguito, la formazione della pianura deve essere ricondotta alla sovrapposizione di due fattori, uno di tipo prettamente geologico, legato alla costruzione dei due orogeni e al loro smantellamento, e uno di tipo climatico, legato al susseguirsi delle glaciazioni e alle conseguenti variazioni eustatiche. In tal senso si può affermare che la pianura rappresenti la "risposta geologica" all'orogenesi (Bondesan, 2001).

Il costante smantellamento delle catene ha consentito, da un lato, che venisse colmato il golfo marino pliocenico che in quel periodo comprendeva l'area attualmente occupata

dalla Pianura Padana, e dall'altro, che si costruisse un potente bacino sedimentario dalla struttura molto complessa (Bondesan, 2001). La base di questo grande bacino coincide, nei settori meridionali della pianura, con l'elaborato sistema di sovrascorrimenti nord-vergenti e pieghe anticlinali la cui origine è legata al più recente avanzamento del fronte deformativo appenninico durante il Pliocene e l'Olocene. Come è stato dimostrato dalle indagini gravimetriche e sismiche condotte dall'Agip durante l'esplorazione petrolifera, il basamento roccioso su cui poggia la Pianura Padana è caratterizzato da una struttura tutt'altro che uniforme (Bosellini, 2005). I profili di sismica a riflessione mettono in risalto la presenza di riflettori diversamente inclinati la cui superficie varia di profondità con lo spazio: è quindi certo che le pieghe plioceniche formassero una serie di alti morfologici posti in corrispondenza delle cerniere delle anticlinali e di depressioni poste tra le strutture plicative.



**Figura 3.2: strutture tettoniche profonde della Pianura Padana (Castellarin et al., 1985).**

La stessa città di Ferrara è sorta al di sopra di uno dei maggiori rilievi strutturali pliocenici, la “Dorsale Ferrarese”: con questo termine ci si riferisce ad un esteso anticlinorio con asse maggiore in direzione WNW-ESE il cui tetto (Fig. 3.2), costituito dalle piattaforme carbonatiche mesozoiche sormontate da sedimenti cenozoici, raggiunge anche i -130 m dal piano campagna del settore nord-est del Comune di Ferrara. Alle spalle (a Sud) della Dorsale Ferrarese, le mappe gravimetriche e i profili sismici evidenziano la presenza di una depressione colma di sedimenti e di una seconda anticlinale passante al di sotto del confine sud-ovest della Provincia, probabilmente una delle propaggini più settentrionali delle “pieghe romagnole”.

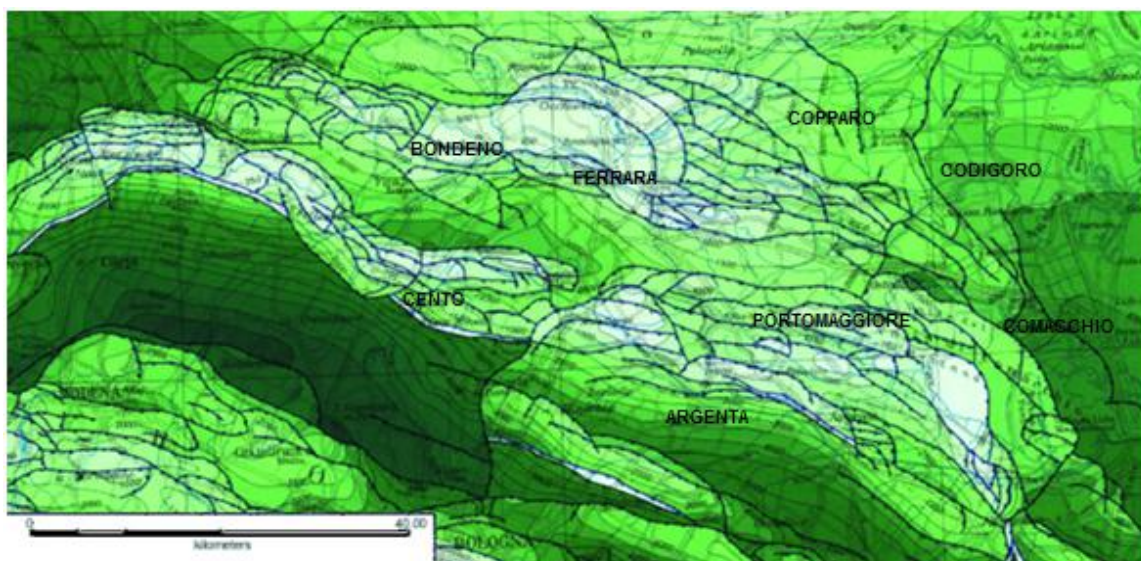
Per quanto riguarda il settore settentrionale della Pianura Padana vale un discorso analogo a quello affrontato per la porzione meridionale. Infatti anche alla base della pianura lombardo-veneta è stato rinvenuto un complesso sistema di sovrascorrimenti sud-vergenti e pieghe anticlinali legato alle strutture tettoniche delle Prealpi Lombarde, che coinvolge rocce carbonatiche mesozoiche e la relativa copertura cenozoica (Bosellini, 2005).

## 4. Inquadramento geologico e geomorfologico della pianura ferrarese

### 4.1 Inquadramento geologico-strutturale della pianura ferrarese

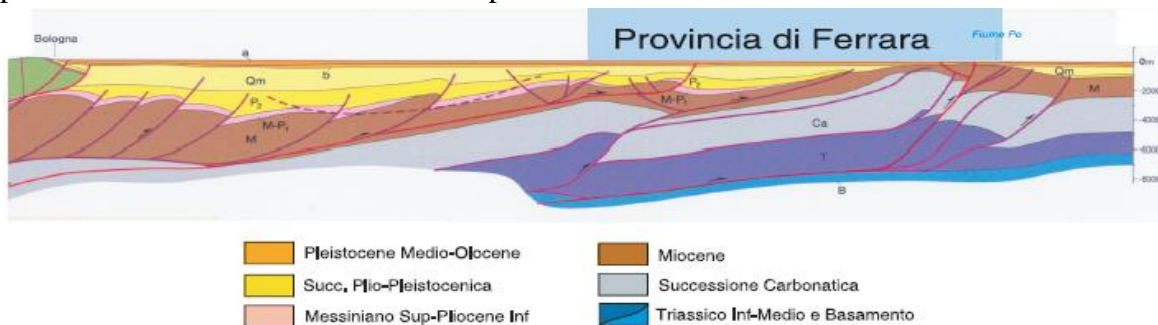
La totalità del territorio ferrarese è pianeggiante e ciò nasconde una certa complessità strutturale della pianura ferrarese profonda, dominata dalle dinamiche tettoniche riferite al sistema della “Dorsale Ferrarese” (vedi Cap.3).

Le caratteristiche strutturali profonde sono molto importanti poiché hanno influenzato pesantemente le dinamiche dell’accumulo dei sedimenti, facendo sì che si abbiano gli spessori maggiori proprio in corrispondenza delle depressioni e gli accumuli minori in corrispondenza degli alti strutturali costituiti dalle dorsali, come ben evidenziato in Fig. 4.1.1, dove le tonalità più scure di verde evidenziano uno maggiore spessore di sedimenti (anche di diversi km), proprio in corrispondenza delle depressioni comprese tra gli alti strutturali del sistema della Dorsale Ferrarese, e dove invece i colori sfumanti verso il bianco, indicano una notevole diminuzione di spessore.



*Figura 4.1.1: stralcio del modello strutturale d'Italia, riguardante la pianura ferrarese (Bigi et al., 1992).*

In Fig. 4.1.2 è invece riportata una sezione interpretativa del sottosuolo profondo della pianura ferrarese, dove si può notare una progressiva diminuzione dello spessore di sedimenti, procedendo da Bologna verso Ferrara, in corrispondenza di una minor profondità delle strutture tettoniche sopra descritte.



*Figura 4.1.2: sezione tratta da “Carta Geologico-Strutturale dell’Appennino Emiliano Romagnolo” (Pieri et al., 1981).*

Da quanto detto finora, appare chiaro come il quadro geologico complessivo della pianura ferrarese, sia fortemente influenzato dalle dinamiche tettoniche e strutturali sepolte; tuttavia non sono solo esse a caratterizzare la geologia di questo territorio, che è altrettanto fortemente legato alla natura e alla storia dei sedimenti depositati, che influiscono notevolmente sulle caratteristiche degli acquiferi coinvolti nella tesi di studio.

Di seguito sarà quindi descritta la successione stratigrafica della pianura ferrarese, di basilare importanza nella costituzione della struttura idrogeologica che verrà più dettagliatamente descritta nel capitolo 5.

#### 4.2 Inquadramento geologico-stratigrafico della pianura ferrarese

La complessa storia geologica della Pianura Padana, affiancata all'azione della rete idrografica, di trasporto e sedimentazione dei materiali provenienti dall'erosione delle terre emerse, hanno portato ad avere spessori di sedimenti che vanno da circa 200 m in corrispondenza dell'alto strutturale della Dorsale Ferrarese, a oltre 3000 m nella zona corrispondente al litorale attuale. Data l'entità degli spessori in gioco e l'impossibilità (per ovvi motivi fisico-logistici) di effettuare un rilevamento diretto, negli anni si è ricostruita la stratigrafia in oggetto, tramite lo studio di profili sismici e soprattutto tramite i sondaggi esplorativi effettuati negli ultimi 50-60 anni da AGIP per la ricerca di idrocarburi.

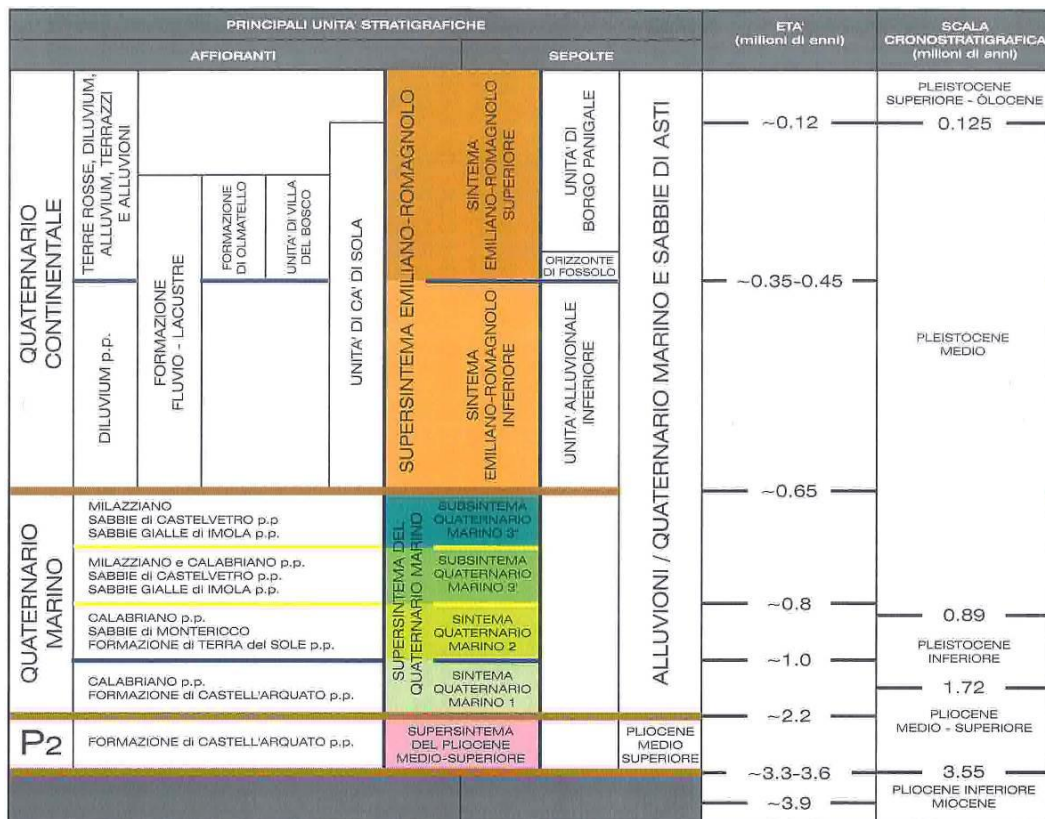
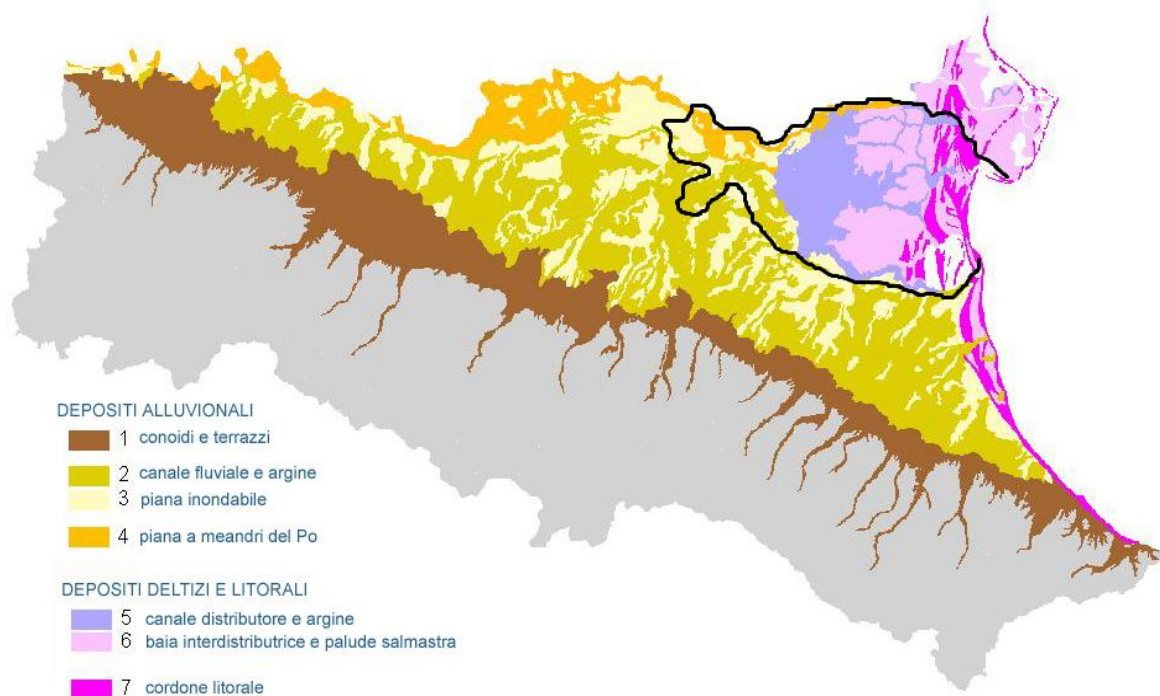


Figura 4.2.1: schema delle successioni stratigrafiche dell'Unità Superiore, della Pianura Emiliano-Romagnola (da RER, 1998).

**Successione sedimentaria superficiale:** per l'inquadramento geologico ci riferiamo alla successione sedimentaria superficiale, che ha maggiore rilevanza per lo studio di tesi (età olocenica, meno di 10.000 anni). Tale successione deriva dalla complessa relazione fra il fiume Po a nord, i fiumi appenninici a sud ed il Mare Adriatico ad est. Anche il clima e le variazioni del livello del mare hanno avuto un ruolo determinante nella costruzione della pianura ferrarese. L'alternanza di climi caldi e freddi, di stagioni piovose e aride, di innalzamenti ed abbassamenti del livello marino, che hanno caratterizzato tutto il periodo Quaternario, hanno condizionato la quantità di sedimento trasportato dai fiumi, lo sviluppo dei loro delta e delle coste. Per la classificazione stratigrafica dei depositi quaternari di pianura, a fini cartografici, la Regione Emilia-Romagna ha adottato il criterio di classificazione delle litologie e degli ambienti deposizionali suddivisi in: depositi alluvionali, depositi deltizi e litorali, depositi marini.

Questo consente di caratterizzare i sedimenti di pianura sia sulla base della loro composizione litologica, sia in funzione dell'ambiente in cui si sono depositati. Si possono così distinguere fra loro litologie in prima approssimazione simili, ma con geometrie e relazioni laterali diverse, in virtù di una sostanziale differenza del contesto sedimentario in cui si sono originate. La Fig. 4.2.2 rappresenta la pianura Emiliano-Romagnola, suddivisa secondo quanto riportato sopra, con in evidenza (nel contorno nero) la provincia ferrarese.



*Figura 4.2.2: estratto della carta geologica di pianura alla scala 1:250000 (RER, 1999).*

Dalla Fig. 4.2.2 si può notare come la pianura ferrarese si possa suddividere in 3 settori:

- **settore occidentale:** dominato interamente da depositi di origine alluvionale, sia di canale fluviale e argine, sia di piana inondabile (toni di colore verdi e arancio, questi ultimi lungo il Po, in Fig. 4.2.2). Litologicamente si tratta prevalentemente di sabbie, medie e grossolane in corrispondenza di alvei o paleoalvei riconducibili al fiume Po, caratterizzati da geometrie nastriformi che si riscontrano lungo le zone limitrofe al fiume procedendo verso est. Sabbie più fini invece sono caratteristiche delle zone dominate dalle dinamiche del fiume Reno. In genere, sia per il Po che per il Reno, si verifica una diminuzione della granulometria con l'allontanamento dagli alvei o paleoalvei, arrivando ad avere limi sabbiosi in corrispondenza di argini distali. Nelle zone di piana inondabile, caratterizzate da ambienti a minore energia, sono invece presenti sedimenti fini, in prevalenza argille.
- **settore centrale:** è invece caratterizzato da depositi di canale distributore e di argine, si tratta in prevalenza di sabbie da medie a fini, in strati di spessore decimetrico, passanti lateralmente ed intercalate a sabbie fini e finissime limose, localmente si tratta di sabbie grossolane in corpi lenticolari e nastriformi (toni di colore viola scuro in Fig.4.2.2). Sono comuni depositi in genere lentiformi e di varia estensione areale, sempre di piana deltizia, ma tipici di ambienti di palude, costituiti da limi e limi argillosi intercalati in strati decimetrici, localmente caratterizzati da livelli organici parzialmente decomposti. Procedendo da ovest verso est si può notare come i depositi sabbiosi si riducano considerevolmente, limitandosi alle aree coincidenti con le tracce dei paleoalvei, mentre si diffondono i depositi di baia interdistributrice, caratterizzati da argille limose, limi e sabbie finissime in strati decimetrici intercalati a livelli torbosi e/o a sostanza organica parzialmente decomposta (toni di colore rosa in Fig. 4.2.2).
- **Settore orientale** sono presenti depositi di fronte deltizia e litorali (porpora in Fig.4.2.2), caratterizzati da cordoni litorali e dune eoliche, composti per lo più da sabbie medie e fini con intercalati livelli decimetrici di gusci di molluschi e, subordinatamente, livelli di limi sabbiosi e sostanza organica parzialmente decomposta. Tali terreni si alternano a depositi di palude salmastra composti da limi, sabbie e sabbie fini.

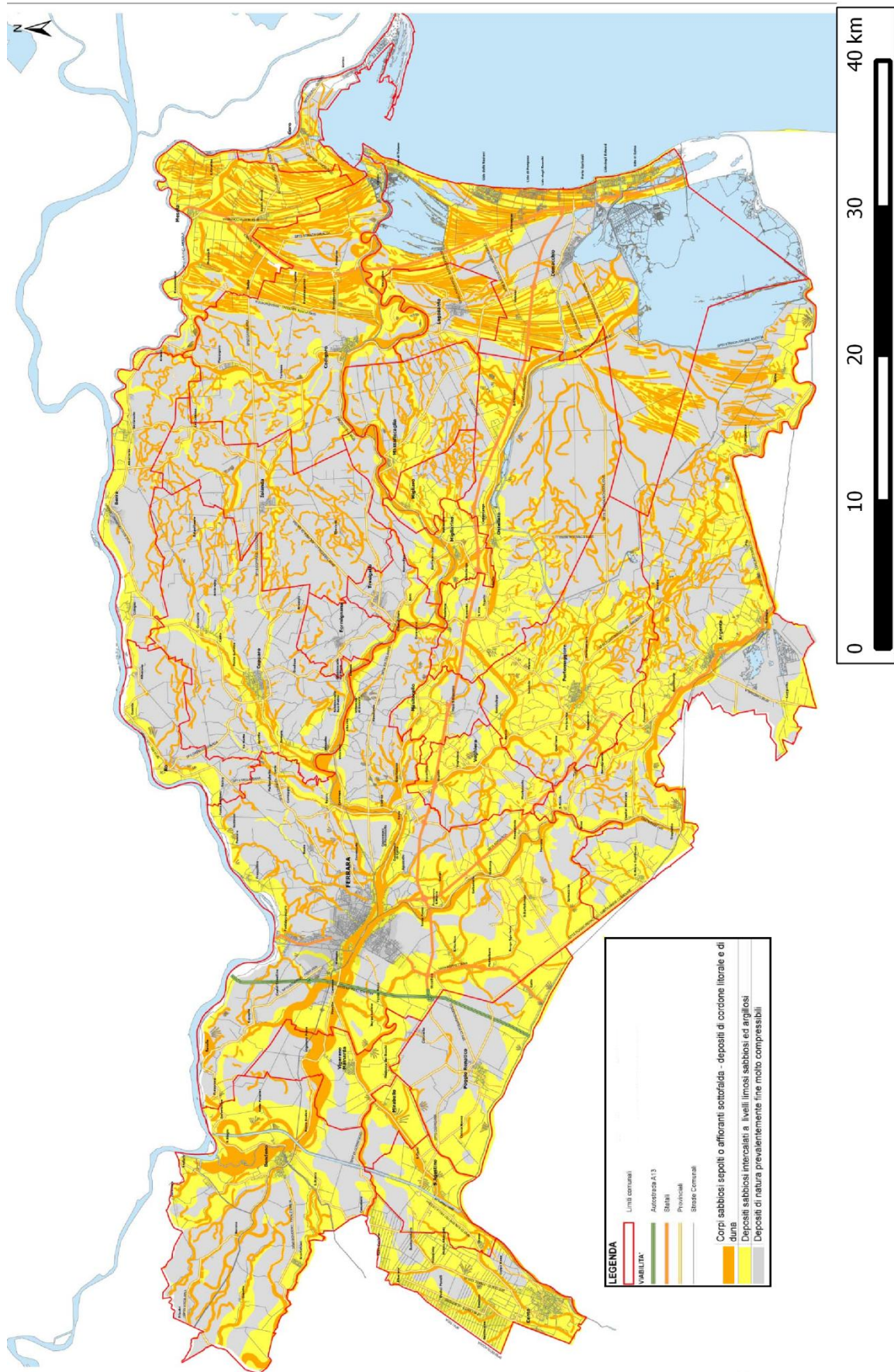


Figura 4.2.3: carta della geologia di superficie della Provincia di Ferrara (Provincia di Ferrara, 2014).

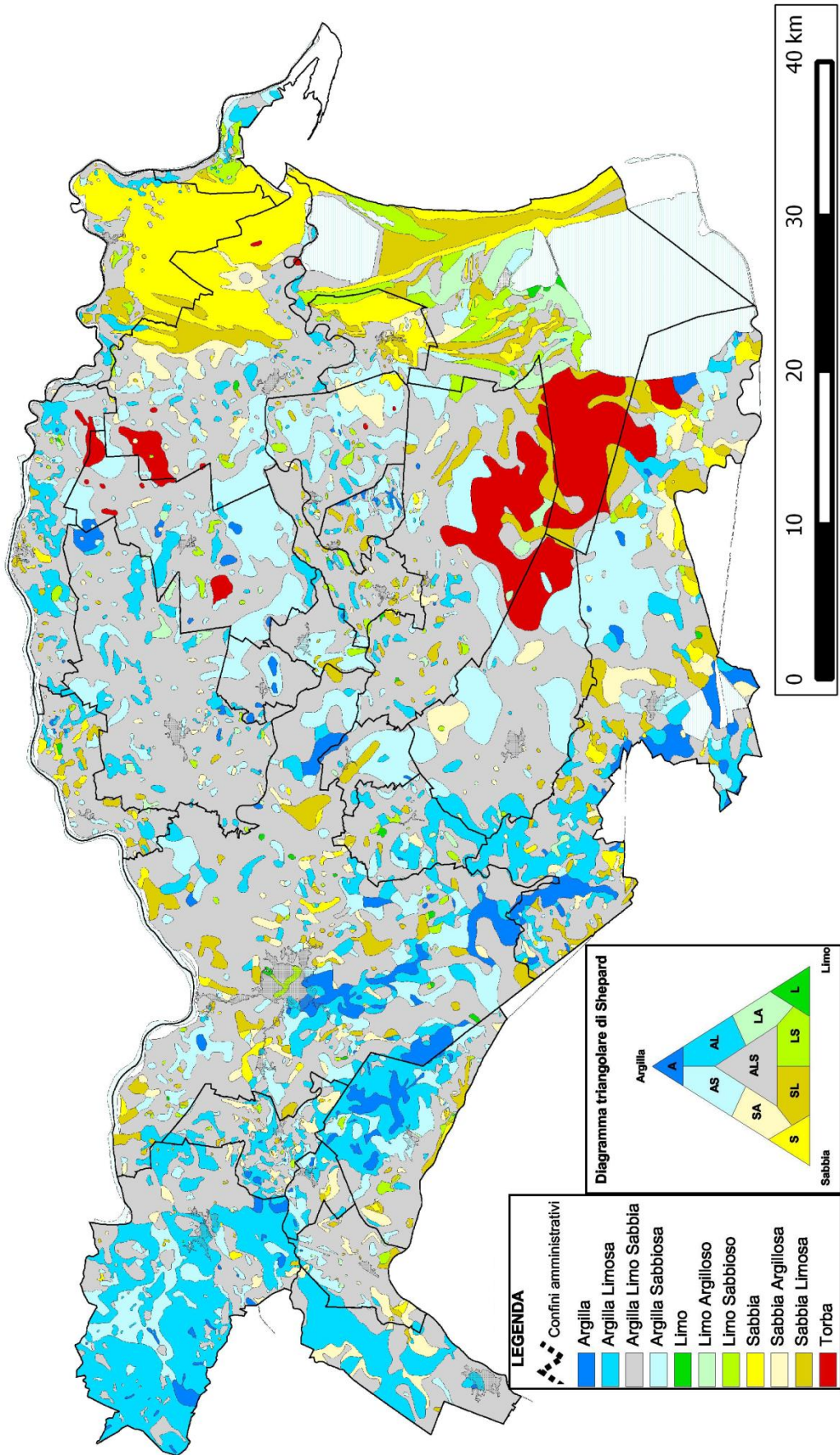


Figura 4.2.4: carta delle litologie superficiali della Provincia di Ferrara (Provincia di Ferrara, 2014).



### **4.3 Inquadramento geomorfologico della pianura ferrarese**

L'assetto geomorfologico del territorio è strettamente connesso al modello genetico della sua formazione. In pianura le caratteristiche morfologiche principali sono senza dubbio legate all'evoluzione del sistema idrografico, che a sua volta viene condizionato dai caratteri climatici e dalle strutture geologiche del sottosuolo.

La dinamica morfologica della pianura ferrarese è frutto di numerosi, ed alternati, episodi di sommersione ed emersione, provocati dalle oscillazioni eustatiche, connesse alle glaciazioni. Ad ogni glaciazione, infatti, il livello del mare si abbassa (regressione) ed emergono vaste pianure costiere, sommerse poi nuovamente durante le fasi interglaciali, quando il livello del mare si rialza (trasgressione) le grandi quantità di sedimenti trasportati dai fiumi colmano le fasce marine litoranee, determinando un progressivo avanzamento della linea di costa (Ferrari, 1996).

L'evoluzione della rete idrografica padana (e ferrarese) è ovviamente collegata alle suddette variazioni climatiche succedutesi nel tempo, in quanto dal clima dipendono i processi geomorfologici di erosione, trasporto e sedimentazione dei fiumi.

L'ultima glaciazione (Würmiana) ha praticamente cancellato tutte le tracce morfologiche o idrografiche preesistenti, rimodellando completamente la superficie della pianura. Possiamo dunque porre come data di nascita della configurazione attuale della Pianura Padana l'ultimo periodo postglaciale (circa 10000 anni), durante il quale i corsi d'acqua, originati dallo scioglimento dei ghiacciai, sono scesi verso valle con forte capacità erosiva e hanno sedimentato imponenti quantità di materiali.

E' pertanto corretto affermare che, l'attuale morfologia superficiale della pianura rivela con estrema chiarezza, la storia idraulica più recente mentre, solo scendendo in profondità, si possono riconoscere le strutture geomorfologiche di età diverse dalla nostra, che un tempo affioravano, e che poi sono state ribassate dalla subsidenza e ricoperte da spesse coltri di sedimenti, legati alle mutate caratteristiche degli ambienti deposizionali (funzione di dinamiche tettoniche intense, di mutamenti climatici e di spostamento dei corsi dei fiumi).

Da un punto di vista strettamente topografico, le superficie della pianura ferrarese, presenta minime differenze di quota tra le zone più elevate e quelle più basse, si va da massimi altimetrici intorno ai 23/24 m s.l.m., presenti nella porzione sud-occidentale della Provincia, a valori minimi di -2/-4 m s.l.m., presenti nella porzione centro-orientale del territorio.

Nel complesso quindi, la superficie topografica segue un lento decrescere altimetrico, a partire da ovest verso est, toccando un minimo nella parte centro orientale, per poi salire leggermente fino a raggiungere altitudine di 0/1 m s.l.m. in prossimità della linea di costa, come visibile nella carta riportata in Fig. 4.3.2.

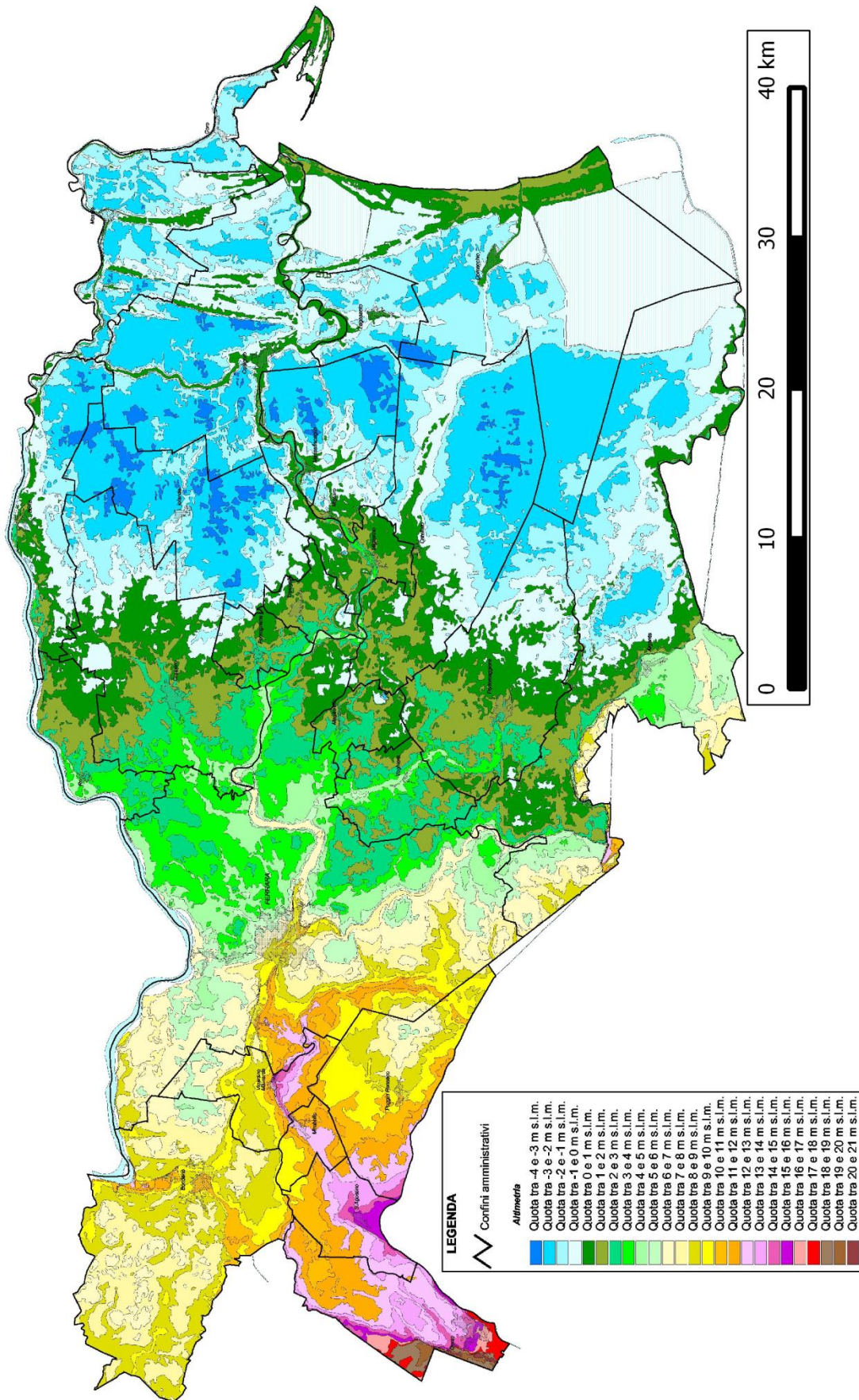


Figura 4.3.2: carta delle altimetrie della Provincia di Ferrara (Provincia di Ferrara, 2014).

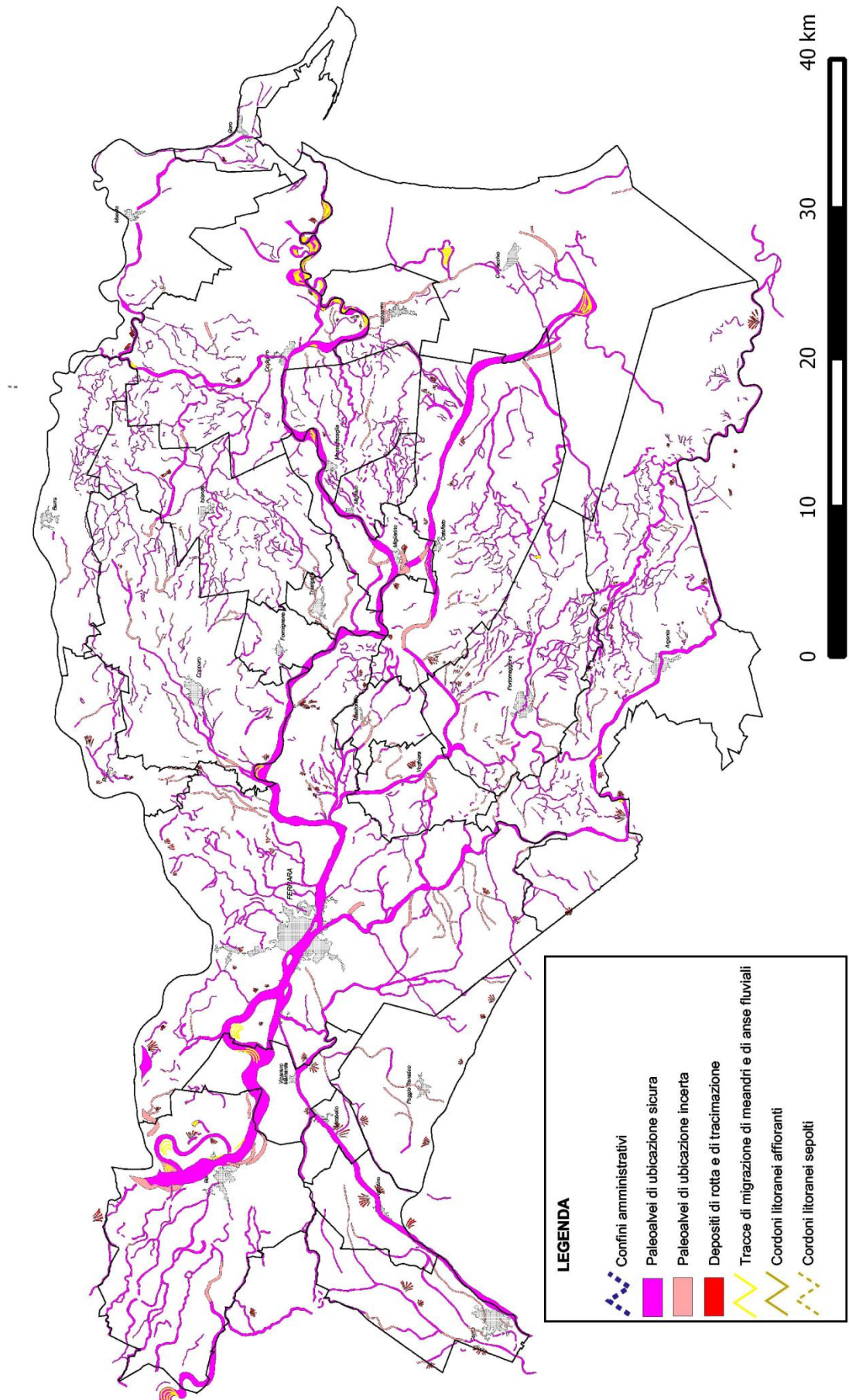


Figura 4.3.3: carta geomorfologica della Provincia di Ferrara (Provincia di Ferrara, 2014).

## 5. Inquadramento idrogeologico della pianura ferrarese

### 5.1 Idrogeologia generale dell'Emilia Romagna

Le conoscenze attuali sull'idrogeologia dell'Emilia Romagna, e più in particolare della pianura ferrarese, derivano in gran parte da studi svolti dal Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli della Regione Emilia-Romagna, inizialmente assieme ad ENI-AGIP (RER-ENI AGIP, 1998; Molinari et al., 2007; Amorosi, 2008).

Il primo studio, edito nel 1998, riguarda gli acquiferi dell'intera regione e permette quindi di avere un quadro della situazione generale in cui s'inserisce la pianura ferrarese; lo studio di Molinari et al. si focalizza sulla provincia di Ferrara, e fornisce quindi informazioni dettagliate sull'area oggetto del presente lavoro.

Gli studi della RER hanno permesso di riconoscere, sulla verticale, tre gruppi acquiferi (denominati dall'alto al basso A, B e C), separati fra loro tramite l'interposizione di acquitardi di estensione regionale. Ciascun gruppo acquifero, a sua volta, è stato suddiviso in tredici unità idrostratigrafiche gerarchicamente inferiori, denominate complessi acquiferi, secondo un modello di suddivisione gerarchico basato sul volume complessivo di acquiferi utili in ciascuna unità e su spessore, continuità ed estensione areale del livello acquitardo che si interpone fra le unità acquifere.

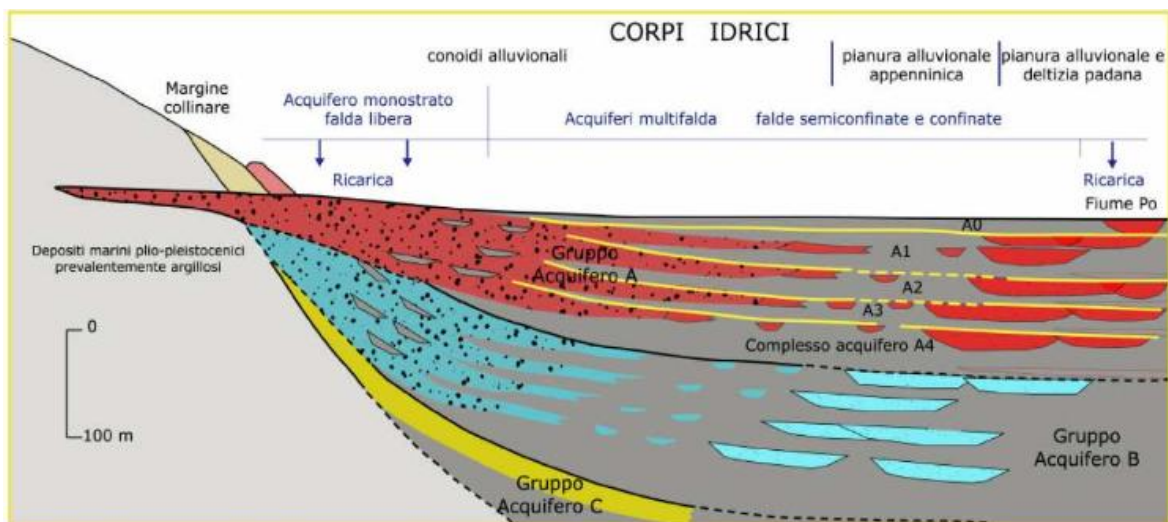
UNITÀ IDROSTRATIGRAFICHE				ETÀ (milioni di anni)	SCALA CRONO- STRATIGRAFICA (milioni di anni)
GRUPPO ACQUIFERO	COMPLESSO ACQUIFERO	SISTEMA ACQUIFERO	SISTEMA ACQUITARDO		
A	A1			- 0.12	PLEISTOCENE SUPERIORE 0.125
	A2				
	A3				
	A4				
B	B1			- 0.35-0.45	PLEISTOCENE MEDIO
	B2				
	B3				
	B4				
C	C1			- 0.65	PLEISTOCENE INFERIORE 0.89
	C2				
	C3				
	C4				
	C5				
ACQUITARDO BASALE				- 3.9	PLIOCENE MEDIO-SUPERIORE 3.55 PLIOCENE INF. MIOCENE

Figura 5.1.1: schema idrostratigrafico della Regione Emilia Romagna (RER - ENI AGIP, 1998).

Da un punto di vista genetico, gli acquiferi individuati sono essenzialmente di due tipi: a sud vi sono le ghiaie che i fiumi appenninici hanno depositato appena usciti dalle valli (allo sbocco in pianura) e che formano dei grossi corpi ghiaiosi sovrapposti gli uni agli altri per alcune centinaia di metri di spessore (conoidi); a nord vi sono le sabbie che il Po ha sedimentato lungo il suo percorso e nel suo apparato deltizio (pianura alluvionale).

Gli acquiferi costituiti dalle ghiaie appenniniche si congiungono lateralmente a quelli formati dalle sabbie padane tra Piacenza e Parma, mentre a partire dal reggiano sino al mare vi è un ampio e spesso corpo di depositi della pianura alluvionale appenninica, formati da sabbie alternati a limi ed argille, che si interpongono tra essi.

La distinzione dei sistemi padani rispetto a quelli appenninici si basa sul fatto che i corpi sabbiosi di origine padana sono molto più abbondanti e più spessi di quelli appenninici ed hanno una maggiore continuità laterale, a scala delle decine di chilometri. L'area della pianura ferrarese è interessata sia da acquiferi della pianura alluvionale appenninica (nella parte più meridionale del territorio), che da acquiferi appartenenti al complesso idrogeologico della pianura alluvionale e deltizia padana (che interessano la maggior parte della pianura ferrarese), costituiti quasi esclusivamente da sabbie grossolane e medie.



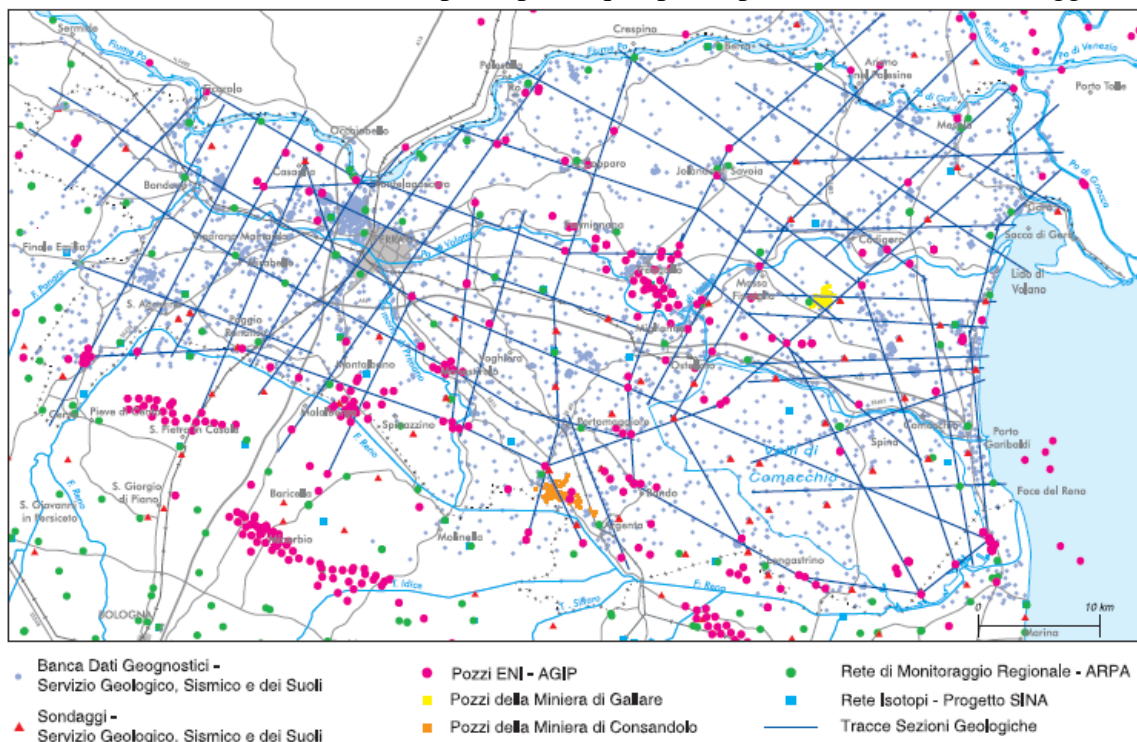
**Figura 5.1.2: rappresentazione schematica della struttura idrostratigrafica del sottosuolo della pianura emiliano-romagnola (RER – ENI AGIP, 1998).**

## 5.2 Idrogeologia della pianura ferrarese

Tra i Gruppi Acquiferi rilevati e cartografati a livello regionale, quello di maggiore interesse per la zona ferrarese è sicuramente il primo acquifero confinato (A) che è attualmente sfruttato in modo intensivo per diversi usi (acquedottistico civile, industriale, irriguo). Al contrario il Gruppo B è sfruttato solo localmente mentre il Gruppo C è raramente sfruttato.

Lo studio eseguito da Molinari et al. (2007) ha contribuito alla definizione dei limiti fisici dei serbatoi acquiferi, delle barriere di permeabilità associate e dell'interfaccia tra l'acqua dolce e l'acqua salmastra, utilizzando i seguenti dati:

- Sismica a riflessione per esplorazione di idrocarburi;
- Stratigrafie di pozzi AGIP;
- BDGR (Banca Dati Geognostici Regionale) del Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli (SGSS), contenente: pozzi per acqua, prove penetrometriche e sondaggi;



**Figura 5.2.1:** ubicazione della rete di sezioni geologiche e della Banca Dati Geognostici del Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli (Molinari et al., 2007).

All'interno del Gruppo Acquifero A sono state individuate 5 Unità Idrostratigrafiche principali denominate Complessi Acquiferi: rispettivamente dall'alto verso il basso Complesso Acquifero A0 (l'acquifero superficiale, localmente freatico), A1, A2, A3 e A4. Visto il buon dettaglio stratigrafico raggiunto, è stato possibile suddividere i Complessi Acquiferi A1 e A2 rispettivamente in A1-I/A1-II e A2-I/A2-II che rappresentano delle Unità Idrostratigrafiche alla scala locale (provincia di Ferrara). In particolare i Complessi Acquiferi A1-II e A2-II hanno un'estensione ed uno spessore dei depositi poroso-permeabili (sabbie) molto inferiore rispetto ai Complessi Acquiferi A1-I e A2-I. Dall'interpretazione e correlazione delle sezioni geologiche ed idrostratigrafiche è stato possibile produrre le mappe delle isopache (spessore cumulativo dei singoli sistemi acquiferi) e delle isobate (quota del tetto di ogni complesso acquifero).

In generale l'andamento delle isopache e delle isobate è dettato sia dalla morfologia del sistema deposizionale fluvio-deltizio padano, che dalla presenza degli archi strutturali sepolti (vedi Par. 4.1); in particolare questi ultimi condizionano maggiormente i Complessi Acquiferi più antichi, A4 e A3.

Come anticipato nell'introduzione (vedi Cap. 1) la ricerca sull'inquinamento da idrocarburi clorurati, ha riguardato l'acquifero superficiale (A0) e il primo acquifero confinato (A1). Pertanto di seguito verranno quindi descritti solo i due acquiferi menzionati.

**Complesso Acquifero A0:** si tratta di un acquifero, da libero (freatico) a semiconfinato, superficiale e costituito prevalentemente da corpi sabbiosi nastriformi o lentiformi, sia di origine padana che appenninica.

I corpi sabbiosi spesso si incassano all'interno di argille e limi di piana alluvionale, piana deltizia o di palude/laguna che formano l'acquitardo più superficiale, che può situarsi al letto ma anche talvolta al tetto del sistema acquifero A0. Solo raramente si hanno dei depositi sabbiosi a guisa di vero e proprio paleo-canale, per lo più di origine padana, che sono in grado, visto il loro spessore, di amalgamarsi con il sistema acquifero sottostante A1-I. Questi corpi interessano in particolar modo il settore nord occidentale della provincia (Bondenese), dove è stato rinvenuto un paleocanale che raggiunge spessori di 15-18 m, una larghezza di 2-3 km e si sviluppa da Stellata a Bondeno per poi proseguire fino a Ferrara (paleo-alveo del Po di Ferrara).

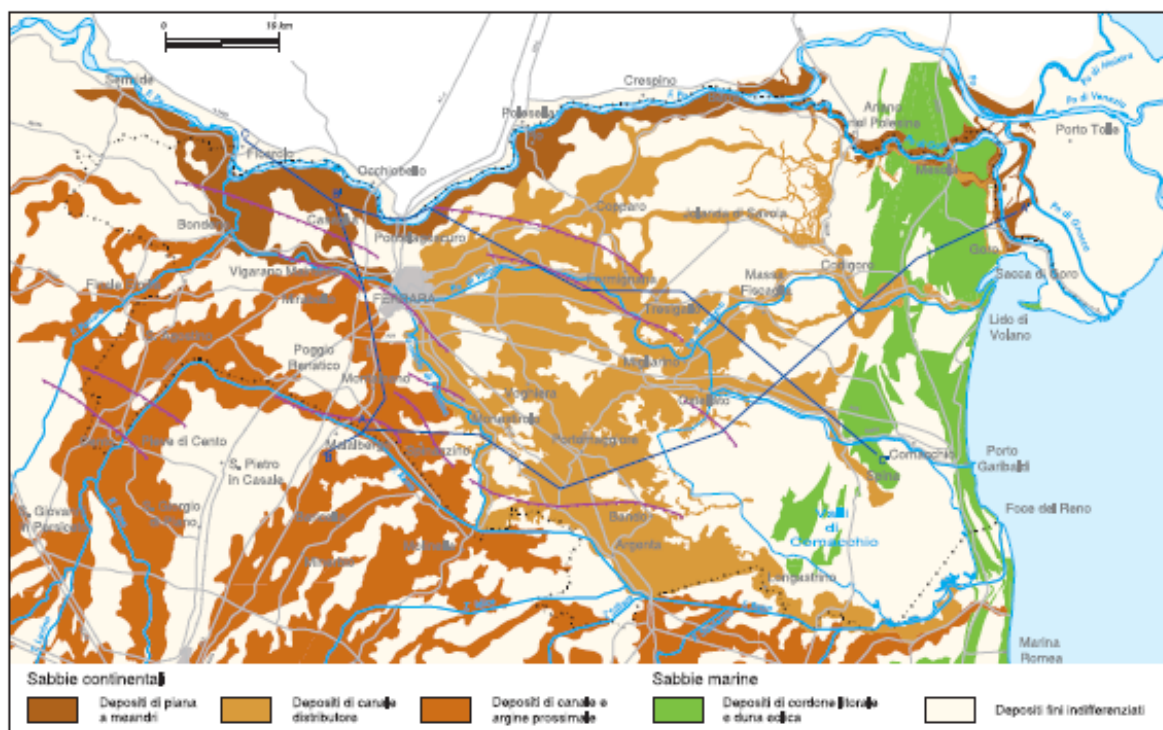


Figura 5.2.2: carta geologica riferita al Complesso Acquifero A0 (Molinari et al., 2007).

**Complesso Acquifero A1-I:** nel settore orientale della provincia di Ferrara, il tetto si trova a profondità massime di circa -50/-60 m s.l.m. con spessori che raggiungono i 40-50 m per poi risalire a -5/-10 m s.l.m. nel settore occidentale, con spessori di 15-20 m.

Qui, esso continua verso sud, amalgamandosi con le sabbie appenniniche attribuibili ai depositi di riempimento dei canali fluviali del Reno e si chiude poi passando a depositi limoso-argillosi di piana alluvionale nella zona del comune di Cento .

Per quanto riguarda le aree di ricarica del sistema acquifero A1-I, possiamo dire che esse corrispondono ad ampi settori di conoide e di depositi di terrazzo sia di origine appenninica che alpina.

Questi settori, vista la loro distanza, vengono considerati come zone di ricarica distale. Una ulteriore fonte di ricarica laterale molto importante di A1-I sono l'alveo attuale del fiume Po e le zone adiacenti di piana a meandri; infatti in ampi tratti del suo corso l'alveo incide direttamente le sabbie di A1-I oppure incide i depositi sabbiosi (paleocanali) appartenenti ad A0 che a loro volta si amalgamano con il serbatoio acquifero sottostante (A1-I) alimentandolo.



## 6. Strumenti, metodi di indagine e normative di riferimento

In questo capitolo verranno descritti gli idrocarburi clorurati, inquinanti oggetto di questa tesi, le loro caratteristiche chimico fisiche e di interazione con il sistema acquifero. Saranno anche definiti i criteri di acquisizione ed elaborazione dati adottati per la tesi.

### 6.1 Gli idrocarburi clorurati

Gli idrocarburi clorurati (detti anche solventi clorurati o organo-clorurati), sono composti di sintesi derivanti da idrocarburi, con l'aggiunta di un alogeno quale il cloro (Cl). Tali sostanze sono quindi costituite da atomi di carbonio, idrogeno e cloro. Gli idrocarburi alifatici (a catena aperta) di partenza si suddividono in due categorie principali: gli alcani e gli alcheni. I primi, la cui formula di struttura generica è  $C_nH_{2n+2}$ , sono caratterizzati dalla presenza di legami covalenti semplici (saturi) fra atomi di carbonio, mentre i secondi, la cui formula di struttura generica è  $C_nH_{2n}$ , sono caratterizzati dalla presenza di doppi legami (insaturi). Del gruppo degli alcani clorurati, parleremo soprattutto di:

- Metani clorurati, derivati dal metano ( $CH_4$ );
- Etani clorurati, derivati dall'etano ( $C_2H_6$ );
- Propani clorurati, derivati dal propano ( $C_3H_8$ ).

Mentre per gli alcheni clorurati parleremo soprattutto degli etileni clorurati, derivati da etilene ( $C_2H_4$ ). Le sigle adottate nella nomenclature sono basate sui termini inglesi dei composti.

La sostituzione di uno o più atomi di idrogeno con atomi di cloro determina la formazione, rispettivamente, degli alcani clorurati e degli alcheni clorurati. La stragrande maggioranza dei solventi clorurati appartengono ad una di queste 2 famiglie. Nella maggior parte dei casi, si tratta di sostanze dotate di un ottimo potere solvente, propellente e refrigerante.

NOME	SIGLA	ORIGINE	UTILIZZO
<b>ETILENI CLORURATI</b>			
<b>Tetracloroetilene</b>	PCE	Sintesi chimica	Solvente
<b>Tricloroetilene</b>	TCE	Sintesi chimica, degradazione PCE	Solvente
<b>1,2 Dicloroetilene (Cis e Trans)</b>	1,2 DCE (Cis e Trans)	Sintesi chimica, degradazione PCE e TCE	Solvente
<b>1,1 Dicloroetilene</b>	1,1 DCE	Sintesi chimica, degradazione PCE e TCE	
<b>Cloruro di vinile</b>	VC	Sintesi chimica, degradazione CAHs più complessi	Produzione PVC
<b>ETANI CLORURATI</b>			
<b>1,1,2,2 Tetracloroetano</b>	1,1,2,2 PCA	Sintesi chimica	Solvente
<b>1,1,2 Tricloroetano</b>	1,1,2 TCA	Sintesi chimica	Solvente
<b>1,2 Dicloroetano</b>	1,2 DCA	Sintesi chimica, degradazione 1,1,2 TCA	Solvente
<b>1,1 Dicloroetano</b>	1,1 DCA	Degradazione 1,2 TCA	
<b>Cloroetano</b>	CA	Degradazione di 1,1,2 TCA e 1,2 DCA	Refrigerante
<b>METANI CLORURATI</b>			
<b>Tetraclorometano</b>	CT	Sintesi chimica	Solvente, estintori del fuoco
<b>Triclorometano</b>	CF	Sintesi chimica, degradazione CT	Solvente, anestetico (cloroformio)
<b>Diclorometano</b>	DCM	Degradazione CT	Solvente
<b>Clorometano</b>	CM	Sintesi chimica, degradazione CT	Refrigerante
<b>PROPANI CLORURATI</b>			
<b>1,2 Dicloropropano</b>	1,2 DCP	Sintesi chimica	Solvente, smacchiatore, solvente per processi industriali, prodotti fitosanitari, produzione PCE

*Tabella 6.1.1: idrocarburi clorurati trattati nella tesi.*

## 6.2 Principali caratteristiche chimico-fisiche degli idrocarburi clorurati

Di seguito sono riportate le principali caratteristiche chimico-fisiche dei solventi clorurati, caratteristiche influenti sul comportamento che hanno tali sostanze in contesto idrogeologico:

- Tutti i composti sono liquidi e più densi dell'acqua, ad eccezione di cloruro di vinile, cloroetano e clorometano che sono gassosi (il cloruro di vinile è leggermente più leggero dell'acqua);
- Non hanno solubilità particolarmente elevate in assoluto, tuttavia essendo nell'ordine dei g/l, risultano assai importanti per le problematiche legate alla contaminazione, poiché i limiti di legge prevedono concentrazioni soglia nell'ordine dei µg/l;
- Sono a bassa viscosità, inferiore a quella dell'acqua, e ciò ne facilita il movimento nel mezzo poroso;

- Complessivamente hanno una certa tendenza a volatilizzare, ovvero a passare a condizioni gassose, caratteristica che estende le problematiche di contaminazione anche alla zona insatura, ed amplifica le possibilità di incidenza di tali sostanze in problematiche sanitarie in aree a frequentazione indoor;
- Tendono ad avere una particolare affinità per la sostanza organica, espressa da un elevato rapporto ottanolo/acqua. Il rapporto ottanolo/acqua ( $K_{ow}$ ) è importante perché indica la tendenza di un prodotto chimico a ripartirsi nella fase organica o nella fase acquosa. Valori di  $K_{ow}$  bassi evidenziano che la solubilità in acqua è alta, che è basso il coefficiente di adsorbimento e basso il fattore di bioconcentrazione nella vita in acqua.

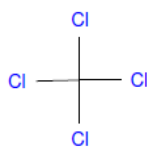
COMPOSTO E FORMULA MOLECOLARE	DENSITÀ [g/cm <sup>3</sup> ]	SOLUBILITÀ IN ACQUA A 20°C [mg/l]	PRESSIONE DI VAPORE A 20°C [mmHg]	COSTANTE DI HENRY (ad.)	Koc/Kd [ml/g]	log Kow (ad.)
<b>ETILENI CLORURATI</b>						
PCE (C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> )	1.62	200	19	0.754	155	2.67E+00
TCE (C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub> )	1.46	1100	74.3	0.422	94.3	2.05E+00
<i>Cis</i> 1,2 DCE (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	1.28	3500	203	0.167	35.5	1.88E+00
<i>Trans</i> 1,2 DCE (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	1.28	6300	330	0.385	38	2.07E+00
1,1 DCE (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	1.21	2250	604	1.07	58.9	2.13E+00
VC (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl)	gas	2760	2670	1.11	18.6	1.50E+00
<b>ETANI CLORURATI</b>						
1,1,1,2 PCA (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> )	1.59	2970	5.95	0.0141	79	2.39E+00
1,1,2 TCA (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> )	1.44	4420	24.2	0.705	50.1	4.81E+00
1,2 DCA (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> )	1.26	8520	79.1	0.0401	17.4	1.47E+00
1,1 DCA (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> )	1.18	5060	227	0.230	53.4	1.79E+00
CA (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl)	gas	5700	1064	0.0085		1.52E+00
<b>METANI CLORURATI</b>						
CT (CCl <sub>4</sub> )	1.59	800	90	0.0304	152	2.64E+00
CF (CHCl <sub>3</sub> )	1.48	7920	151	0.150	295	1.92E+00
DCM (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	1.32	13000	438	0.0898	10	1.25E+00
CM (CH <sub>3</sub> Cl)	gas	5300	474	0.395	4.29	9.10E-01
<b>PROPANI CLORURATI</b>						
1,2 DCP (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> )	1.16	2800	49.7	0.115	43.7	1.97E+00

*Tabella 6.2.1: principali caratteristiche chimico-fisiche (Banca Dati ISS-ISPEL, 2009).*

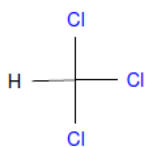
Di seguito vengono riportate, in ordine crescente di complessità, le strutture molecolari degli idrocarburi clorurati trattati, con in evidenza gli atomi di cloro.

## METANI CLORURATI

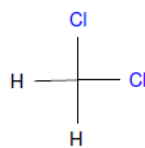
Tetraclorometano



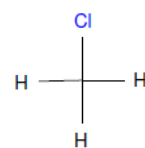
Triclorometano



Diclorometano

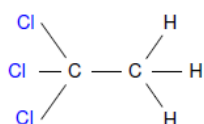


Clorometano

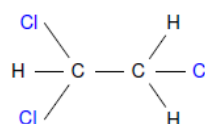


## ETANI CLORURATI

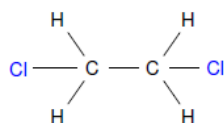
Tetracloroetano



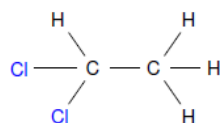
Tricloroetano



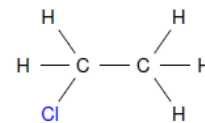
1,2 Dicloroetano



1,1 Dicloroetano

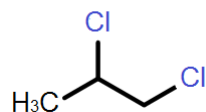


Cloroetano



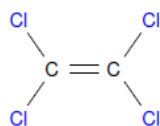
## PROPANI CLORURATI

1,2 Dicloropropano

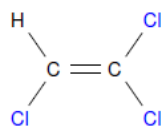


## ETILENI CLORURATI

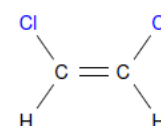
Tetracloroetilene



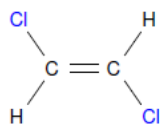
Tricloroetilene



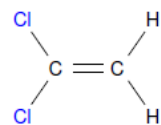
Cis 1,2 Dicloroetilene



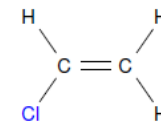
Trans 1,2 Dicloroetilene



1,1 Dicloroetilene



Cloruro di vinile



### 6.3 Dinamiche degli idrocarburi clorurati nel sistema acquifero

Le dinamiche degli idrocarburi clorurati alifatici (*Chlorinated aliphatics hydrocarbons*, i CAHs) all'interno di un sistema acquifero, sono il frutto dell'interazione tra le proprietà fisiche dell'inquinante e le proprietà morfologiche ed idrogeologiche del sottosuolo in cui viene a trovarsi.

In linea del tutto generale, un solvente clorurato normalmente viene rilasciato come liquido puro (indicato con l'acronimo NAPL, *Non Aqueous Phase Liquid*). Nel sottosuolo, una volta raggiunto l'equilibrio, può presentarsi ripartito in quattro fasi ben distinte: in parte può essere presente come liquido puro (NAPL), in parte si dissolve nell'acqua sotterranea, in parte viene adsorbito dal terreno ed in parte volatilizza nei gas presenti nel sottosuolo (nel caso in cui l'acquifero non sia saturo).

Questa situazione è rappresentata dalla Fig. 6.3.1 in cui si fornisce una schematica spiegazione degli equilibri che si instaurano tra le quattro fasi. Come si può vedere dalla figura, l'equilibrio tra il liquido puro, la fase adsorbita sul terreno e la fase disciolta in acqua è determinato dalla solubilità in acqua e dal coefficiente di ripartizione ottanolo/acqua, specifica del contaminante. La tensione di vapore invece regola l'equilibrio tra la fase liquida pura e la fase gas presente nel sottosuolo. L'equilibrio che si instaura tra la fase disciolta in acqua e la fase gas presente nel sottosuolo è definito dalla costante di Henry.

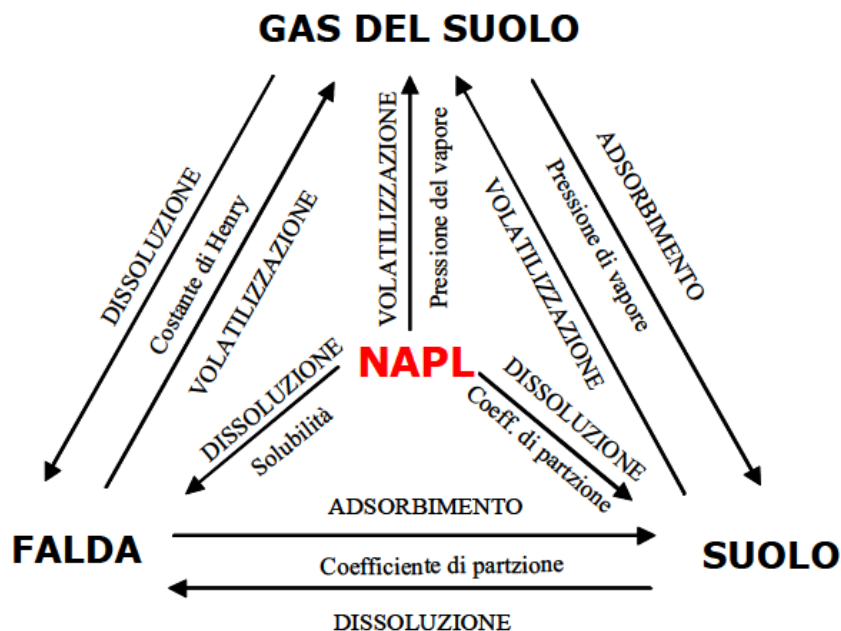


Figura 6.3.1: schematizzazione della fase di equilibrio di un NAPL in un sistema acquifero (Majone et. al, 2015).

Gli NAPL possono essere poi suddivisi a seconda della loro densità in:

- DNAPL (*Dense NAPL*) ossia contaminanti liquidi non acquosi, più densi dell'acqua;
- LNAPL (*Light NAPL*) ossia contaminanti liquidi non acquosi, meno densi dell'acqua.

Visti i valori di densità riportati nella Tabella 6.2.1, gli idrocarburi clorurati trattati in questa tesi sono praticamente tutti classificabili come DNAPL.

**Zona non satura:** quando un DNAPL viene rilasciato nel suolo, esso tende a seguire un movimento di infiltrazione che presenta, teoricamente, una componente verticale predominante. Tuttavia, l'eterogeneità del mezzo geologico, il differente grado di assestamento e la diversa percentuale di acqua presente nei singoli livelli, possono provocare un progressivo allargamento della zona contaminata ed un suo cambiamento di forma. Tutto ciò si evidenzia all'aumento della eterogeneità geologica del mezzo (vedi Par.5.2). In un mezzo omogeneo, si ha una profondità di penetrazione superiore a quella che si verifica in presenza di eterogeneità, dove si formano orizzonti preferenziali di concentrazione dei composti considerati. In zona insatura il DNAPL potrà essere trattenuto nelle porosità del suolo, rivestendo la matrice solida e potendo andare incontro a dissoluzione in presenza di flussi idrici dovuti alla ricarica. Per le sostanze volatili, come molti dei composti clorurati, c'è inoltre la possibilità di migrazione in fase vapore. Essendo i DNAPL altamente idrofobici si creano delle significative tensioni all'interfaccia fra il DNAPL e l'acqua. Pertanto, quando, per effetto del loro moto migratorio verso le regioni profonde del suolo, tali sostanze raggiungono la superficie della falda, si possono creare delle resistenze al superamento della frangia capillare, che ne rallentano il contatto con l'acqua. Ne consegue che la massa di contaminante tenderà a stagnare formando una colonna che si estende in verticale. Se la sorgente non si esaurisce, la colonna tenderà ad aumentare di dimensioni fino a raggiungere un'altezza tale da rendere gli effetti legati alla gravità sufficienti a vincere la resistenza esercitata dalla pressione capillare, consentendo al DNAPL di raggiungere l'acqua della falda. Eterogeneità nella matrice del suolo, legate a variazioni spaziali della porosità, della permeabilità e della dimensione dei grani, possono variare l'altezza della colonna di DNAPL richiesta per vincere la resistenza della frangia capillare. Si può dedurre che la possibilità che questi composti possano raggiungere la falda sia legata ai seguenti fattori:

- volume di contaminante immesso nel suolo;
- tipologia della fonte inquinante;
- entità dell'infiltrazione;
- capacità di ritenzione del terreno.

La conoscenza della struttura e del grado di umidità del non saturo possono consentire una stima della possibilità di intercettazione dell'inquinante prima che raggiunga la falda, una volta superata la capacità di ritenzione del terreno.

**Zona satura:** Quando gli idrocarburi clorurati raggiungono la superficie della falda, si verifica un flusso lento verso il basso poiché devono riuscire a spiazzare l'acqua presente nei pori del mezzo saturo. La componente laterale del moto influisce poco sulla discesa ed il fluido tende ad approfondirsi nella zona satura, fino a raggiungere un livello a bassa permeabilità che può essere costituito dal substrato impermeabile del sistema acquifero in esame, o da strati di materiali poco trasmissivi. La pressione, dovuta al peso della colonna di idrocarburi, spinge la massa di inquinante al di sopra del substrato, inducendo una migrazione anche in senso contrario alla direzione di flusso della falda fino a quando la pressione del fluido ed il carico idraulico si equilibrano; ciò si verifica, a maggior ragione, quando i gradienti idraulici della falda sono molto bassi, proprio come nel caso degli acquiferi di bassa pianura che in genere presentano gradienti tra 0.5 e 2 ‰.

Ai fini pratici, quindi, la forma di un plume di idrocarburi, classificati come DNAPL, diventa di difficile ricostruzione, proprio a causa di tutti i fattori influenzanti appena descritti.

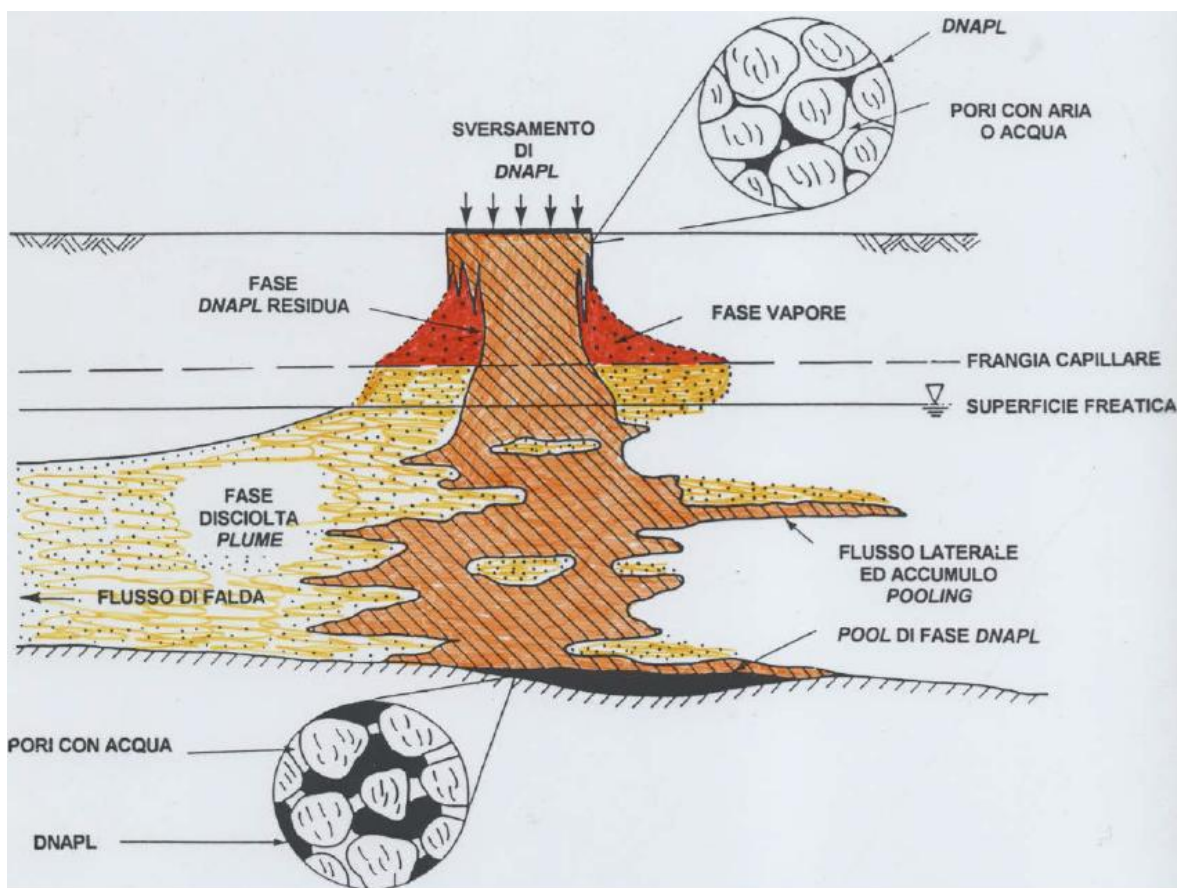


Figura 6.3.2: rappresentazione grafica della dinamica di un DNAPL in un sistema acquifero.

#### 6.4 Il cloruro di vinile (VC)

Come riportato anche nell'introduzione, particolare attenzione è stata dedicata al VC, sia per motivi sanitari (è uno dei più pericolosi per la salute) sia perché si trova nella stragrande maggioranza dei siti esaminati per la presente tesi, pur non rientrando in nessun caso nei processi produttivi dell'attività responsabile dell'inquinamento (non è quindi un contaminante primario).

Il cloruro di vinile (nome IUPAC: cloroetene) è un composto volatile, appartiene alla famiglia dei VOCs (*Volatile Organic Compounds*) di cui fanno parte molti altri composti organo-clorurati.

Ha una solubilità in acqua di 2760 mg/L a 25°C, una densità di 0.9106 g/cm<sup>3</sup>, un punto di ebollizione pari a -13.9°C ed un punto di fusione a -153°C. Il VC viene rilasciato nell'ambiente in massima parte in forma di emissioni gassose in aria, o in acque di scarico contaminate da percolato; in ambo i casi si forma a partire da accumuli di rifiuti. In genere, una sorgente importante di contaminazione è rappresentata anche dalle "peci clorurate", masse di consistenza fangosa costituite dai residui della produzione di clorometani, spesso associati a stabilimenti petrolchimici.

Nell'ambito dello studio svolto nella tesi, la dinamica di contaminazione appena descritta è probabilmente la causa di contaminazione delle falde sottostanti un'ampia zona di Ferrara, dinamica che verrà approfondita nei paragrafi di discussione dei dati di sito (Nijenhuis et al., 2013).

Per quanto riguarda le emissioni in atmosfera, non vanno meno sottovalutate le emissioni di cloruro di vinile derivate da cicli di trasformazione a caldo delle molteplici matrici di PVC.

Negli Stati Uniti d'America (Florida, California, Georgia, Massachusetts, Oklahoma) sono stati eseguiti diversi studi sulla diffusione in falda del VC, nei quali sono stati tra l'altro stimati i valori di esposizione della popolazione risiedente nei pressi dei siti contaminati. Tali studi hanno dimostrato che, se il VC viene rilasciato direttamente sulla o appena sotto la superficie, esso subisce una rapida volatilizzazione con una emivita, ovvero un tempo di dimezzamento della massa dispersa, di  $0.2 \div 0.5$  giorni, per una evaporazione dal suolo ad un intervallo di  $1 \div 10$  cm di profondità.

Quella parte di VC che non evapora va a costituire presumibilmente la frazione altamente mobile che può percolare nelle acque sotterranee. Il cloruro di vinile immesso nelle acque superficiali è pure soggetto a prevalente volatilizzazione; in tale ambiente non si ha né idrolisi né bioconcentrazione in organismi acquatici né adsorbimento sui sedimenti (Bellino et al., 2001).

Negli anni '70 studi approfonditi, indotti dalle frequenti morti per cancro degli operai che esercitavano nei settori della produzione di PVC, effettuati dal centro di ricerche della ditta stessa dal professor Giulio Natta, portarono alla scoperta delle estreme proprietà cancerogene del VC. Secondo l'Organizzazione Mondiale della Sanità, il VC è un elemento cancerogeno indubbio per l'uomo, capace di indurre tumori del fegato, del sistema linfemopoietico, del polmone e del cervello.

### **6.5 Degradazione degli idrocarburi clorurati**

Come tutti i composti che si vengono a trovare a contatto con il mezzo poroso, anche i composti organo-alogenati sono soggetti alla naturale degradazione microbica sia in ambiente aerobico, sia in ambiente anaerobico. In genere, contesti aerobici riguardano le falde freatiche, mentre contesti anaerobici riguardano le falde confinate, anche se, come vedremo, in concomitanza di particolari condizioni idrogeologiche e morfologiche, in pianura ferrarese anche la falda superficiale è spesso di fatto in condizioni di confinamento.

La degradazione microbica aerobica, avviene tramite metabolismo aerobico dei microrganismi. In ricerche condotte negli ultimi anni, si è scoperto che alcuni ceppi batterici sono in grado di degradare i composti alifatici clorurati, mediante un processo ossidativo diretto (EPA 2000). Il composto clorurato funge da donatore di elettroni e, dalla sua degradazione, i microrganismi ricavano energia per il mantenimento delle cellule e per la crescita (ossidazione diretta).

Il principale meccanismo di biodegradazione anaerobica, invece, è l'idrodealogenazione (o dealogenazione riduttiva), ovvero la sostituzione degli atomi di cloro con atomi di idrogeno (H). In questo processo, a differenza delle condizioni aerobiche, la molecola di inquinante si riduce costituendo l'elettroaccettore.



La conseguenza è la trasformazione dei solventi più complessi come il PCE, il TCE e l'1,1,1TCA in composti semplici quali il DCE, il Cloroetilene e il Cloroetano. Il Cloroetilene (VC) può inoltre essere prodotto, sempre in condizioni anaerobiche, dalla degradazione dell'1,1,2 Tricloroetano il quale genera inizialmente 1,1 Dicloroetilene che, seguendo il percorso riduttivo precedentemente citato, porta al VC.

In condizioni metanogeniche, inoltre, il doppio legame (C = C) nell'etilene (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), può essere ridotto in legame singolo (C - C), portando all'etano. La conoscenza di tali catene di degradazione è essenziale per determinare lo spettro delle sostanze da ricercare, nell'ipotesi che il VC sia prodotto da una degradazione di altri CAHs maggiormente clorurati. Come verrà poi dettagliatamente spiegato, questa è la principale, se non unica, causa della quasi ubiquitaria presenza di VC nei siti analizzati in Provincia di Ferrara.

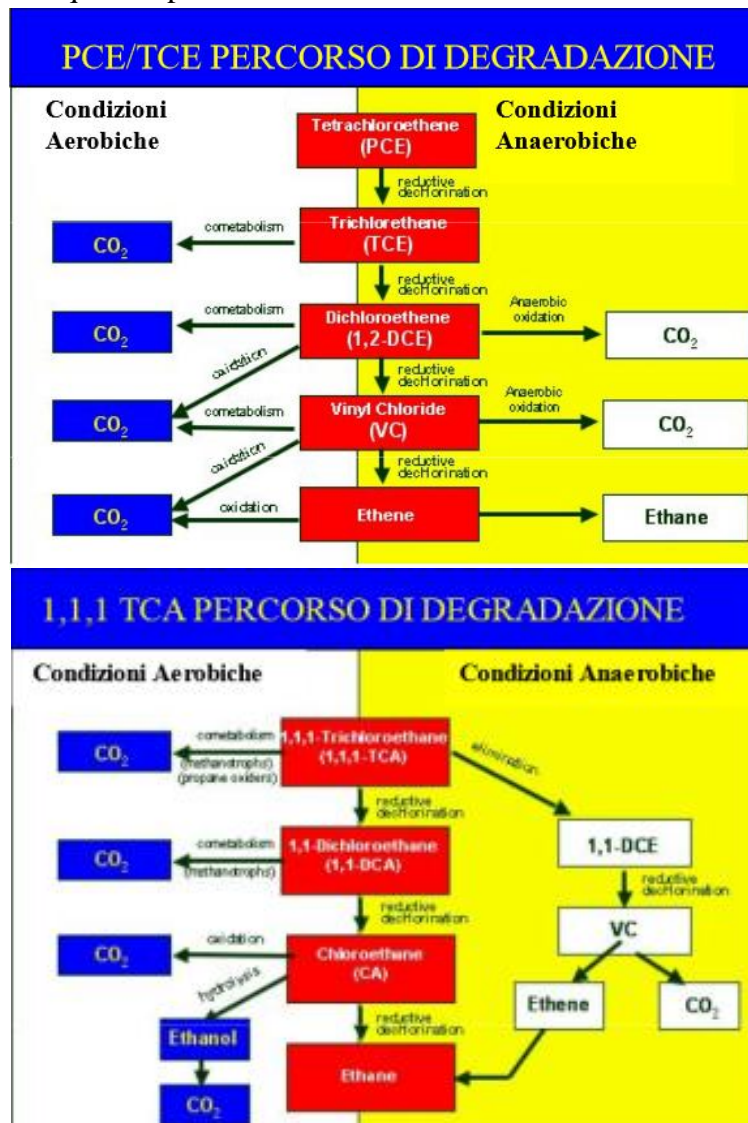


Figura 6.5.1: catene di degradazione di etileni clorurati (sopra) ed etani clorurati (sotto).

## 6.6 Principali caratteristiche tossicologiche e disposizioni di legge per la bonifica

Diversi composti organo-clorurati pongono in serio pericolo la salute dell'uomo. L'Istituto Superiore di Sanità (ISS) suddivide tali composti in cancerogeni e non cancerogeni (ma comunque dannosi alla salute). Diventa chiara, quindi, l'esigenza di stabilirne dei limiti di concentrazione in acque e terreni, oltre i quali è necessario procedere a caratterizzazioni specifiche di sito ed eventualmente a bonifiche. Già nel 1982 la CEE compilò una lista di 129 sostanze potenzialmente nocive per l'ambiente acquatico e la salute dell'uomo. Tra queste ben 118 erano composti organo-alogenati.

In Italia, la presenza di idrocarburi clorurati nei suoli e nelle acque (sotterranee o superficiali), è regolamentata dal D.Lgs. N° 152 del 03/04/2006 e in successive modifiche ed integrazioni. I livelli accettabili nei suoli e nelle acque sotterranee sono normati nell'Allegato 5 -parte IV- del D.Lgs. 152/2006, rispettivamente nelle Tabelle 1 e 2.

In presenza di contaminazione da idrocarburi clorurati in genere si procede ad un'indagine preliminare, che eseguendo analisi chimiche su terreni e acque di falda, accerta o meno l'effettiva presenza di CAHs nel sito. Tali analisi devono evidenziare se la concentrazione di ogni analita, superi la CSC (concentrazione soglia di contaminazione), specifica di quel composto, in tal caso il sito si ritiene "potenzialmente contaminato" ed occorre quindi, procedere con una specifica ed approfondita caratterizzazione, che porti ad una analisi di rischio sito specifica (AdR) secondo le indicazioni illustrate nell'Allegato 1 Parte Quarta del D.Lgs n°152.

Tali indicazioni definiscono delle CSR (concentrazione soglia di rischio) oltre le quali sussiste un serio pericolo sanitario ed ambientale per quel determinato sito, ed occorre quindi procedere alla messa in sicurezza e alla bonifica. Tutte le fasi di individuazione, caratterizzazione, analisi di rischio ecc., sono dirette e coordinate dall'ente responsabile delle questioni ambientali (nel caso dei temi trattati in tesi, la Provincia di Ferrara) e organizzate nell'ambito delle Conferenze dei Servizi (CdS) nelle quali si definiscono i dettagli degli interventi per ogni singolo sito, in accordo tra gli enti di sorveglianza e i soggetti economici/aziende coinvolte nel procedimento.

SOSTANZA	CSC ACQUE SOTTERRANEE µg/l	SOSTANZA	CSC ACQUE SOTTERRANEE µg/l
<b>Tetracloroetilene</b>	1.1	1,1,2,2 Tetracloroetano	0.05
<b>Tricloroetilene</b>	1.5	1,1,2 Tricloroetano	0.2
<b>1,1 Dicloroetilene</b>	0.05	1,1 Dicloroetano	810
<b>Cloruro di vinile</b>	0.5	Cloroetano	**
<b>1,2 Dicloroetano</b>	3	1,2 Dicloroetilene	60
<b>Triclorometano</b>	0.15	<i>Trans e Cis</i>	
<b>Clorometano</b>	1.5	Tetraclorometano	**
<b>SOMMATORIA CAHs CANCEROGENI *</b>	10	Diclorometano	**
		1,2 Dicloropropano	0.15

\* La sommatoria include anche altri CAHs non riportati in tabella poiché non trattati in tesi.

\*\* Le CSC sono fornite per i CAHs più diffusi, per altri CAHs si assume una csc uguale alla specie chimica più affine.

**Tabella 6.6.1: valori di CSC riportati nella TAB.2, Allegato 5 -ParteIV- del D.Lgs. 152/2006**

## 6.7 Metodi di indagine e raccolta dati

Per realizzare una mappatura completa sulla distribuzione dell'inquinamento da idrocarburi clorurati, nell'intero territorio provinciale, è stato necessario reperire i dati analitici di ogni singolo sito in procedura. La banca dati della Provincia di Ferrara è composta, fisicamente, da faldoni cartacei contenenti le procedure amministrative e le relazioni tecniche di ogni singolo sito. Tali procedure e relazioni sono differenti da sito a sito, ed estremamente variabili nel tempo come tipologia, a causa, non solo, delle ovvie differenze di caratteristiche dei siti, ma anche dell'evoluzione delle procedure amministrative e burocratiche a cui si deve far fronte nei procedimenti di caratterizzazione o di bonifica. Tutto ciò, rende spesso poco continue nel tempo le procedure analitiche di un sito, soprattutto nell'eventualità di contenziosi legali tra ente di controllo e soggetto controllato. A questo va aggiunto l'operato di un altro ente di sorveglianza, ARPA ER, che di frequente ha l'incarico di svolgere analisi in contraddittorio rispetto all'azienda incaricata della caratterizzazione e/o della bonifica di un determinato sito.

Tutto l'insieme di questi fattori ha reso complessa l'acquisizione e la sistematizzazione dei dati. Per ottimizzare la validità scientifica delle analisi dei dati, pertanto, si sono operate alcune scelte preliminari nell'acquisizione e nell'analisi dei dati:

- Individuazione di uno spettro di idrocarburi clorurati su cui concentrare l'indagine: tali sostanze sono riportate nella Tabella 6.6.1, e risultano i contaminanti più frequentemente rilevati;
- Esclusione del complesso petrolchimico di Ferrara: esso presenta caratteristiche e complessità intrinseche notevoli, anche in termini di sfruttamento ed interazione con le falde acquifere, per cui si è ritenuto di non includerlo nello studio; scopo della tesi è infatti quello di verificare la distribuzione "diffusa" della contaminazione da clorurati nel territorio provinciale, legata a centri di pericolo e di inquinamento dispersi all'interno della matrice urbana, e residenziale. Un sito petrolchimico di 250 ettari è una anomalia in tale contesto e non è stato pertanto preso in considerazione;
- Focalizzazione dello studio sul piezometro più inquinato di ogni sito: ogni singolo sito in procedura presenta una campagna di indagine pianificata in sede di CdS (conferenza dei servizi) ed inoltre l'organizzazione pratica dell'indagine varia nel tempo e nello spazio per ogni singolo sito. La scelta quindi di concentrarsi solo sul piezometro più inquinato di ogni sito permette di "filtrare" l'analisi ottenendo comunque un dato utile e significativo per lo studio. Tale approccio è utile anche per verificare, nel tempo ed ove disponibili, gli effetti sulla qualità dell'acqua degli interventi di bonifica in essere.

Così operando si è quindi giunti ad una banca dati che ha individuato un totale di 18 siti in cui sono state avviate le indagini di caratterizzazione e/o le opere di bonifica per inquinamento da composti organo-clorurati, in falda superficiale (acquifero A0) o in falda confinata (acquifero A1), in un arco temporale che va dal 2000 al 2015.

Tra gli strumenti di analisi ed elaborazione dati si è utilizzato principalmente Microsoft Excel, per tabelle dati, elaborazioni e grafici e il software QGis per la realizzazione grafica di mappe georeferenziate di concentrazione e di distribuzione dei contaminanti.

## **7. Analisi ed elaborazione dati**

In questo capitolo verranno esposte tutte le elaborazioni eseguite sui dati raccolti, focalizzando poi l'attenzione sui siti più degni di attenzione.

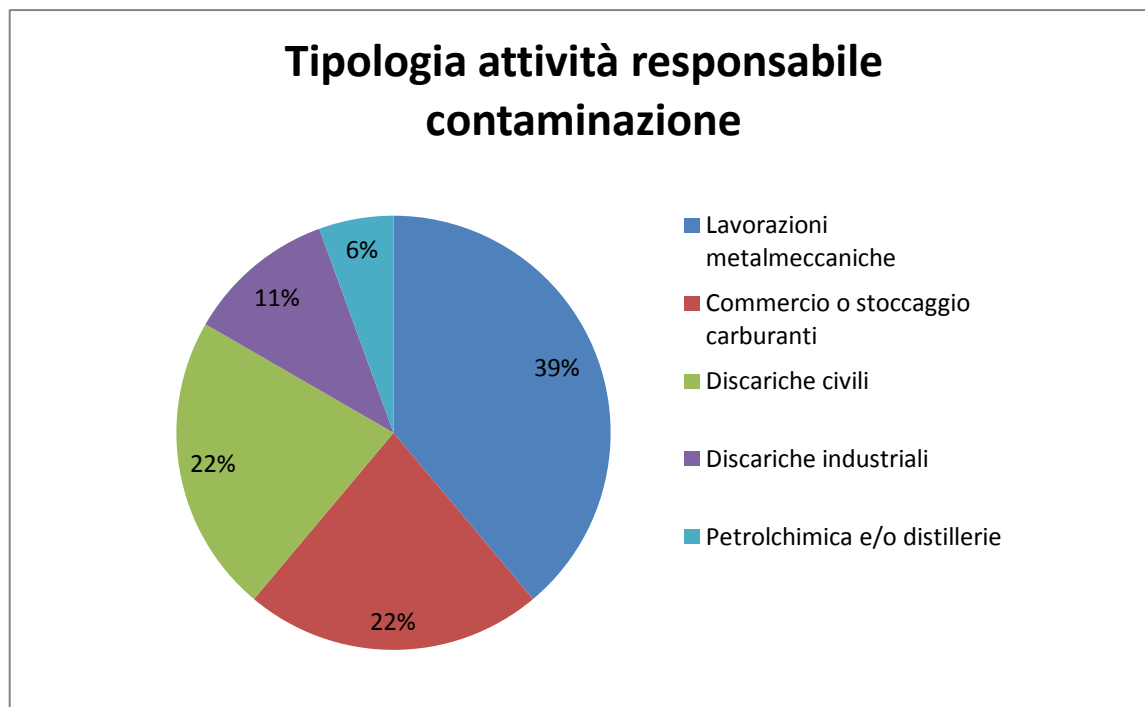
### **7.1 Quadro generale della Provincia di Ferrara**

In tutto il territorio provinciale sono stati censiti 18 siti, con procedure relative ad un arco temporale che va dal 2000 al 2015; si tratta di siti dove sono state rilevate contaminazioni in falda da idrocarburi clorurati, con superamento delle relative CSC. Le tipologie di attività a cui è imputabile l'inquinamento sono varie, anche se spesso riconducibili ad attività inerenti lavorazioni metalmeccaniche e al commercio o stoccaggio di carburanti. In 16 siti su 18, la contaminazione è stata accertata solo sull'acquifero A0 (acquifero superficiale), mentre nei rimanenti 2 casi si ha avuto interessamento anche del primo acquifero confinato A1. In generale si può affermare che le concentrazioni rilevate sono estremamente varie, si va da alcuni  $\mu\text{g/l}$  oltre la CSC, fino a decine di migliaia di volte i limiti consentiti; varie sono anche le tipologie di contaminati (riferite allo spettro dei composti organo-clorurati trattati) anche se, come si vedrà in seguito, alcune famiglie sono molto più presenti e persistenti di altre.

Nella nomenclatura dei siti, riportata nella tabella 7.1.1, si sono volutamente omissi i nomi delle proprietà legate al procedimento, per motivi di privacy e riservatezza del dato, adottando quindi sigle che richiamano solo la tipologia delle attività. In alcuni casi ci si è avvalsi di nomi geografici o di uso comune, sulla base di documenti o pubblicazioni scientifiche (Quadrante est, Quadrante ovest e Pandora) in quanto questi nominativi non sono legati a nomi propri di aziende o attività, e sono comunque già stati utilizzati in altri documenti o elaborati scientifici di caratterizzazione specifica.

SITO	TIPOLOGIA ATTIVITÀ	PERIODO DI CARATTERIZZAZIONE	PRINCIPALI INTERVENTI
M1	Lavorazioni metalmeccaniche	2007 - 2015	Realizzazione barriera semipermeabile reattiva
M2	Lavorazioni metalmeccaniche	Aprile 2009	Rimozione terreno contaminato
M3	Lavorazioni metalmeccaniche	2010 - 2014	Realizzazione impianto <i>pump and treat</i>
M4	Lavorazioni metalmeccaniche	2011 - 2015	Rimozione terreno contaminato
M5	Lavorazioni metalmeccaniche	2012 - 2013	Caratterizzazione e analisi di rischio
M6	Lavorazioni metalmeccaniche	2011 - 2013	Rimozione cisterne interrato, monitoraggio
C1	Commercio o stoccaggio carburanti	Luglio 2009	Rimozione terreno contaminato
C2	Commercio o stoccaggio carburanti	2009 - 2015	Rimozione serbatoi e terreno visibilmente contaminato
C3	Commercio o stoccaggio carburanti	2007 - 2012	Rimozione serbatoi e terreno contaminato, realizzazione impianto <i>pump and treat</i>
C4	Commercio o stoccaggio carburanti	Novembre 2008	Rimozione serbatoi e terreno contaminato
PC1	Petrolchimica e/o distillerie	2003 - 2008	Caratterizzazione ambientale
Quadrante ovest	Lavorazioni metalmeccaniche	2004 - 2011	Caratterizzazione e messa in sicurezza di emergenza di alcune aree.
Quadrante est	Discariche industriali	2003 - 2015	Sistema di pompaggio per la rimozione del percolato nei corpi discarica principali
“Pandora”	Discariche industriali	2002 - 2004	Caratterizzazione ambientale, inibizione uso pozzi
DC1	Discariche civili	2000 - 2001	Sistemazione metodi trattamento percolato
DC2	Discariche civili	Maggio 2009	Bonifiche relative all’emissione di biogas
DC3	Discariche civili	Dicembre 2005	Rimozione rifiuti, realizzazione impianto <i>pump and treat</i>
DC4	Discariche civili	2006 - 2012	Rimozione rifiuti abbandonati

**Tabella 7.1.1: denominazione siti, attività responsabile della contaminazione, periodo di caratterizzazione e principali interventi effettuati per la messa in sicurezza e/o la bonifica.**



*Figura 7.1.1: diagramma sulla influenza percentuale delle attività responsabili delle contaminazioni.*

In Fig. 7.1.1 è evidenziata l'incidenza in percentuale (sul numero di siti) della tipologia di attività responsabile della contaminazione, come visibile, la maggior parte dei siti riguarda attività metalmeccaniche di vario tipo, seguite a pari peso da esercizi riguardanti la commercializzazione di carburanti e da discariche civili, in cui ricadono sia discariche autorizzate di rifiuti solidi urbani, sia ammassi di rifiuti non autorizzati, rinvenuti in corrispondenza di fabbricati aziendali in stato di abbandono, in genere in questi siti non si sono riscontrate concentrazioni particolarmente elevate. Minor peso percentuale hanno le discariche industriali in senso lato, anche se in termini di concentrazione dei contaminanti ed estensione, sono i maggiori centri di pericolo di contaminazione.

In Fig. 7.1.2 sono riportate, in percentuale, le frequenze di ritrovamento delle singole specie di clorurati nei siti, innanzitutto si può notare come la famiglia più frequentemente ritrovata sia quella degli etileni clorurati, seguita dagli etani e in minor frequenza dai clorometani. Ciò probabilmente è dovuto all'utilizzo dei clorurati nelle varie attività, dove sono privilegiati i solventi. A tal proposito si fa cenno alla Trielina, nome commerciale del Tricloroetilene, largamente impiegato come solvente, soprattutto nella prima metà del secolo scorso, in attività metalmeccaniche, ma anche nella distillazione di prodotti alimentari (estrazione oli vegetali, essenze, ecc.). La Trielina è stata poi sostituita gradualmente, a partire dal dopoguerra, dal Tetracloroetilene, altro composto frequentemente ritrovato nei siti in questione. Da notare come sia più frequente il ritrovamento delle specie meno complesse (con meno atomi di cloro in molecola), nonostante non siano contaminanti primari, segno che la degradazione (descritta nel Par. 6.5), è attiva.

Merita un'attenzione particolare il cloruro di vinile, che nonostante non sia utilizzato in nessuna delle attività responsabili delle contaminazioni, è il composto più frequentemente ritrovato.

Spicca anche l'alta frequenza di ritrovamento del 1,2 Dicloropropano, probabilmente dovuta al frequente utilizzo di tale prodotto, impiegato come solvente di oli e grassi in numerose tipologie di attività, soprattutto quelle chimico-farmaceutiche.

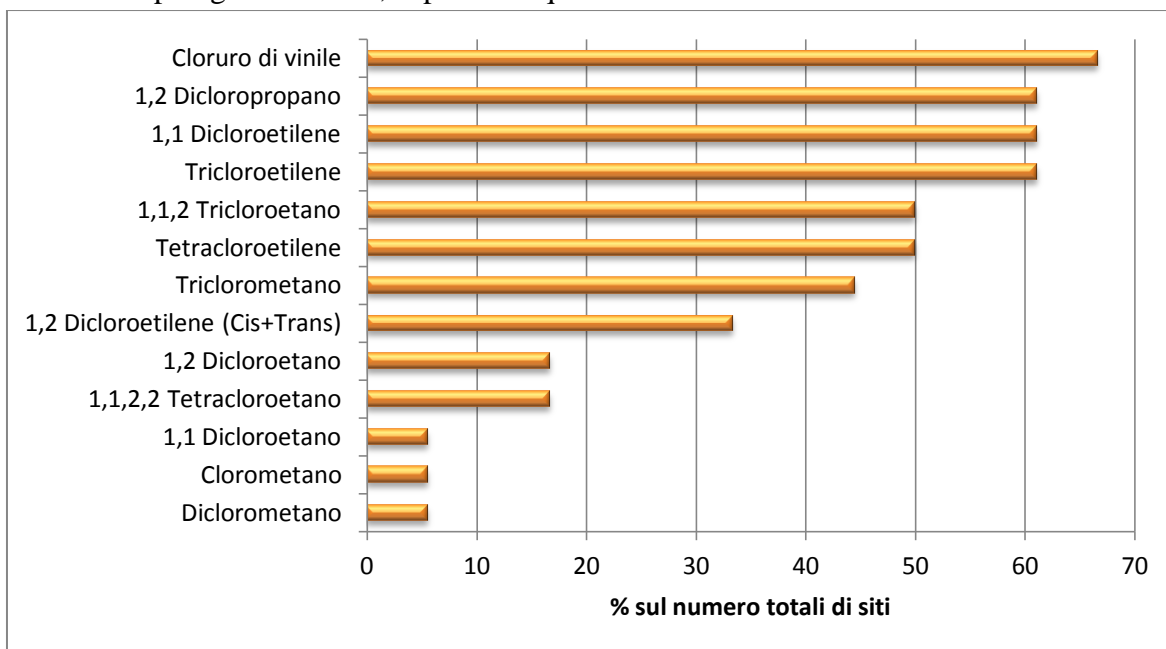


Figura 7.1.2: frequenza di ritrovamento di ogni singolo contaminante, in concentrazioni oltre la CSC, nel territorio della Provincia di Ferrara.

A titolo comparativo, si riportano in Fig. 7.1.3, dati statistici sulle frequenze di ritrovamento di contaminanti organo-clorurati di altre importanti realtà industrializzate, quali Germania e USA.

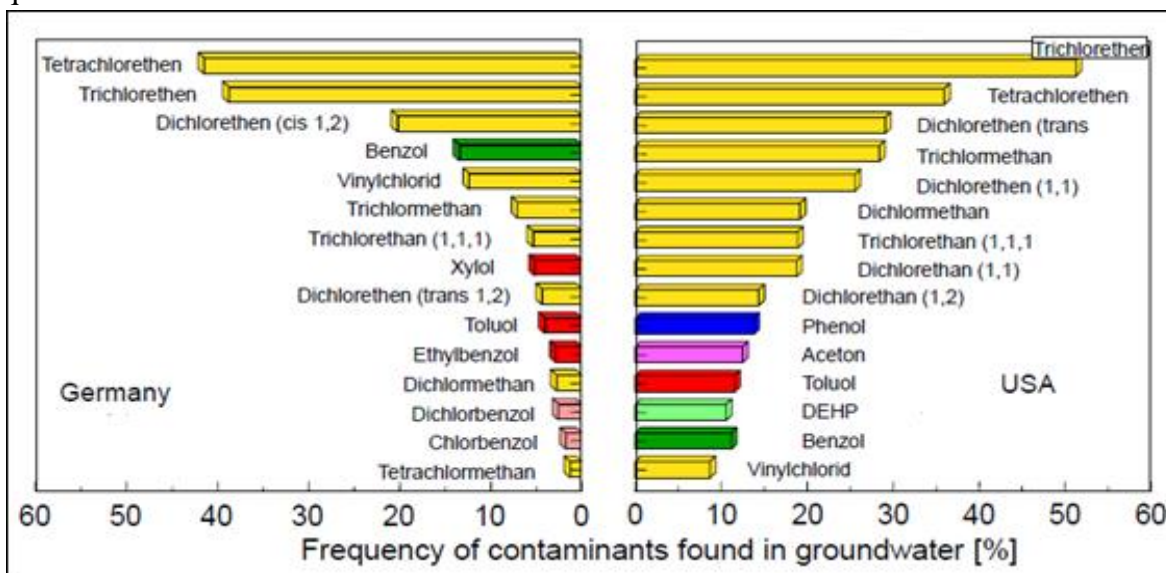


Figura 7.1.3: frequenza di ritrovamento di singoli composti organo-clorurati o aromatici in Germania (Verändert & Arneht, 1989) e USA (Plumb et al., 1985).

Anche in questi ambiti sono gli etileni, ad essere più frequentemente ritrovati, però come contaminanti clorurati primari a differenza del territorio ferrarese, dove sono invece i composti di degradazione ad essere trovati più frequentemente.

In particolare si noti come il cloruro di vinile incida nettamente meno sia in Germania che negli USA rispetto alla provincia di Ferrara.

Come vedremo nelle conclusioni questo potrebbe significare che nel sistema idrogeologico del territorio ferrarese sono presenti condizioni che rendono particolarmente vivace la degradazione dei composti più complessi e l'accumulo di composti più semplici.

## **7.2 Distribuzione spaziale sull'intero territorio provinciale**

Nel precedente paragrafo si è diffusamente parlato di attività antropiche (industriali e/o commerciali) a proposito della presenza di inquinamento da composti organo-clorurati in falde acquifere, di seguito si andrà a descrivere nel dettaglio la distribuzione spaziale di queste contaminazioni.

In Fig. 7.2.1 sono riportati tutti i siti che hanno manifestato contaminazione da CAHs nell'intero territorio provinciale; è evidente come siano interessate principalmente le zone più urbanizzate e più industrializzate del territorio, in particolare spiccano addensamenti nella zona del Comune di Ferrara e del Comune di Cento (a sud ovest) dove sono presenti diversi siti contaminati spazialmente ravvicinati. Si ha una pressoché totale assenza di punti nelle zone prettamente agricole della Provincia (parte orientale) dove si rilevano solo diversi siti sparsi, nella maggior parte dei casi discariche civili o punti vendita carburanti.

La distribuzione geografica non stupisce poiché, come detto ad inizio paragrafo, la contaminazione di un sito da composti organo-clorurati è di origine esclusivamente antropica e sarà più probabile quindi trovare inquinamento nelle zone più industrializzate.

Dalla carta in Fig. 7.2.1, inoltre, si può vedere come siano piuttosto eterogenee le concentrazioni massime rilevate nell'arco temporale 2000-2015, concentrazioni qui riportate come la somma di tutti i CAHs rilevati nel piezometro più contaminato. La maggioranza dei siti (10) presenta concentrazioni sotto i 100 µg/l (tonalità blu, giallo e ocra) mentre i rimanenti 8 (tonalità verde, viola e rosso) sono compresi tra i 100 e i 100000 µg/l, siti aventi quindi, concentrazioni diversi ordini di grandezza sopra la CSC.

Occorre segnalare che alla scala grafica della Fig. 7.2.1, il sito C4 risulta sovrapposto al sito C2, in quanto ubicati geograficamente molto vicini. La tonalità di colore del sito C2 è ocra, indica quindi un intervallo di concentrazione massima totale rilevata tra 10 e 100 µg/l.

Anche la distribuzione delle concentrazioni riflette la natura antropica delle contaminazioni, riscontrando i massimi valori in prossimità del comune capoluogo, dove soprattutto in presenza di discariche industriali si rilevano i valori di concentrazione più elevati.

Nei paragrafi seguenti si procederà ad analizzare nel dettaglio le diverse realtà territoriali, concentrandosi sui siti più caratteristici.



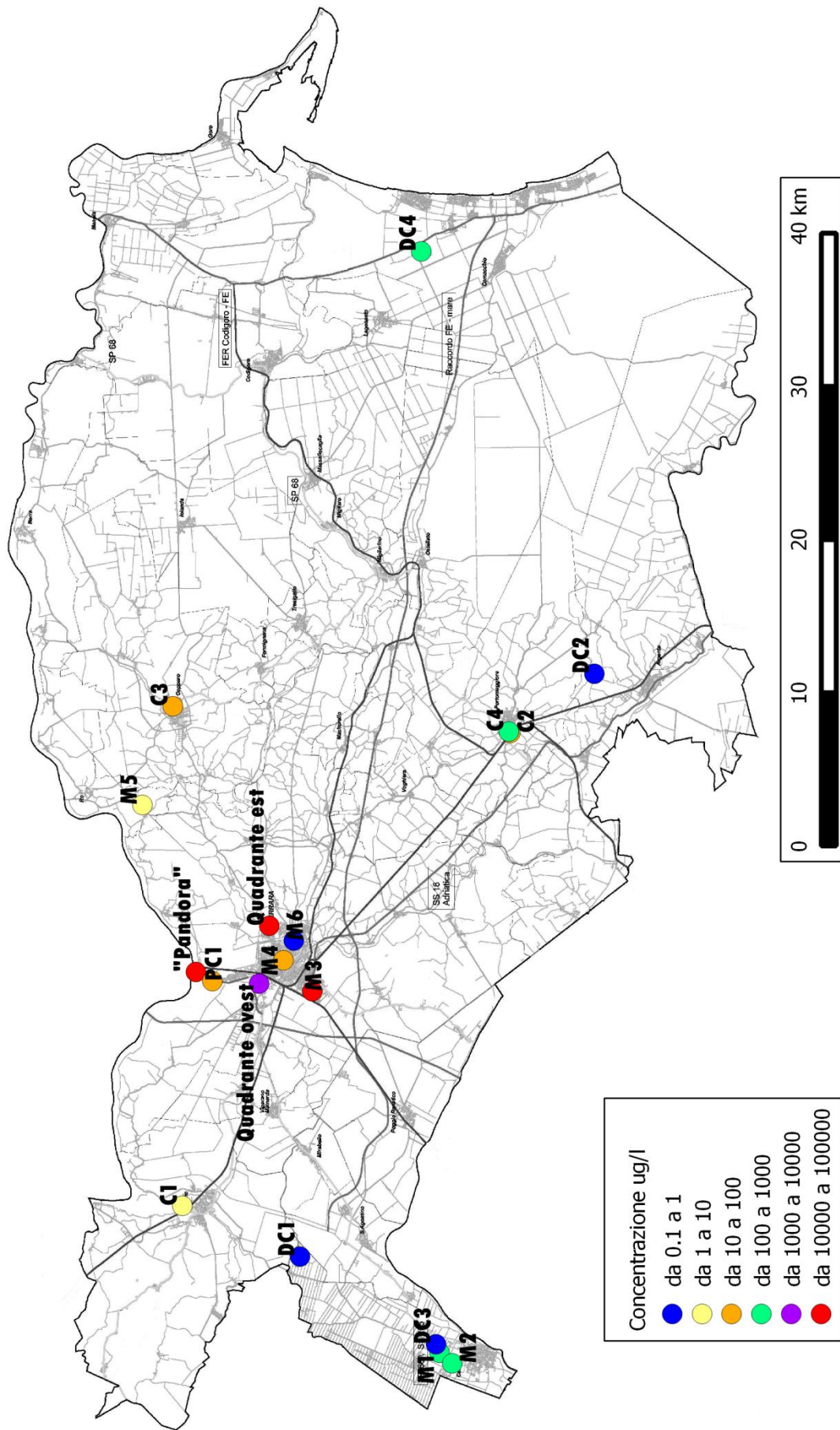


Figura 7.2.1: ubicazione siti contaminati in tutto il territorio provinciale.

### 7.3 Settore occidentale

In questo capitolo è trattata nel dettaglio la zona occidentale del territorio provinciale, che da un punto di vista urbanistico ed industriale, vede come protagonista principale il Comune di Cento.

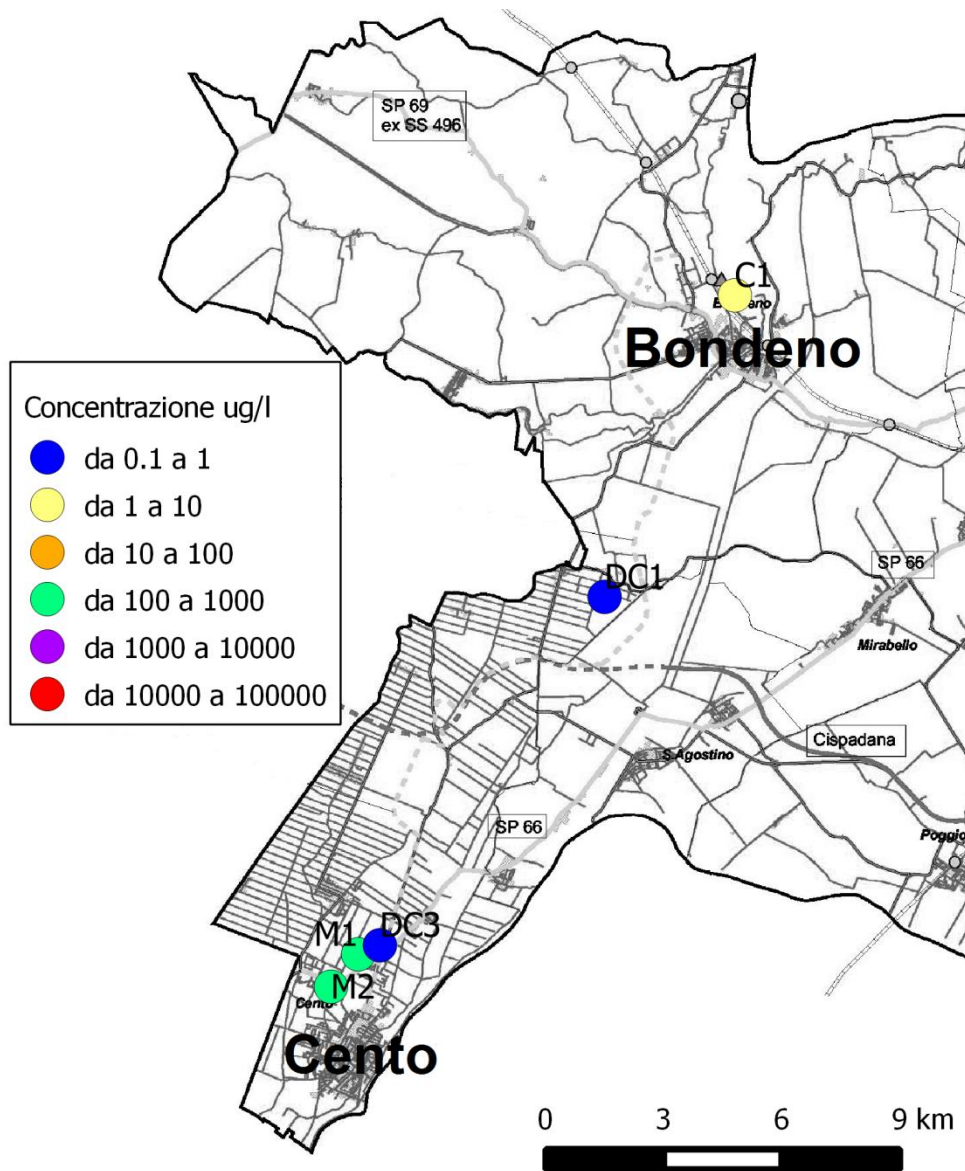


Figura 7.3.1: ubicazione siti contaminati, nella porzione occidentale del territorio provinciale.

In questa zona i siti che hanno presentato contaminazione complessivamente sono 5:

- **Sito C1:** in seguito ad un incidente durante le fasi di scarico di un'autobotte, è stato sversato accidentalmente carburante (prevalentemente gasolio). Nelle analisi svolte per la caratterizzazione, è stata rilevata nell'acquifero A0, la presenza di 1,1,2 Tricloroetano, nella concentrazione di 5  $\mu\text{g/l}$ , inquinamento che probabilmente non è riconducibile allo sversamento in questione, ma ad attività pregresse di altre aziende, comunque operanti in ambito carburanti, nel medesimo sito. Per le operazioni di messa in sicurezza, è stata asportata meccanicamente la porzione di suolo contaminata dallo sversamento; successive integrazioni alla caratterizzazione sono state sospese in seguito al sisma del 2012 ed al danneggiamento degli stabili aziendali.

- **Sito DC1:** si tratta di una discarica civile, regolarmente autorizzata, per lo smaltimento di rifiuti solidi urbani in cui, in analisi fatte nel 2000 e 2001, è stata rilevata in acquifero A0, la presenza di Triclorometano (CF), nella concentrazione massima di 0.9 µg/l; la contaminazione è stata probabilmente causata da una non perfetta gestione del percolato. Valori più alti sono stati riscontrati su altri analiti, principalmente metalli pesanti ed ammoniaca, per queste ragioni a partire dal 2008 sono state avviate operazioni atte principalmente ad una miglior gestione del percolato.

- **Sito DC3:** in questo caso a seguito delle analisi svolte in corrispondenza di un accumulo di rifiuti di vario genere, è stato rilevato in acquifero A0, 1,2 Dicloropropano in concentrazione massima di 0.21 µg/l, nel Dicembre 2005. Sono stati inoltre riscontrati altri contaminanti in concentrazioni nettamente maggiori, principalmente metalli pesanti. In seguito al rilevamento di tali elementi, è stata avviata un'azione di *pump and treat*, da Ottobre 2008 a Marzo 2009, successivamente tuttavia, non si hanno report analitici.

- **Sito M2:** questo sito è stato oggetto di attività metalmeccaniche, in particolare officine per il taglio e la vendita di materiali ferrosi di vario tipo. In seguito alla decisione di rendere edificabile ad uso residenziale il sito, tra l'Aprile ed il Luglio 2009, sono state svolte analisi per la caratterizzazione ambientale, che hanno evidenziato un inquinamento da composti organo-clorurati, con una concentrazione totale massima di 160 µg/l in acquifero A0. In Fig. 7.3.2, è riportata la distribuzione dei singoli CAHs rilevati, tale distribuzione è verosimilmente legata all'utilizzo di solventi, nelle fasi di lavorazione dei materiali metallici. Nell'ambito delle opere di urbanizzazione avviate, è stato rimosso il terreno contaminato, a seguito della chiusura della procedura non si hanno ulteriori analisi.

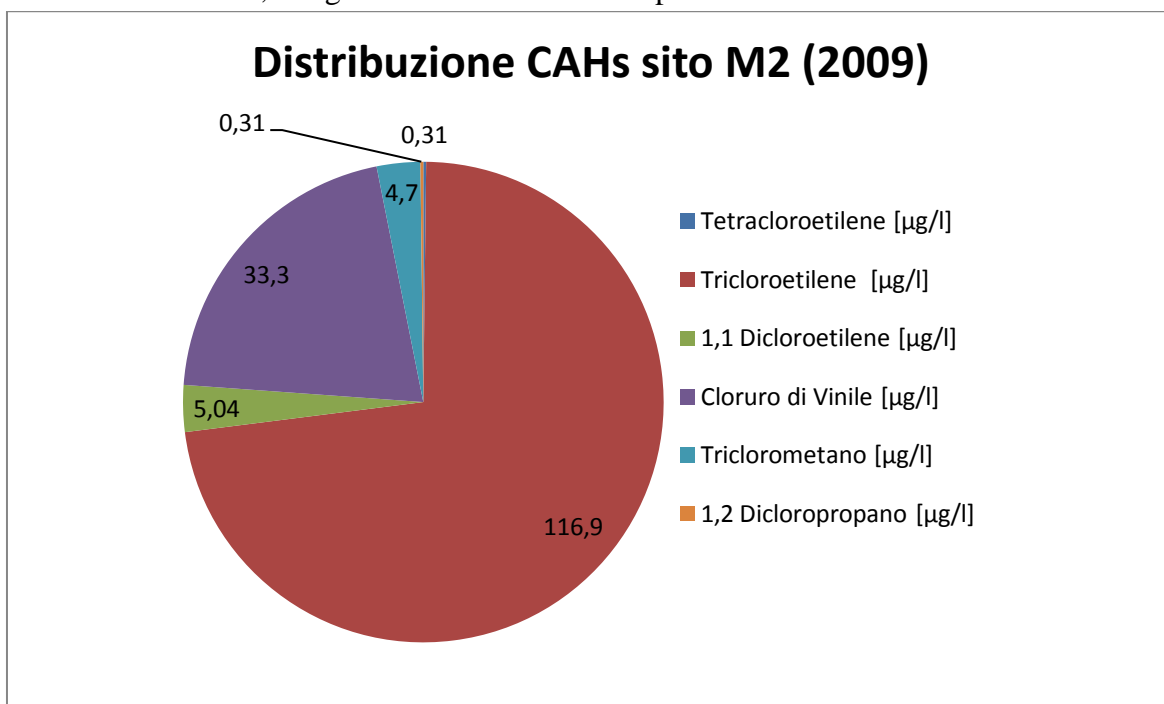
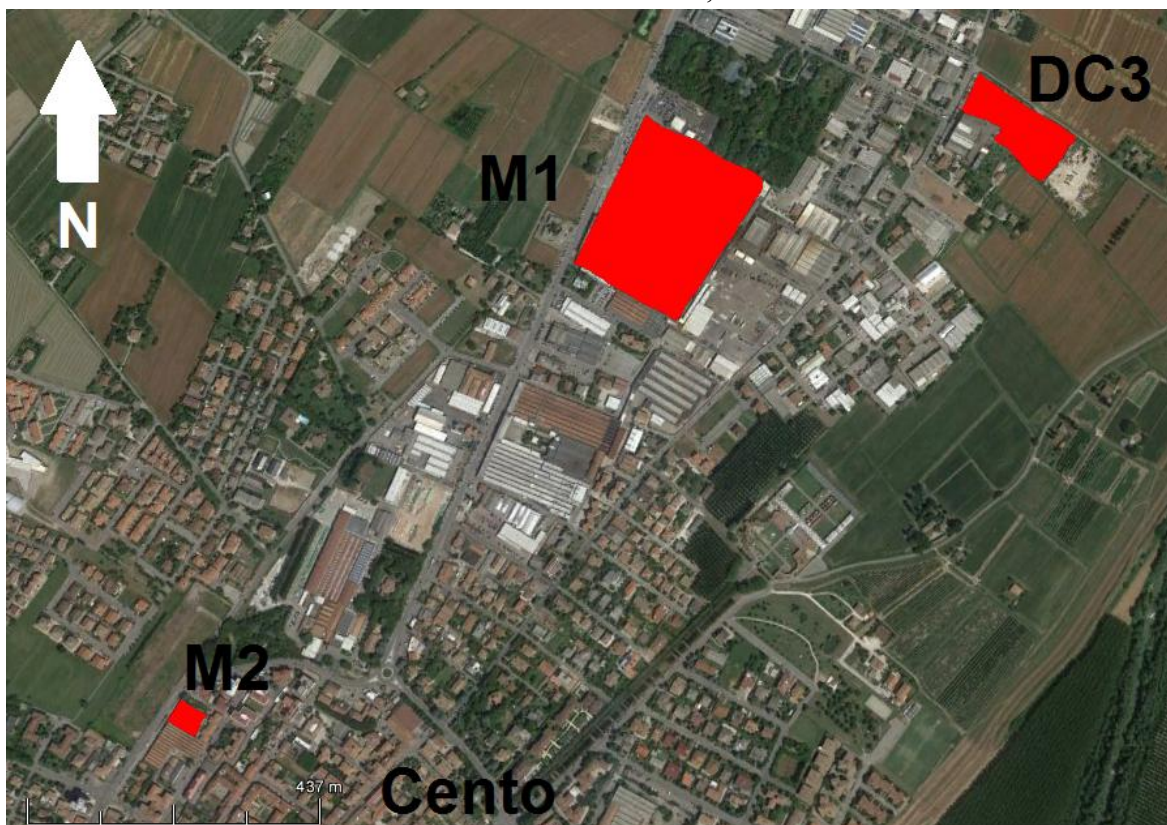


Figura 7.3.2: diagramma di distribuzione dei singoli CAHs nel sito M2, nell'Aprile 2009.

- **Sito M1:** in corrispondenza di questo sito, ha sede un'importante multinazionale che da decenni opera nel settore metalmeccanico, producendo motori Diesel per autotrazione. Questo sito è stato oggetto di una meticolosa campagna di caratterizzazione che dura da diversi anni, ed inoltre sono state avviate opere di bonifica piuttosto ingenti, motivi per cui si è ritenuto di dover approfondire più nel dettaglio la natura dell'inquinamento e la sua evoluzione nel tempo.

#### 7.4 Il sito M1

In Fig. 7.4.1 sono evidenziate, in rosso, le superfici corrispondenti ai siti in questione, si nota subito l'estensione dell'area coinvolta nel sito M1, che è di circa 84000 m<sup>2</sup>.



*Figura 7.4.1: foto satellitare della zona a nord di Cento, con evidenziate in rosso le estensioni delle aree interessate.*

L'attività svolta, dura dalla fine degli anni '40 e, trattandosi principalmente di lavorazioni metalmeccaniche, ha fatto largo uso di solventi clorurati, particolarmente utili allo sgrassaggio delle varie parti durante le fasi lavorative. Tali solventi non sempre hanno subito uno corretto smaltimento, a causa anche di normative ambientali decisamente meno restrittive delle attuali, che hanno caratterizzato soprattutto gli anni del boom economico. Non era così raro quindi, che grandi quantitativi di questi composti finissero in falda, ragion per cui negli anni è stata disposta un rete di piezometri, utili a caratterizzare e definire meglio, entità e morfologia dell'inquinamento, al fine della bonifica.

Per l'area sono disponibili analisi chimiche sulla falda freatica a partire dal 2007 fino al 2015 ed, è stato quindi possibile valutare l'andamento generale dell'inquinamento riscontrato solo nell'acquifero A0, nonché la variazione in termini di concentrazione, dei singoli composti.

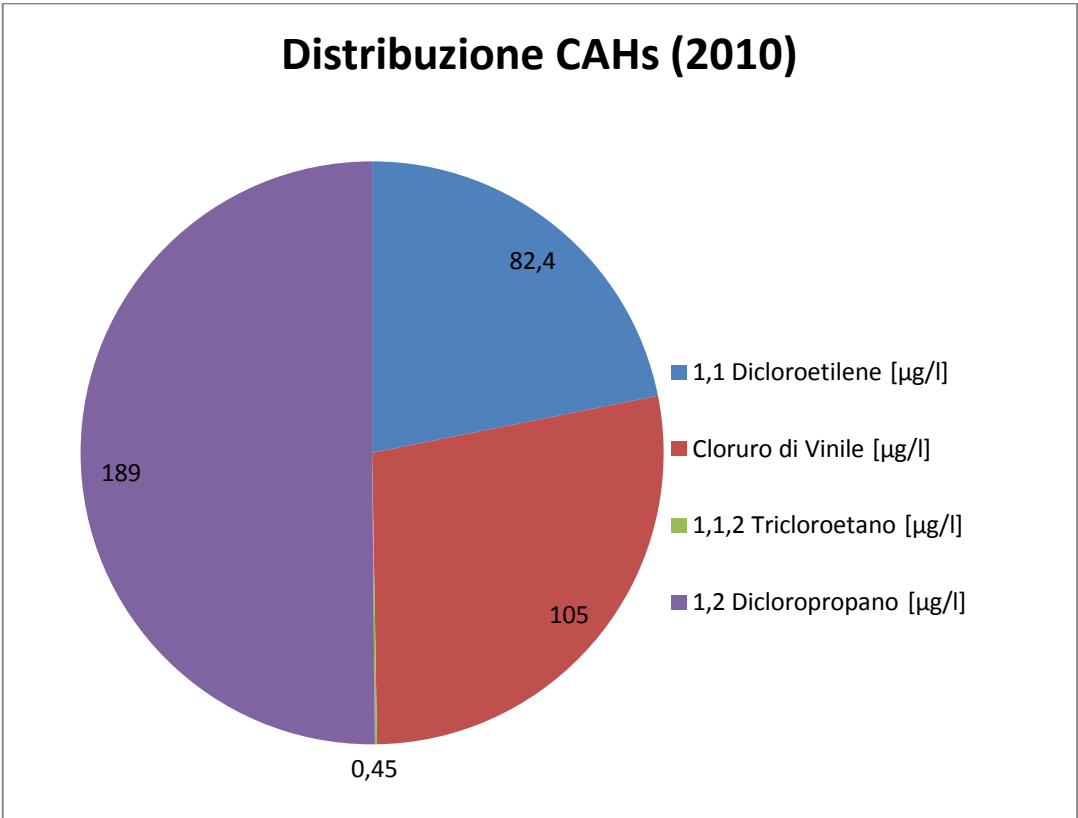


Figura 7.4.2 distribuzione dei CAHs nell'analisi di Settembre 2010.

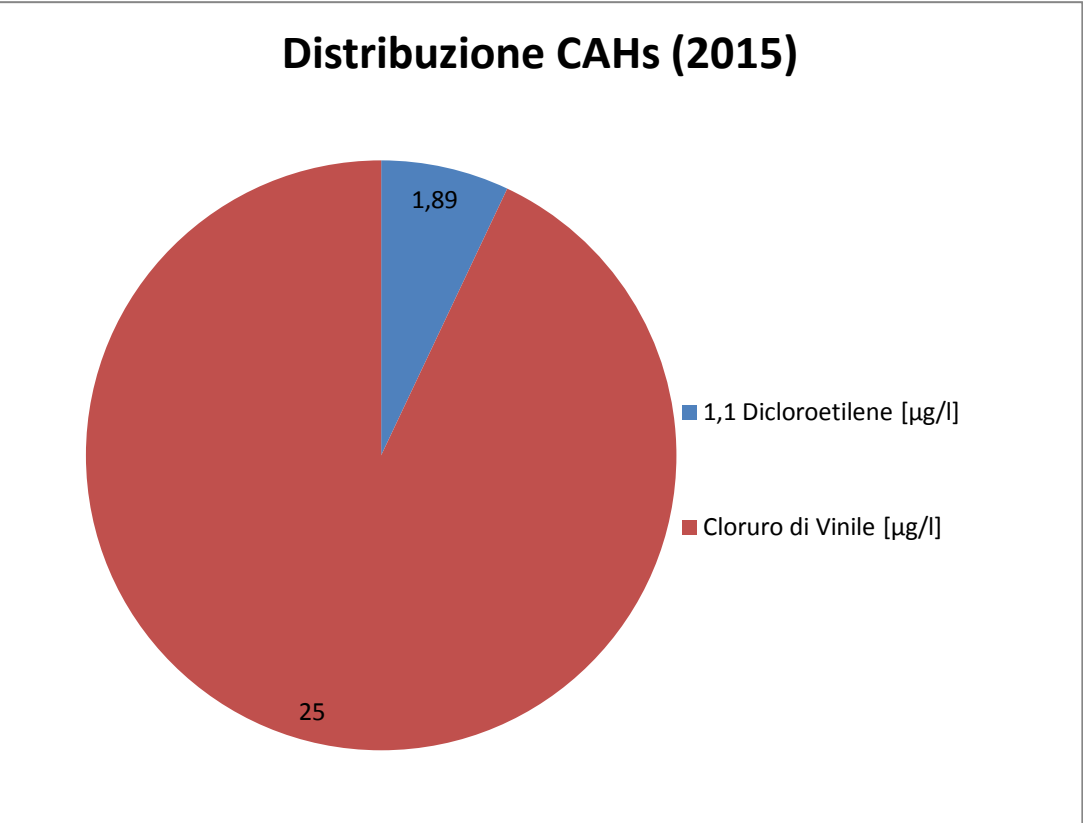
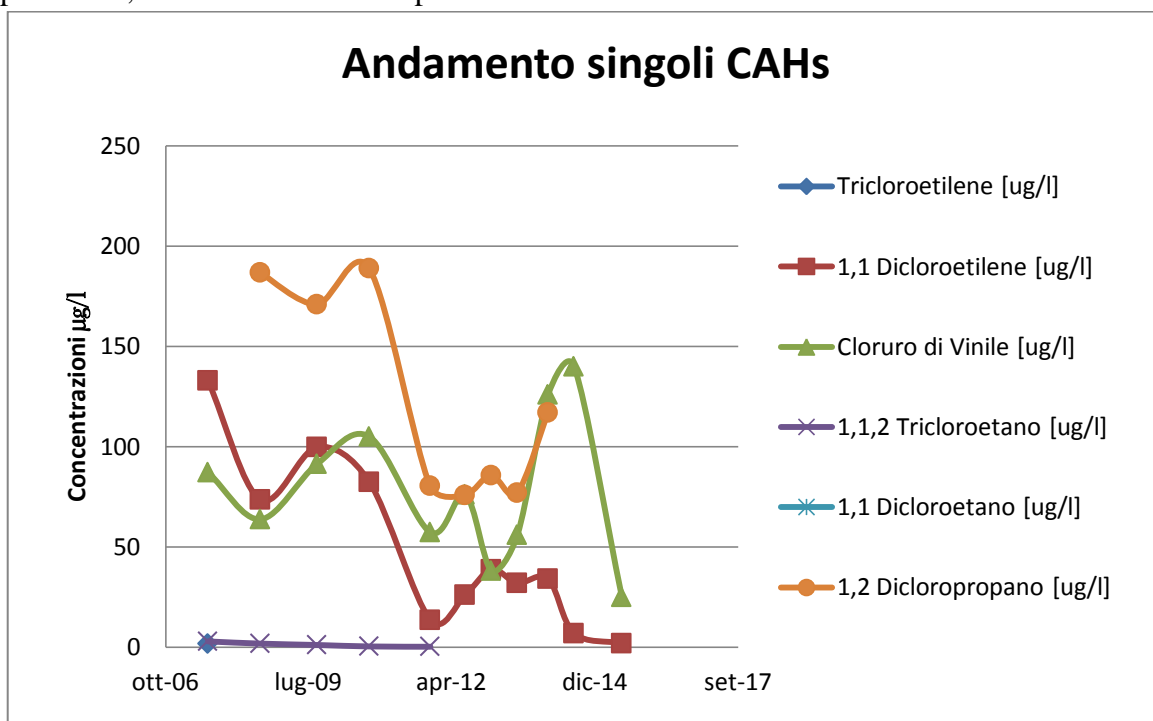


Figura 7.4.3: distribuzione dei CAHs nell'analisi di Luglio 2015.

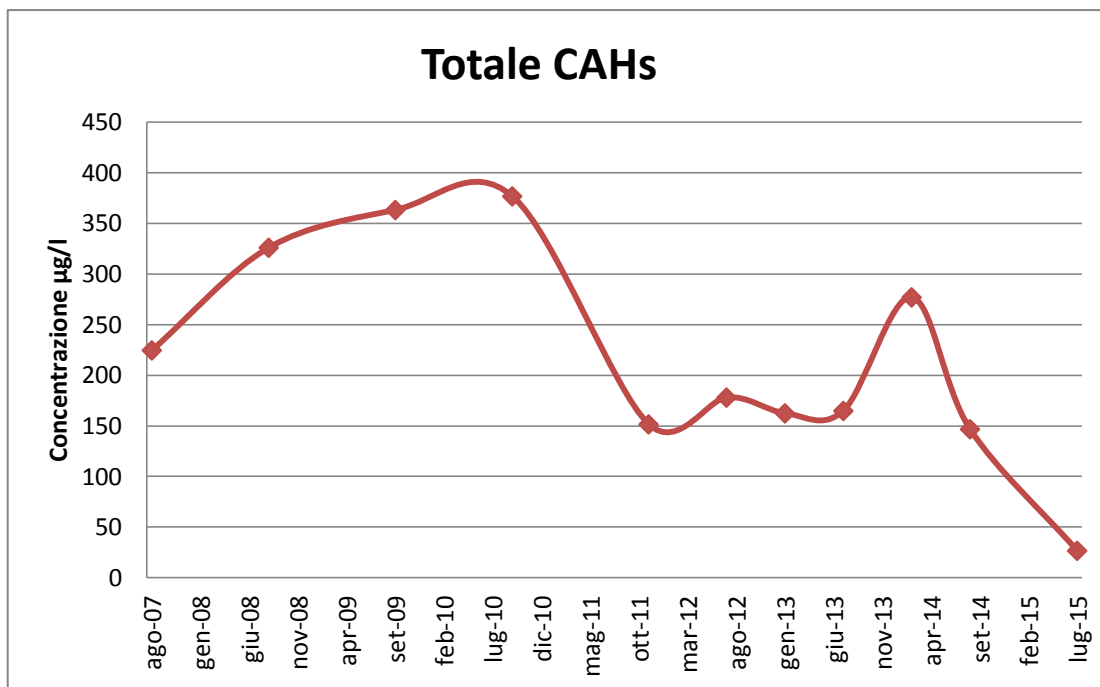
Dai diagrammi riportati nelle Fig. 7.4.2 e 7.4.3, si può notare come sia variata la distribuzione composizionale dei vari CAHs, da Settembre 2010 (anno in cui si è registrata la maggior concentrazione totale) a Luglio d 2015 (ultima analisi disponibile). Da una situazione a 1,2 Dicloropropano dominante, con circa il 50% sul totale e 1,1 DCE e VC a spartirsi il rimanente 50%, si è passati ad una situazione completamente diversa nel 2015, dove il VC occupa la quasi totalità del diagramma, relegando al 1,1DCE una piccola parte, il tutto in un contesto di forte diminuzione della somma totale dei CAHs, passati dal un totale di 376 µg/l del 2010 ad un totale di 26.89 µg/l del 2015. Occorre precisare che l'attività responsabile dell'inquinamento era, ed è tuttora, attiva, ed opera sempre nel medesimo settore; tra il 2012 ed il 2013, a seguito della completa acquisizione dell'attività, da parte di una grossa multinazionale, è stato predisposto lo studio di un piano di bonifica. Tale piano è stato realizzato ad inizio 2014, e consiste nella realizzazione di una barriera semipermeabile reattiva, posta a valle idrogeologica del sito, per tutto lo spessore dell'acquifero A0.

Si può quindi osservare, come si siano verificate le fenomenologie di degradazione descritte in precedenza, che hanno portato ad una significativo abbattimento dei composti chimicamente più complessi, facendo aumentare in proporzione, quelli più semplici, in particolare il cloruro di vinile, che nonostante non sia mai stato utilizzato nei processi produttivi, risulta al 2015 il composto dominante.



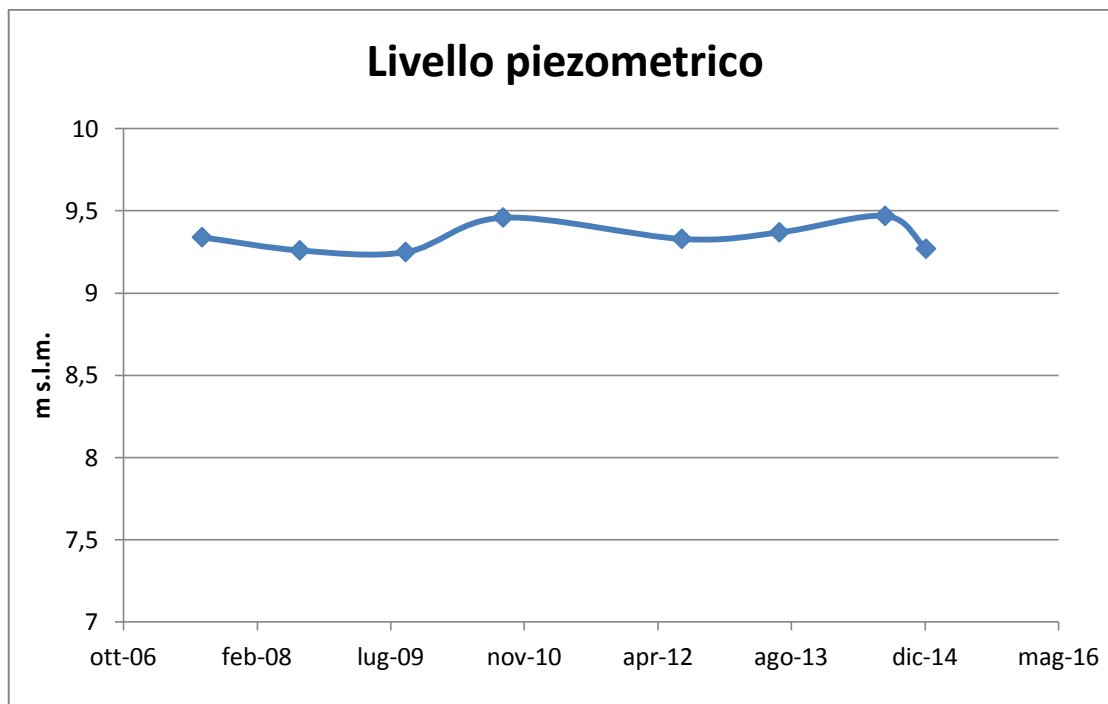
*Figura 7.4.4: andamento dei singoli CAHs nel tempo di monitoraggio (2007-2015).*

Come risulta dalla Fig. 7,4,4, è chiaro come il trend delle varie specie di organo-clorurati, sia in generale calo, fatta eccezione per cloruro di vinile, che pur seguendo il calo, si discosta dall'andamento generale, diminuendo inizialmente meno degli altri, e poi invertendo la tendenza a partire dal 2013, quando invece gli altri composti subiscono un netto calo.



*Figura 7.4.5: andamento del totale Dei CAHs nel tempo di monitoraggio (2007 – 2015).*

Il grafico riportato in Fig. 7.4.5, riporta l'andamento nel tempo del totale dei CAHs, si evidenzia un progressivo calo da Luglio 2010 ad Ottobre 2011, a cui segue un periodo di stazionarietà e poi un inversione di tendenza, infine dall'attivazione dei processi di bonifica mediante barriera semipermeabile reattiva, inizia un deciso calo.



*Figura 7.4.6: andamento del livello piezometrico durante il periodo di monitoraggio (2007 – 2015).*

In infine, si evidenzia come le oscillazioni della tavola d'acqua durante il periodo di monitoraggio siano minime, nell'ordine di qualche decina di cm, e non influiscano sull'andamento generale delle concentrazioni.

### 7.5 Settore centrale: il Comune di Ferrara

Il settore è occupato principalmente dal Comune di Ferrara ed è il principale punto di addensamento di siti inquinati.

In totale, in questa zona, si contano 7 siti in cui sono state rilevate contaminazioni in falda da CAHs, dal 2000 al 2015.

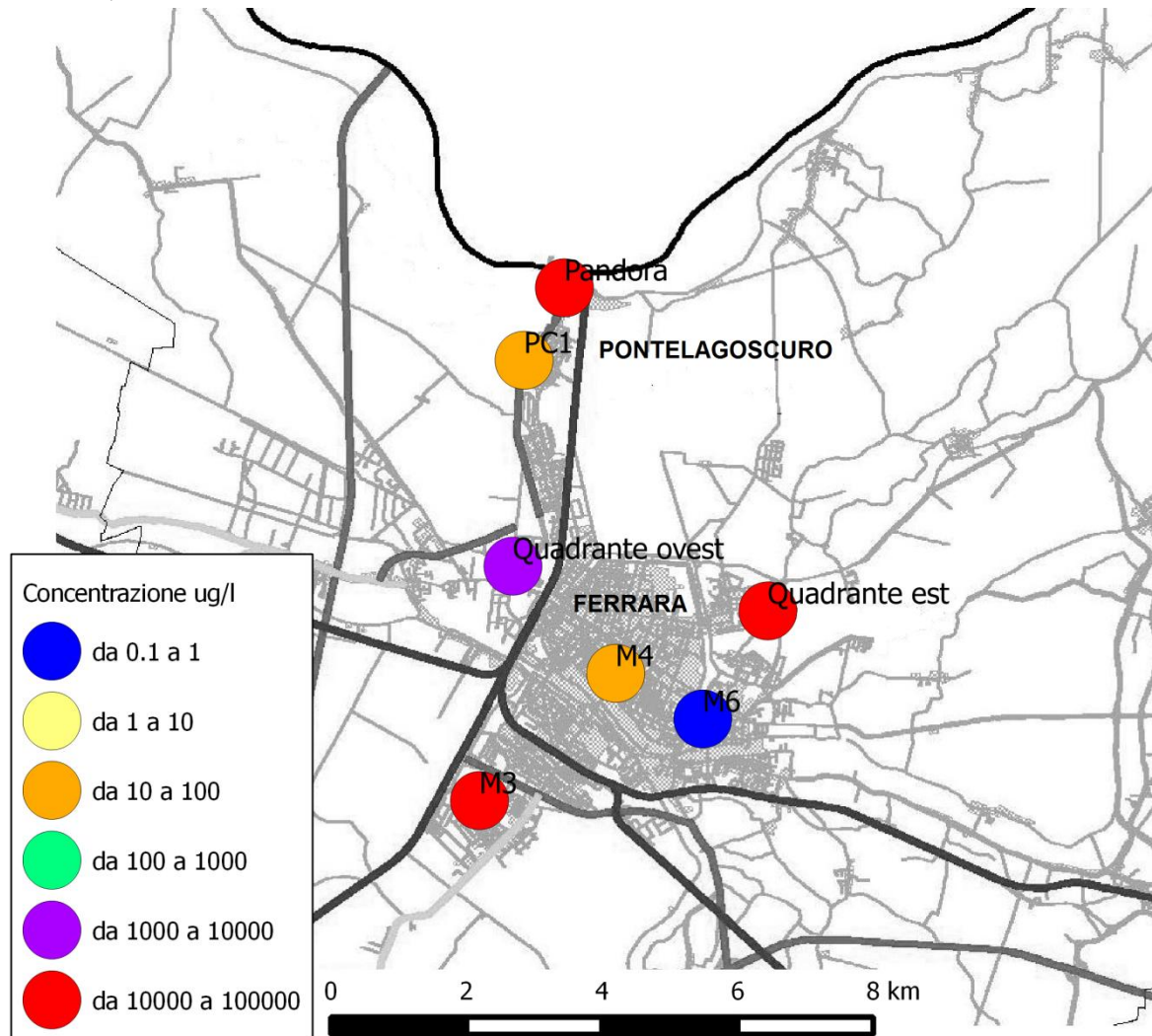


Figura 7.5.1: ubicazione siti contaminati nel comune di Ferrara

Come visibile in Fig. 7.5.1, anche qui le concentrazioni massime sono piuttosto variabili da sito a sito, partendo da concentrazioni sotto  $1 \mu\text{g/l}$ , per arrivare a siti con concentrazioni molto elevate, nell'ordine di decine di migliaia di  $\mu\text{g/l}$  (pallini rossi).

In Fig. 7.5.2, invece, sono evidenziate le aree interessate dei siti contaminati. Spicca in zona nord del Comune, il sito "Pandora", il cui *plume* si estende su una zona di diversi km di lunghezza (Nijenhuis et al., 2013).

Altrettanto notevole l'estensione del Quadrante est e del Quadrante ovest; nel caso del Quadrante ovest si tratta di una zona di nuova urbanizzazione, dove vi sono evidenze di inquinamento in acquifero A0 originate da attività passate connesse alla pulimentatura metalli.





*Figura 7.5.2: foto satellitare del comune di Ferrara, con evidenziate in rosso le estensioni delle aree interessate.*

I siti a minor estensione (M3, M4, M6), sono invece stati interessati da attività metalmeccaniche ed infine il sito PC1 è stato probabilmente contaminato da attività residue legate al vicino polo petrolchimico.

Di seguito verranno approfonditi il sito "Pandora", Quadrante est ed M3, poiché ritenuti particolarmente significativi per il contesto di studio della tesi.

## 7.6 Il sito “Pandora”

Il sito “Pandora” è stato oggetto di diversi studi, in quanto rappresenta una situazione di contaminazione notevole e particolare, di cui si è venuti a conoscenza in modo quasi casuale, e che a seguito di accurati approfondimenti svolti nei primi anni 2000, si è rivelato uno dei principali siti contaminati da composti organo-clorurati dell’intero territorio provinciale (e non solo).

Le particolarità di questo sito sono diverse, innanzitutto è uno dei rari casi in cui la contaminazione si è spinta oltre il solo acquifero freatico A0, arrivando a contaminare principalmente l’acquifero confinato A1. La seconda particolarità riguarda la tipologia di contaminante, infatti in Pandora si ha contaminazione da solo cloruro di vinile, in minima parte sono presenti altri contaminanti (1,1DCE).

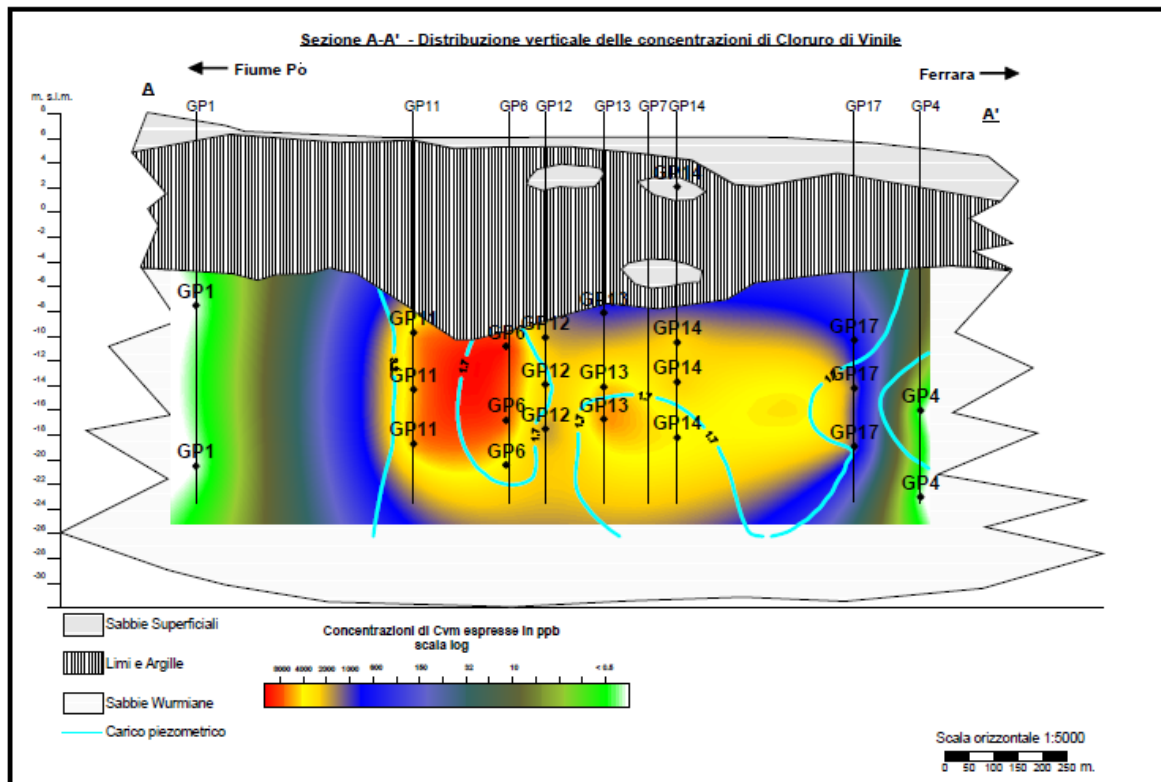


Figura 7.6.1: ricostruzione della struttura verticale del plume di VC del sito “Pandora” (Pasini et al., 2004).

Le cause di contaminazione non sono state di immediata chiarezza, tuttavia dopo accurati studi svolti tra il 2002 ed il 2007, si ritiene molto probabile che la migrazione in falda di CAHs, sia dovuta ad una discarica di peci clorurate derivanti da attività legate alla produzione di clorometani, particolarmente vivace a Ferrara nel dopoguerra (Pasini et al., 2004).

L’accumulo di questi fanghi, probabilmente in vasche interrato di ex zuccherifici scavate in profondità fino quasi al tetto di A1, ha fatto sì che i fluidi percolanti dagli accumuli siano arrivati a contaminare l’acquifero confinato, fino a circa 25m di profondità.

Trattandosi di fanghi di scarto della produzione dei clorometani erano ricchi di clorurati superiori, che si sono poi degradati, per la ricchezza locale di sostanza organica (torba) fino a lasciare solo il cloruro di vinile.

Per quanto riguarda la struttura orizzontale del plume, occorre tenere conto che l'acquifero A1 (quando i livelli idrometrici lo permettono) è alimentato dal Fiume Po, trovandosi il fiume a nord della sorgente di inquinamento; il flusso prevalente della falda, in regime di alimentazione fluviale, è grosso modo nord-sud, il plume quindi si è evoluto in tale direzione e, pur se con avanzamenti di cm all'anno, la persistenza prolungata nei decenni delle sorgenti di inquinamento, e la notevole stabilità del cloruro di vinile, hanno fatto sì che il plume raggiunga notevole estensione, con una lunghezza che supera i 2 Km, oltretutto estendendosi al di sotto della zona densamente popolata, del quartiere ferrarese di Pontelagoscuro.

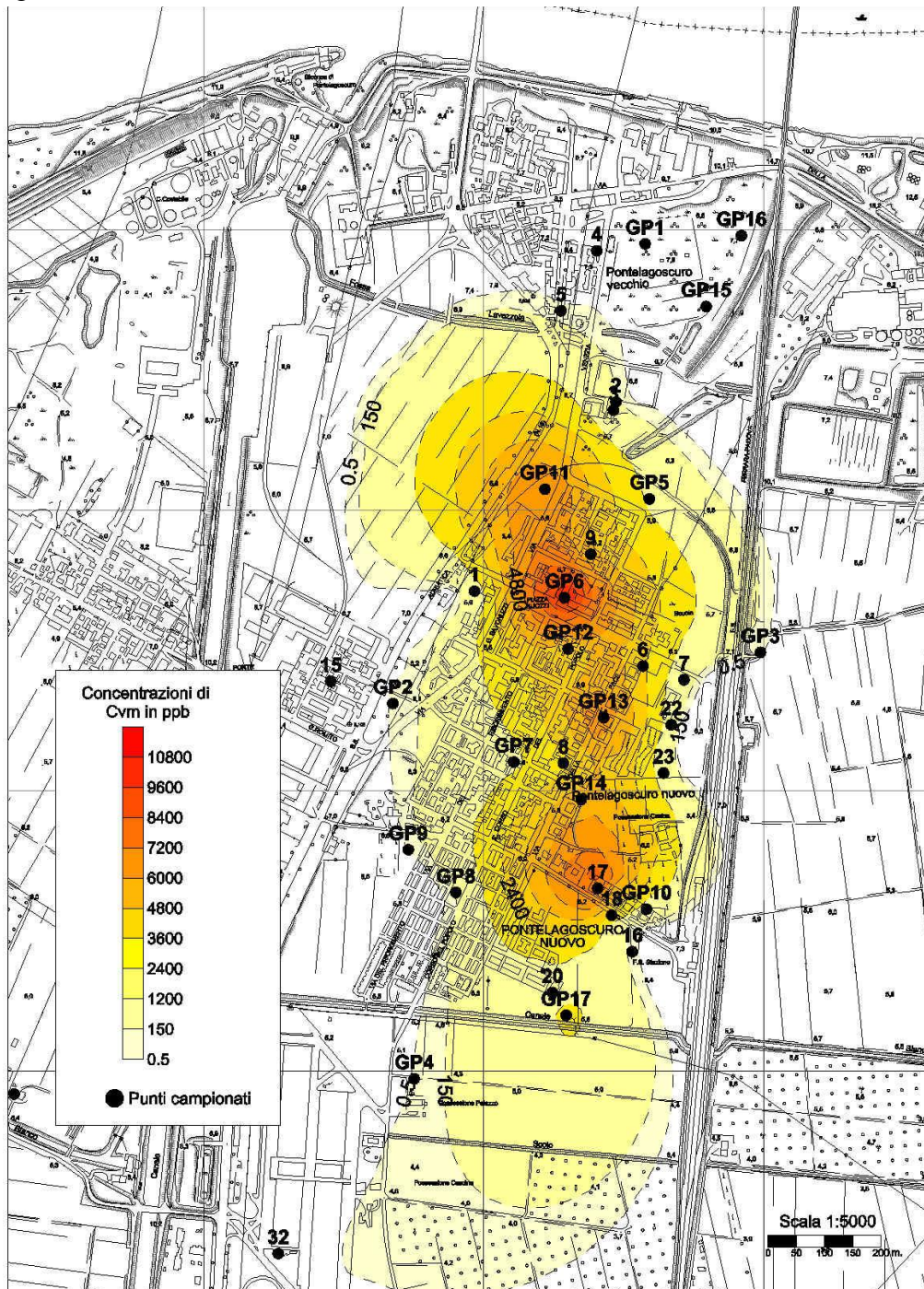


Figura 7.6.2: ricostruzione della struttura orizzontale del plume di CVM del sito Pandora (Pasini et al., 2004).

Dal punto di vista delle concentrazioni, i valori sono notevoli; come visibile nella Fig. 7.6.2, si raggiungono dei picchi intorno agli 11000  $\mu\text{g/l}$ . Si ricordi infatti, che la concentrazione massima ammessa per legge è di 0.5  $\mu\text{g/l}$ , valore abbondantemente superato anche nelle aree più periferiche del plume.

Come già anticipato, l'inquinamento si può considerare di solo cloruro di vinile, è infatti trascurabile la presenza (minima) di altri composti organo-clorurati, tra cui si segnalano solo 1,1DCE ed etilene, quest'ultimo assumibile come il metabolita finale del VC, privo di cloro.

Attualmente non sono in atto opere o programmi di bonifica, in seguito agli studi sono state attuate alcune norme di messa in sicurezza, sigillando diversi pozzi artesiani attingenti l'acquifero contaminato ed in cui si erano rilevate concentrazioni oltre limite CSC di cloruro di vinile.

### 7.7 Il Quadrante est

L'area del Quadrante est è stata oggetto di operazioni di cavamento di argilla, ad opera di una fornace, negli anni della ricostruzione post bellica. Al termine della coltivazione, risultarono residue ampie cave a cielo aperto, profonde fino a cinque - sei metri. In equilibrio con la falda di A0 queste cave erano riempite d'acqua per la maggior parte della loro estensione. La continua ricerca di siti in cui smaltire rifiuti solidi urbani fece diventare appetibili tali cave, tanto da essere riempite di rifiuti, prevalentemente solidi urbani, durante gli anni '70. Tuttavia si è poi ricostruito che non furono smaltiti solo rifiuti civili, ma anche industriali, contenenti altissime concentrazioni di composti organo-clorurati.

Le analisi chimiche e gli studi idrogeologici effettuati a partire dal 2003 hanno fatto emergere con chiarezza, da un lato la complessità della situazione geologica e idrogeologica del sito, dall'altro la gravità della contaminazione legata ai solventi clorurati.

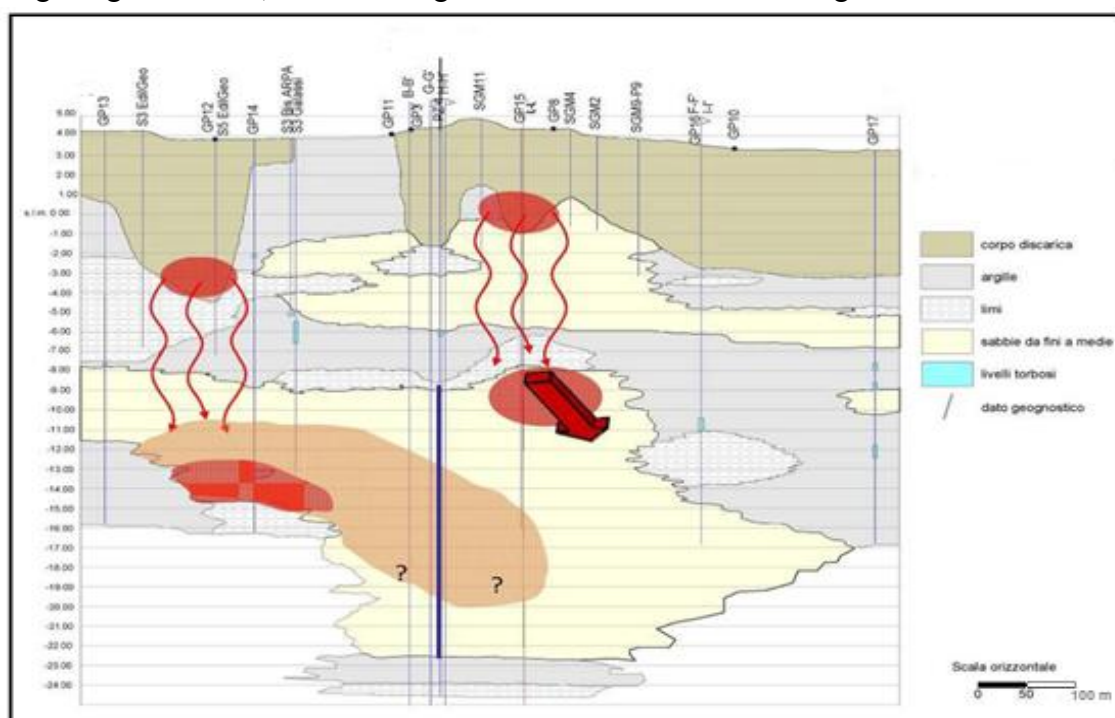
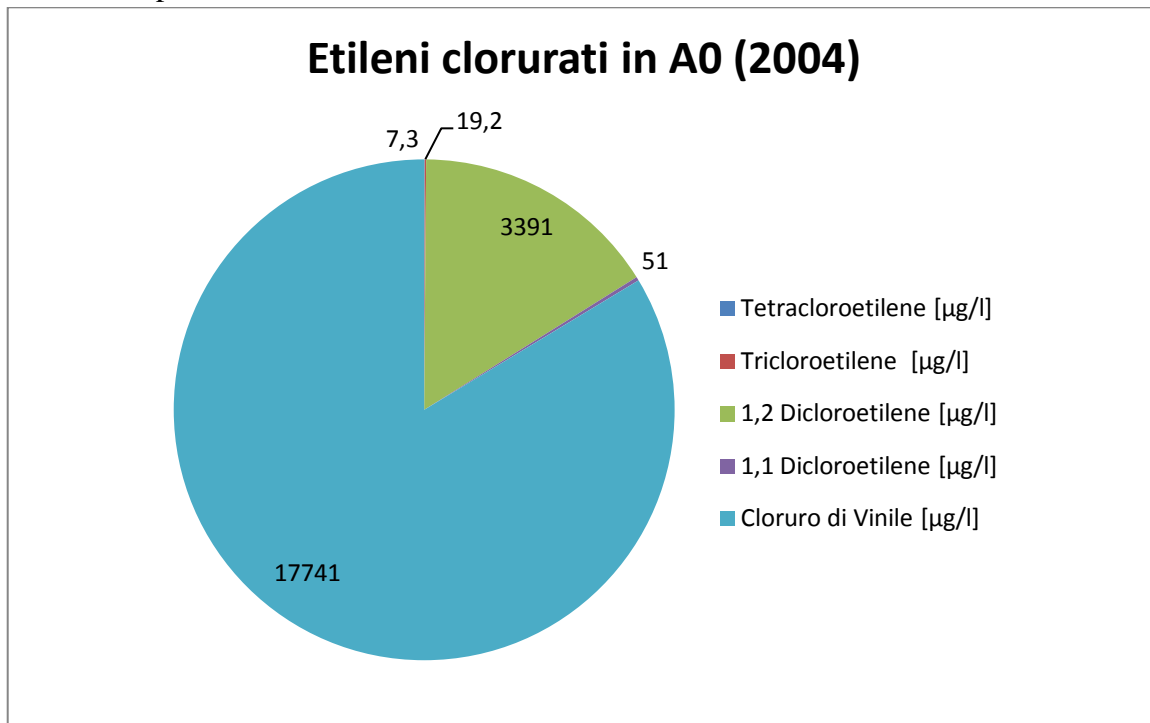


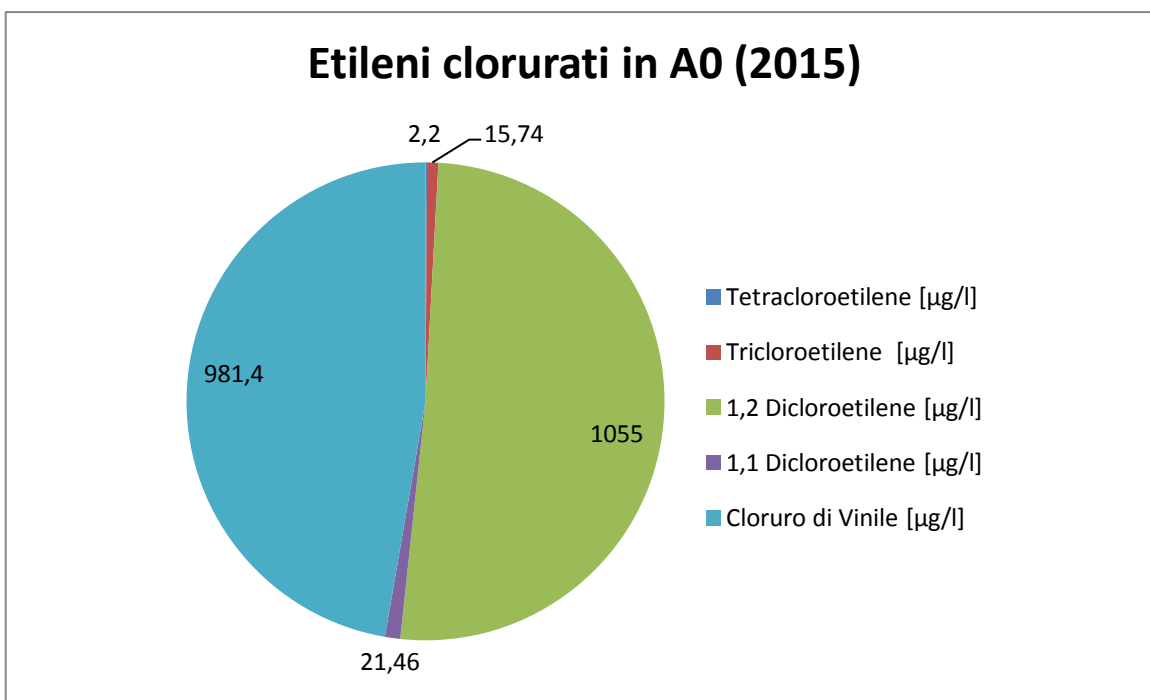
Figura 7.7.1: modello concettuale di diffusione dei contaminanti nelle falde del Quadrante est (Gargini et al., 2010).

In Fig. 7.7.1, è riportato il modello concettuale che spiega la contaminazione nelle falde del sito; come per il plume “Pandora”, infatti, anche qui si è verificata la contaminazione dell’acquifero confinato A1, contaminazione che, probabilmente, è stata causata a seguito della percolazione di masse liquide DNAPL attraverso gli acquitardi interposti.

Da un punto di vista chimico, nel Quadrante est si trova un ampio spettro di specie di clorurati, in particolare etileni ed etani.



*Figura 7.7.2: distribuzione degli etileni clorurati nell’acquifero A0, in analisi del 2004.*



*Figura 7.7.3: distribuzione degli etileni clorurati nell’acquifero A0, in analisi del 2015.*

Nei diagrammi a torta di Fig. 7.7.2 e 7.7.3, sono riportate le distribuzioni di concentrazione degli etileni clorurati rilevati nell'acquifero A0 nel 2004 (anno con maggiori concentrazioni rilevate) e nell'ultima analisi disponibile del 2015. Si noti come il VC sia l'inquinante più presente, con un picco di 17741 µg/l nel 2004, e come assieme al 1,2DCE occupi praticamente tutto il campo degli etileni, relegando il PCE ed il TCE a spazi (concentrazioni) minori.

Nel 2015, a fronte di una consistente diminuzione del totale, VC e 1,2DCE sono circa in proporzioni equivalenti, mentre si registrano ancora piccole concentrazioni di PCE e TCE.

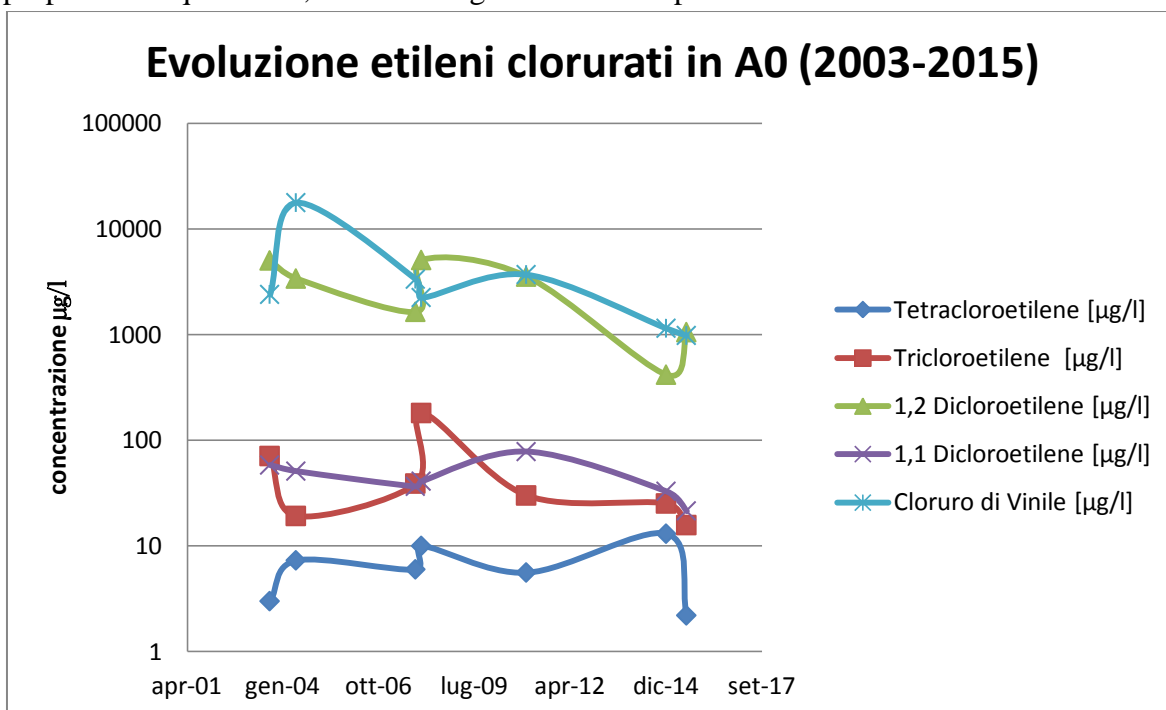


Figura 7.7.4: evoluzione degli etileni clorurati in acquifero A0, nel periodo 2003-2015.

Il grafico a dispersione in Fig. 7.7.4 (con ordinate in scala logaritmica), mostra invece l'andamento degli etileni in tutto l'arco temporale delle indagini, relativamente al piezometro più contaminato: nel contesto di un'evoluzione piuttosto articolata e varia, si noti come i composti dominanti siano costantemente il VC ed il 1,2DCE, con concentrazioni che hanno ordini di grandezza superiori agli altri.

Nel sito, a partire dal 2013 sono state avviate opere di bonifica, in primo luogo atte a limitare il più possibile l'infiltrazione di acque meteoriche nei corpi discarica, tramite l'impermeabilizzazione del tetto di tali corpi. In secondo luogo, a partire da Febbraio 2015, è a pieno regime un sistema di pompaggio per l'estrazione ed il trattamento *off site* del percolato dai corpi discarica.

In Fig.7.7.5 è netta la diminuzione del totale di tutti i CAHs, che passa dai 21210 µg/l del 2004 ai 2079 µg/l del 2015.

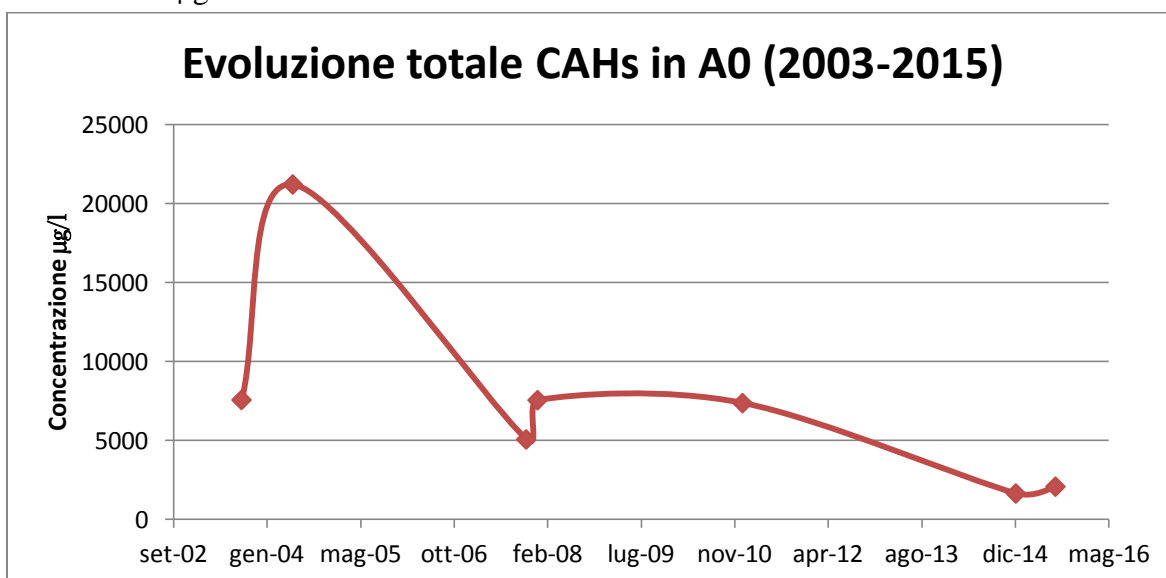


Figura 7.7.5: evoluzione del totale dei CAHs in acquifero A0, nel periodo 2003-2015.

Per quanto concerne la presenza e la distribuzione degli etani clorurati in acquifero A0, si sottolinea come essi siano presenti in concentrazioni nettamente inferiori rispetto agli etileni, raggiungendo infatti, un totale massimo di 14.2 µg/l, rilevato nel Gennaio 2011. La distribuzione degli etani clorurati in A0 è riportata nel grafico di Fig. 7.7.6.

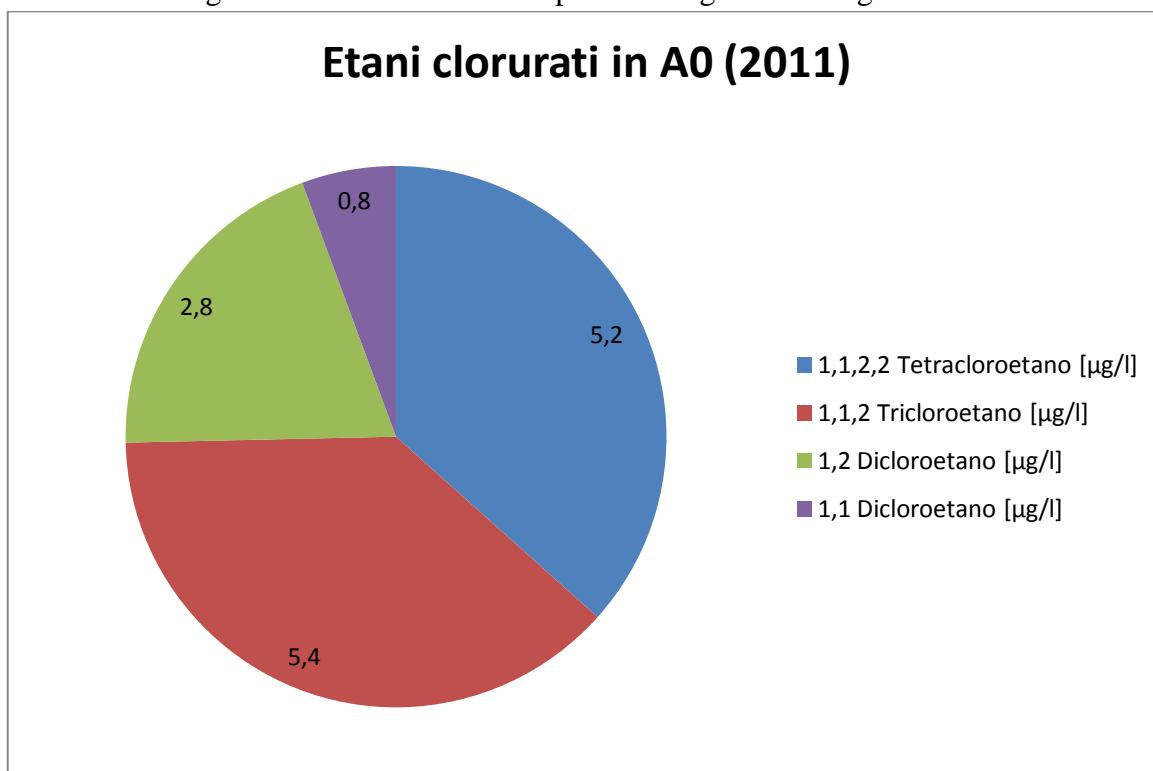


Figura 7.7.6: distribuzione degli etani clorurati, in acquifero A0, nel Gennaio 2011.

Infine uno sguardo alla situazione dell'acquifero A1, pure coinvolto dalla contaminazione, e di cui sono riportati, nelle Fig. 7.7.7 e 7.7.8, le distribuzioni di etileni ed etani clorurati.

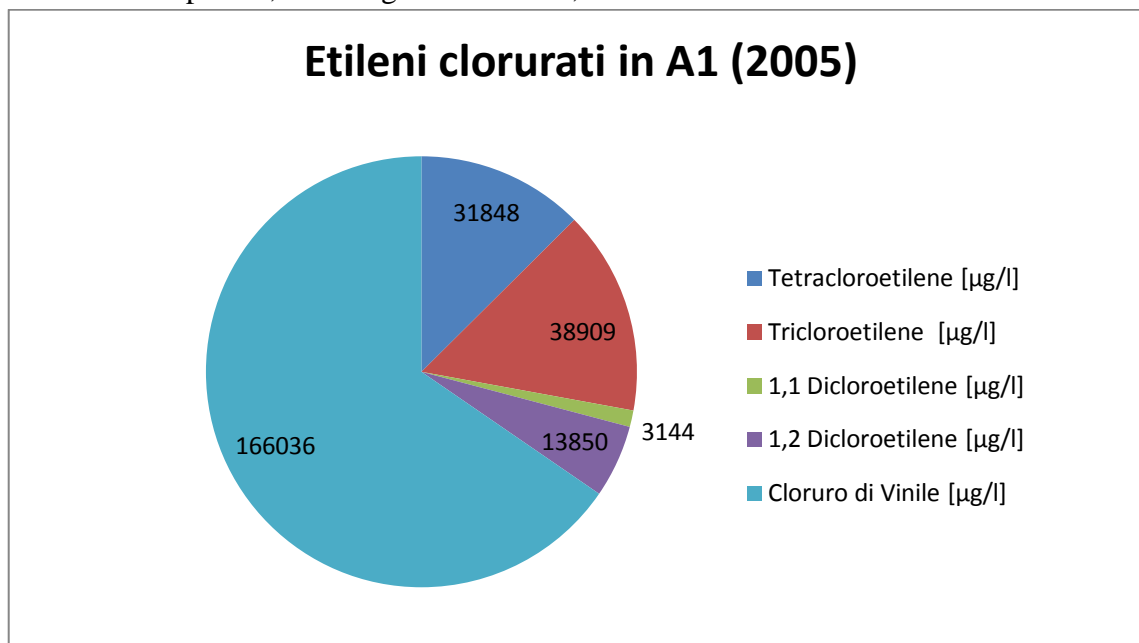


Figura 7.7.7: distribuzione degli etileni clorurati nell'acquifero A1, in analisi del 2005.

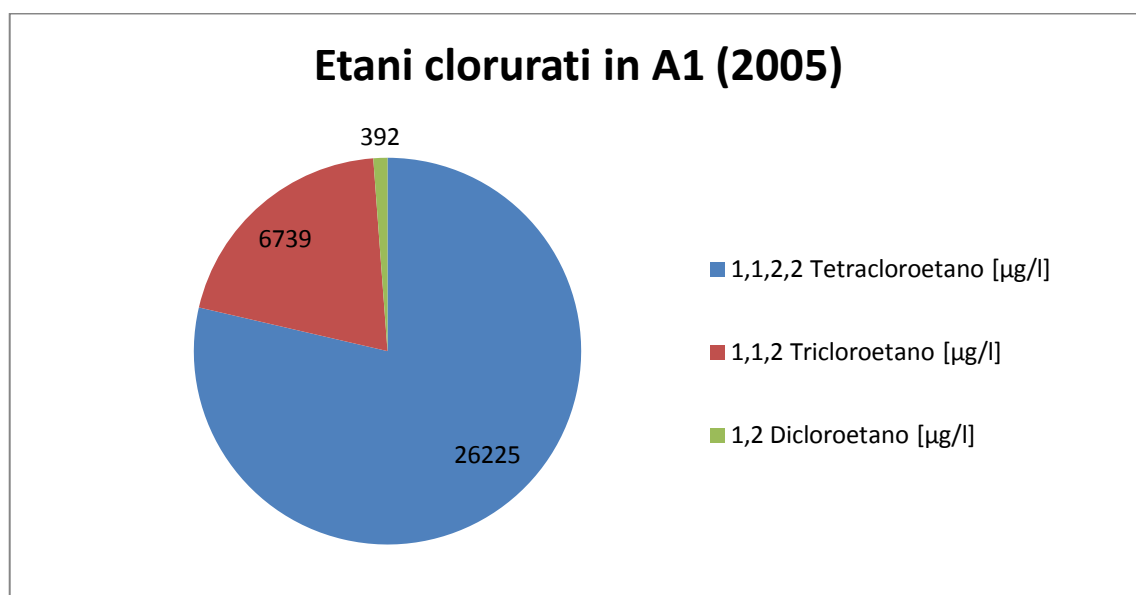


Figura 7.7.8: distribuzione degli etani clorurati nell'acquifero A1, in analisi del 2005.

Ancora una volta il protagonista degli etileni è il VC, con concentrazione massima rilevata di ben 166036 µg/l. Sembrano decisamente minori le concentrazioni degli altri analiti, pur con valori aventi ordini di grandezza oltre le CSC. Stesso discorso anche per gli etani clorurati, dominati dal 1,1,2,2TeCA con una concentrazione di 26225 µg/l seguito da 1,1,2TCA (6739 µg/l) e 1,2DCA (392 µg/l). Occorre precisare che i dati disponibili sull'acquifero confinato sono stati acquisiti non da piezometri ma con la tecnica *direct push*, ovvero una tecnica di sondaggio e campionamento speditiva che, tramite sistema di aste meccaniche, con punta forata, consente di campionare acque di falda fino a profondità di 25-30 m, permettendo di coprire rapidamente anche vaste aree di indagine.



## 7.8 Il sito M3

Il sito M3 evidenzia una storia piuttosto comune ai siti contaminati da composti organo-clorurati. Trattasi di un sito in cui, in passato, era insediata una grossa industria metalmeccanica per la produzione di utensili. Dagli anni '60 agli anni '80, sono stati utilizzati, senza particolari attenzioni ambientali, grandi quantità di solventi, principalmente a base di etileni clorurati, quali PCE, TCE (Trielina) e 1,2DCP, particolarmente apprezzati in ambito industriale per le loro proprietà sgrassanti e la loro elevata volatilità, che ne rendevano efficace e veloce l'utilizzo. Il sito quindi, oltre a rivelarsi molto pesantemente contaminato da solventi clorurati, ha presentato anche alcune difficoltà nella caratterizzazione. Ripercorrendo gli atti amministrativi che ne hanno guidato le procedure, si è scoperto come siano state necessarie più campagne di indagini piezometriche per rendersi conto dell'effettivo tasso di inquinamento del sito. Nella Fig. 7.8.1, sono riportate, su foto satellitare dell'area, le ubicazioni di piezometri installati in due successive campagne piezometriche: in rosso i piezometri installati nel Aprile 2010 ed in giallo i piezometri installati nell' Aprile 2011. Tutti i piezometri in questione sono filtrati nell'acquifero A0, in un intervallo compreso tra -1 e -5 m dal p.c.

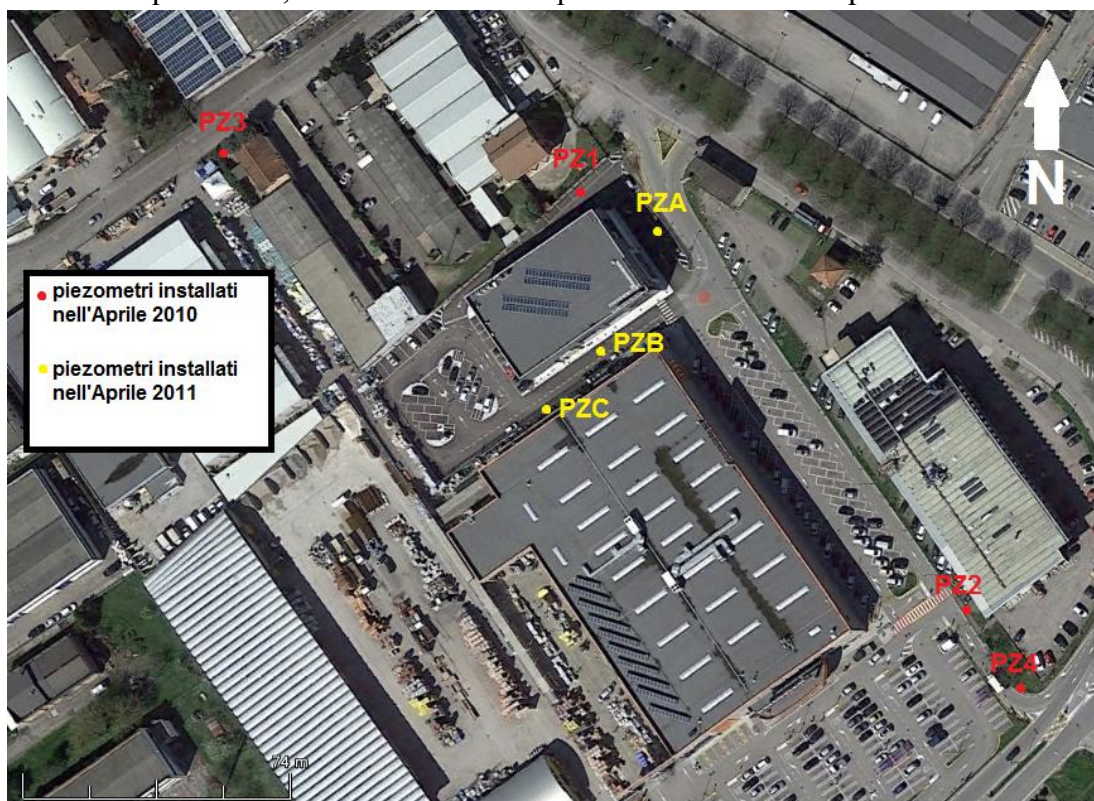


Figura 7.8.1: foto satellitare del sito, con riportati i piezometri installati nel 2010 e nel 2011.

PIEZOMETRO	PZ1	PZ2	PZ3	PZ4	PZA	PZB	PZC
<b>ANALITA</b>							
Tetracloroetilene [ug/l]	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	2068,8	23,2	<0,1
Tricloroetilene [ug/l]	64,5	2,7	<0,1	<0,1	5295,4	60,5	<0,1
1,2 Dicloroetilene [ug/l]	290	<1	<1	<1	92,75	0,91	0,61
1,1 Dicloroetilene [ug/l]	0,97	0,08	<0,05	<0,05	18243,5	124	269,5
Cloruro di Vinile [ug/l]	10,1	14,71	<0,04	<0,04	98,5	2,2	56,7
1,2 Dicloropropano [ug/l]	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,16	<0,02

Tabella 7.8.1: analisi dei CAHs, in acquifero A0, Aprile 2011.

In Tabella 7.8.1 sono riportati i dati analitici effettuati nell'Aprile 2011. Come è possibile notare, vi sono ingenti differenze di concentrazione tra piezometri vicini, in particolare tra PZ1 e PZA. Tale differenza stupisce ancor più se si considera che PZ1 è a valle idrogeologica di PZA; dalla piezometria rilevata nel 2009, infatti, il flusso è grossomodo NE-SO (per orientarsi si faccia riferimento al nord indicato in alto a destra in Fig. 7.8.1). Tutto ciò a testimonianza dell'importanza di un'accurata pianificazione della campagne di indagini piezometriche, poiché per loro natura idrochimica, e anche grazie ai bassissimi gradiente idraulici, i CAHs tendono a stazionare molto nella medesima posizione; una non sufficientemente accurata indagine può non rilevare inquinamenti anche gravi, come in questo caso, dove il piezometro più contaminato ha fatto registrare, nel 2011, oltre 25000 µg/l di composti organo-alogenati totali. Le evidenze della caratterizzazione manifestano la elevata eterogeneità nella distribuzione della contaminazione da clorurati, anche a piccola scala.

Dal Maggio 2014 è operativa nel sito un'azione di bonifica delle acque con sistema *pump and treat*; gli ultimi dati disponibili hanno rilevato una concentrazione totale dei CAHs di 6674 µg/l, nettamente inferiore ai dati di partenza.

### 7.9 Altri siti del Comune di Ferrara

- **Sito PC1:** trattasi di un sito destinato all'insediamento di un punto vendita carburanti. In sede di indagini di caratterizzazione preliminare, è emersa contaminazione da composti organo-clorurati nell'acquifero A0. Dall'ultima analisi disponibile, nel Gennaio 2008, risulta una concentrazione di 46.55 µg/l totali, ripartiti secondo il diagramma in Fig. 7.9.1. Le cause di contaminazione sono di difficile ricostruzione, nonché oggetto di contenziosi legali tra le proprietà succedutesi nel tempo; probabilmente, si può ritenere plausibile una contaminazione derivata da alcune pregresse attività legate al complesso petrolchimico adiacente.

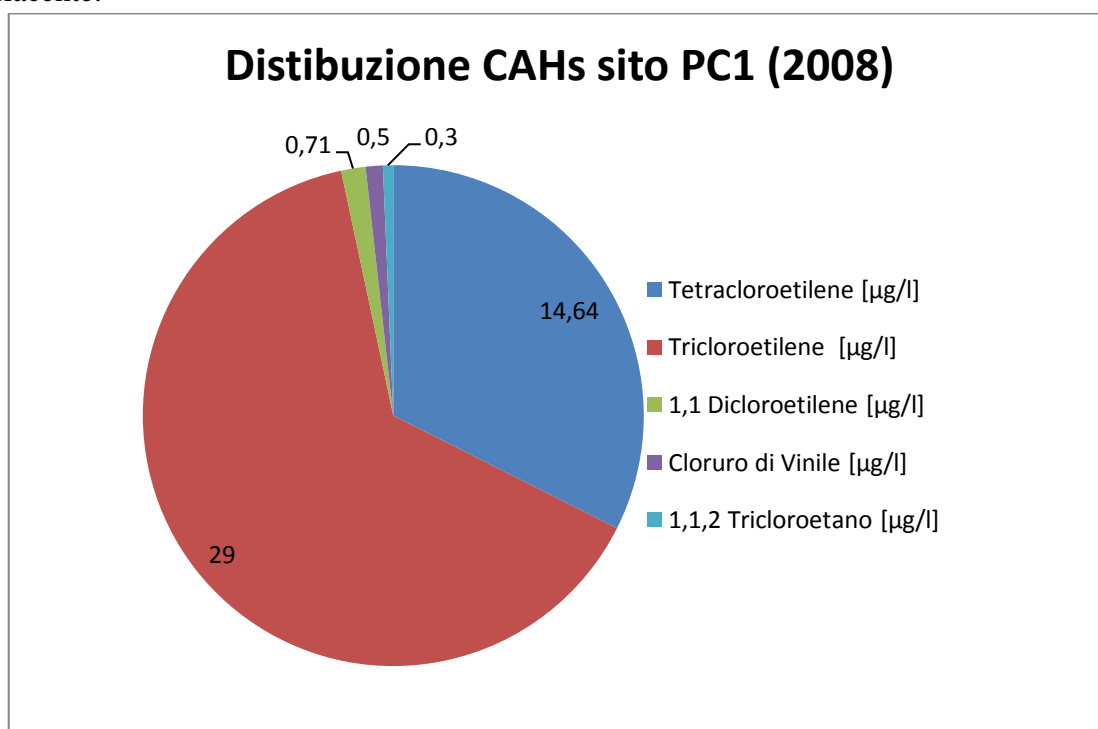


Figura 7.9.1: distribuzione dei CAHs in Acquifero A0 nel 2008.

- **Quadrante ovest:** è un sito vasto ed eterogeneo, raggruppante diverse attività succedutesi nel tempo; è diviso in diverse sottosezioni ognuna con procedimento diverso, ma comunque accomunate da una contaminazione da CAHs in falda freatica. La sorgente primaria di contaminazione è certamente unica, legata ad una vecchia fabbrica di bilance, con trattamento metalli tramite solventi. L'individuazione della sorgente è stata ottenuta grazie alla applicazione del fingerprinting isotopico (Nijenhuis et al., 2013).

Risultano prevalenti gli etileni clorurati (PCE; TCE; 1,2DCE; 1,1DCE; VC) presenti in concentrazioni assai variabili, con picchi di oltre 2000 µg/l per il 1,2DCE, mentre il VC ha raggiunto picchi intorno ai 700 µg/l. Per la famiglia degli etani clorurati sono invece principalmente presenti 1,1,2,2TeCA e 1,1,2TCA con concentrazioni anche di 1800 µg/l. La contaminazione riguarda solamente l'acquifero A0.

- **Siti M4 ed M6:** entrambi i siti sono stati caratterizzati in seguito alla decisione di riqualificare vecchi stabilimenti in disuso.

Nel sito M4 era insediata un'azienda operante nell'ambito metalmeccanico, con produzione di utensili da cucina in acciaio inossidabile; tipologia di industria che come si è già visto, ha fatto uso frequente ed ingente di solventi a base di composti organo-clorurati.

La contaminazione rilevata è costituita principalmente da etileni clorurati, distribuiti secondo quanto riportato nel grafico di in Fig. 7.9.2. Le concentrazioni totali sono nel tempo diminuite, anche a seguito delle opere di riqualificazione del sito, dove per la realizzazione dei nuovi stabilimenti abitativi, sono stati rimossi i volumi di terreno contaminato. Sul sito è attivo un sistema di monitoraggio delle acque, tramite rete di piezometri filtrati nell'acquifero A0. Come detto, le analisi hanno evidenziato un netto calo, si è passati infatti da un totale di 91.33 µg/l rilevate ad Ottobre 2011, ad un valore di 26.43 µg/l registrato a Settembre 2015.

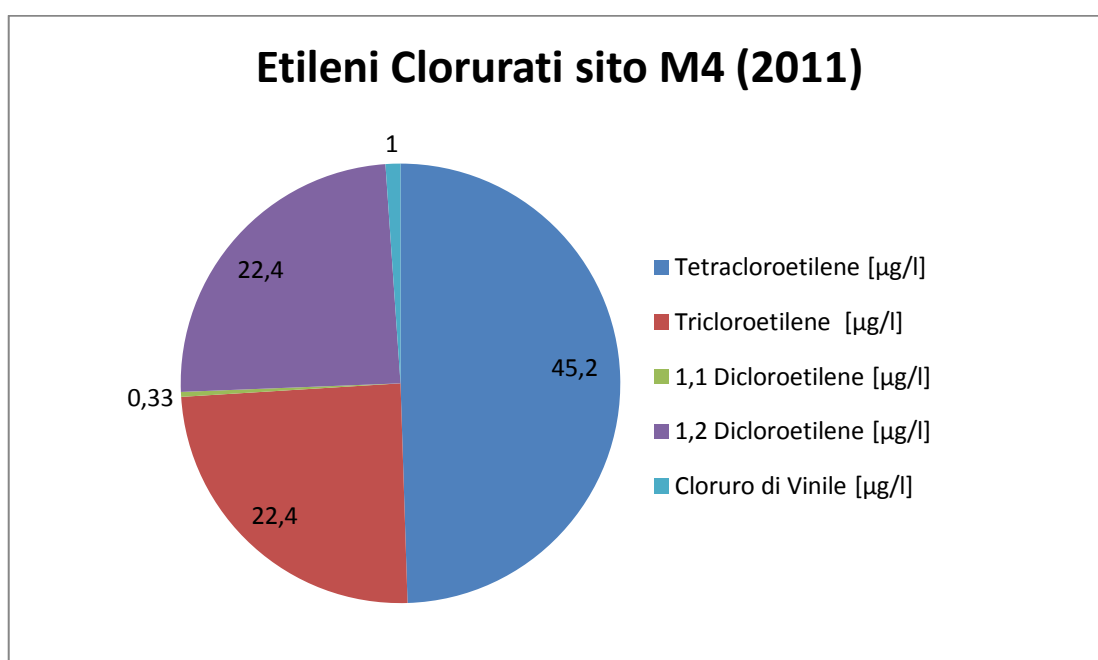


Figura 7.9.2: distribuzione degli etileni clorurati, in acquifero A0, analisi Ottobre 2011.

Nel sito M6, invece, sono state rimosse cisterne interrato legate ad attività pregresse, che probabilmente hanno fatto uso di composti organo-clorurati. La contaminazione, riscontrata nell'acquifero A0, è costituita solo da 1,2 Dicloropropano, con concentrazione bassa, corrispondente a 0.31 µg/l, (ultima analisi del Gennaio 2013).

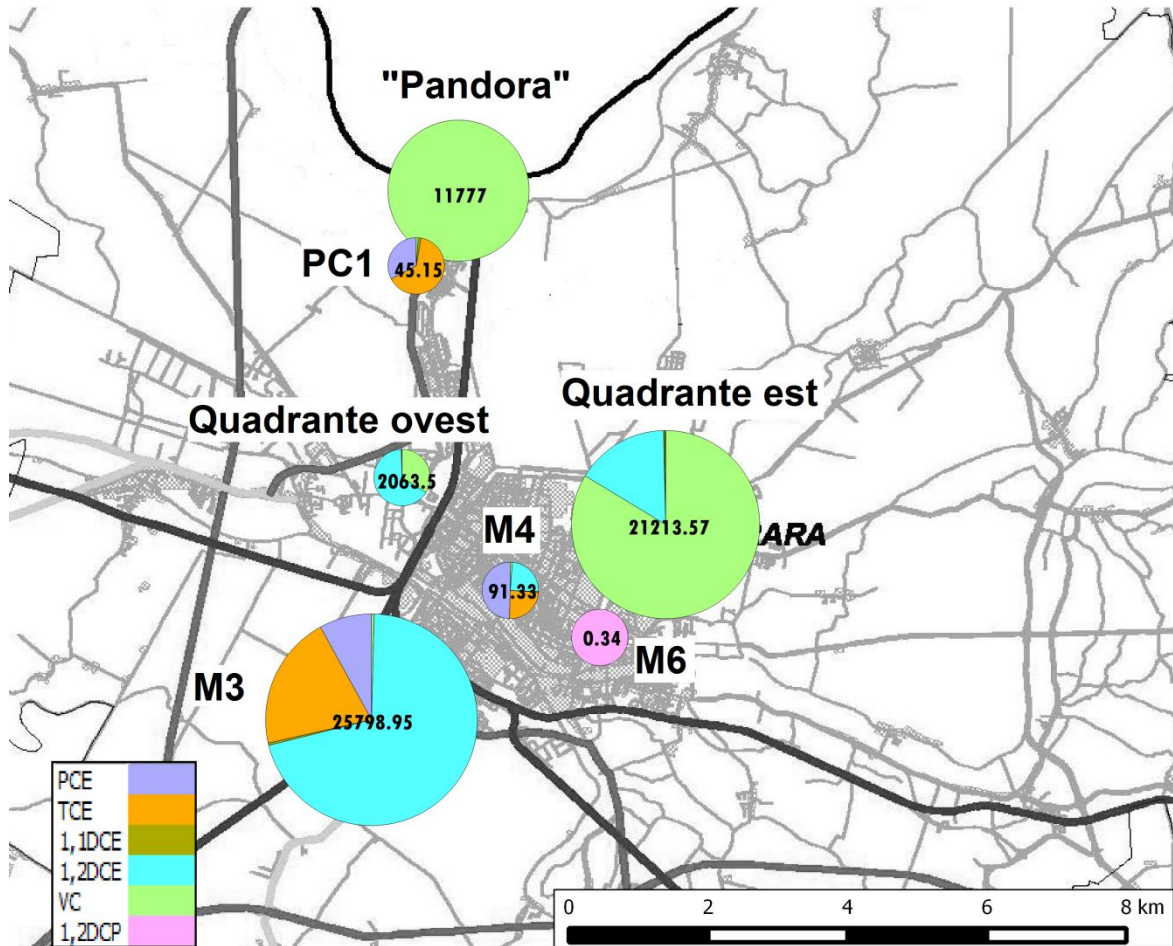


Figura 7.9.1: diagrammi con la distribuzione dei principali CAHs rilevati nei rispettivi anni di concentrazione totale più elevata.

In Fig. 7.9.1, sono raggruppati tutti i siti appartenenti alla zona centrale della Provincia, in particolare nel Comune di Ferrara. I diagrammi a torta evidenziano le variazioni composizionali del piezometro risultato più inquinato sulla base della somma totale di tutti i CAHs. Il totale è riportato al centro di ogni diagramma.

Si segnala che tutti questi valori sono riferiti all'acquifero A0, fatta eccezione per il sito "Pandora", il cui valore è riferito all'acquifero confinato A1.

## 7.10 Altri siti del territorio provinciale

Spostando l'attenzione sul settore centro-orientale della Provincia di Ferrara, già dalla Fig. 7.10.1, si nota un diradamento geografico dei siti, ubicati per lo più nelle vicinanze dei comuni più popolati (Copparo, Portomaggiore, Argenta e Comacchio). Di seguito verranno descritti i siti, nei loro tratti più significativi.

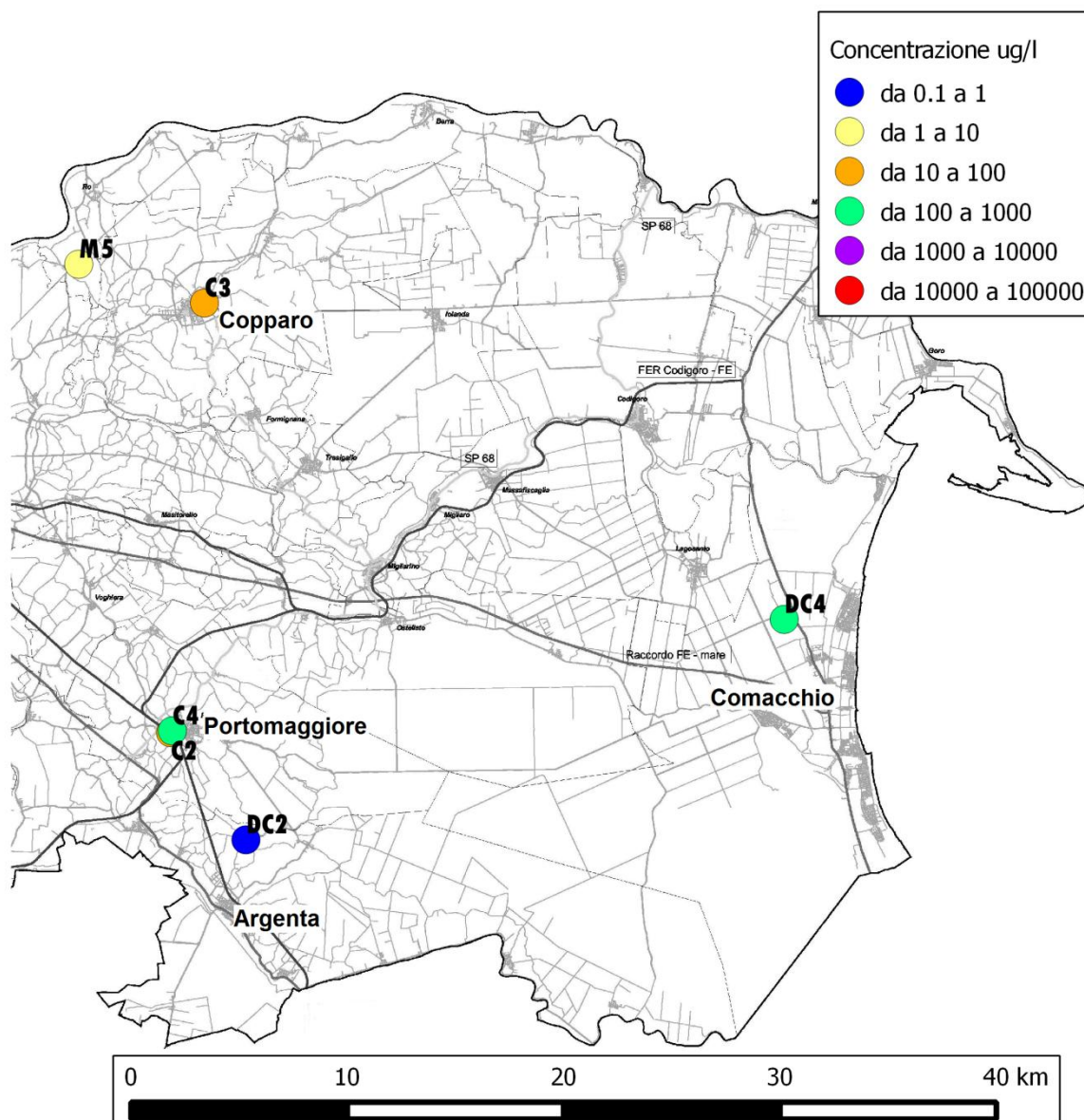


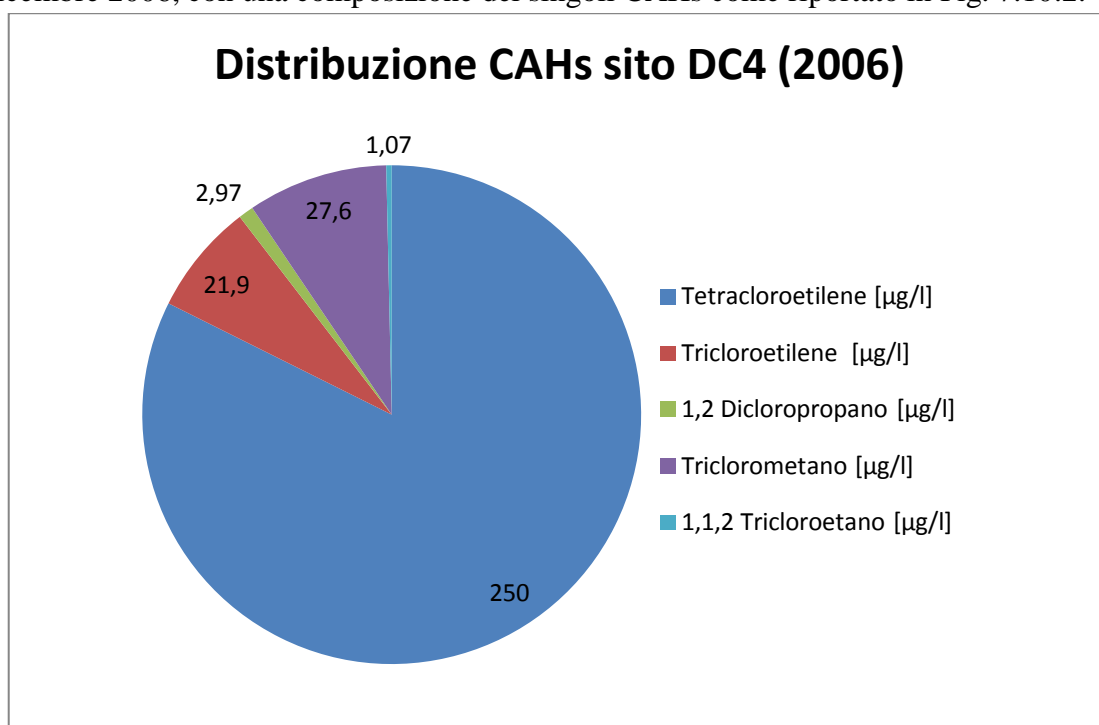
Figura 7.10.1: ubicazione siti contaminati, nel settore centro-orientale del territorio provinciale.

Si segnala che alla scala grafica della Fig. 7.10.1, il sito C4 risulta sovrapposto al sito C2, in quanto ubicati geograficamente molto vicini. La tonalità di colore del sito C2 è oca, indicando quindi in un intervallo di concentrazione massima totale rilevata tra 10 e 100  $\mu\text{g/l}$ .

- **Sito M5:** in questo sito si è rilevata contaminazione in acquifero A0 da CAHs. Per anni qui ha operato un'importante azienda di produzione di cerchi in lega per automobili. In corrispondenza dello stabilimento adibito alla verniciatura si sono riscontrate, in analisi effettuate a Giugno 2012, concentrazioni di poco superiori alle CSC di 1,1,2TCE e 1,2DCP, analisi che, ripetute nel Novembre 2013, hanno evidenziato la sola presenza di VC in concentrazione massima di 1.01 µg/l. Al momento è allo studio un intervento di bonifica.

- **Siti DC4:** nel sito in oggetto l'inquinamento è stato scoperto in seguito al ritrovamento di una discarica abusiva di rifiuti vari, in un sito in cui era insediata un'azienda operante nel settore del commercio di bevande. Verosimilmente l'inquinamento è dovuto alla discarica di rifiuti e non all'attività precedentemente svolta dall'azienda.

Il picco massimo di concentrazione totale rilevata nell'acquifero A0 è stata di 303 µg/l nel Dicembre 2006, con una composizione dei singoli CAHs come riportato in Fig. 7.10.2.

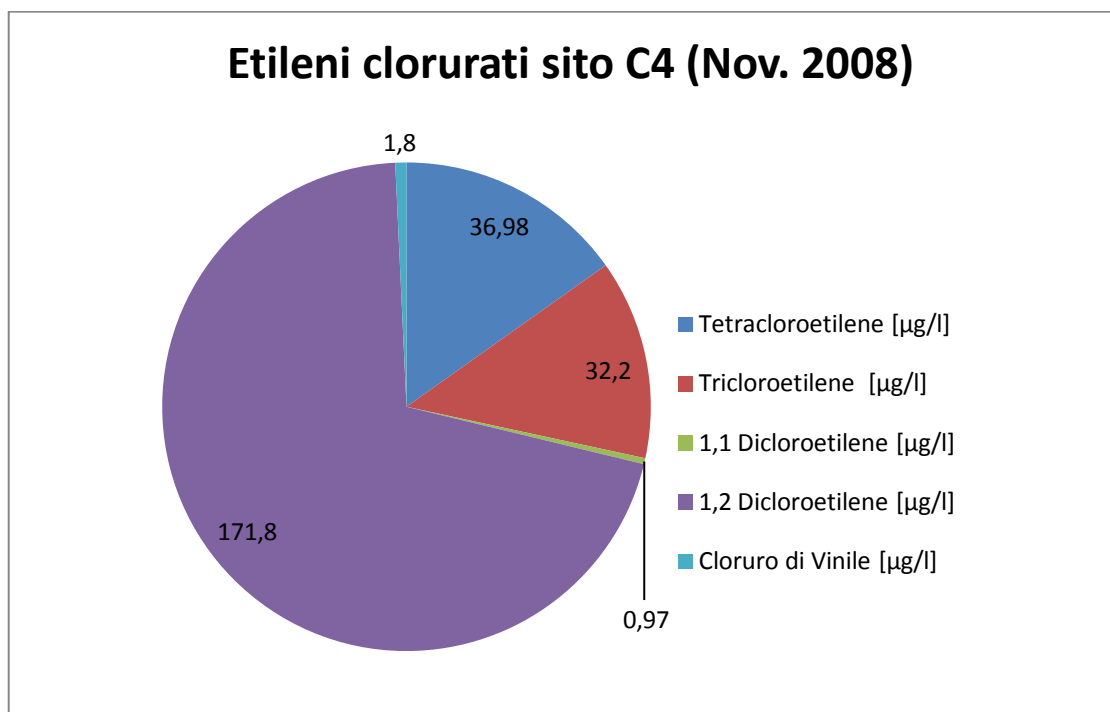


*Figura 7.10.2: distribuzione dei CAHs rilevati in acquifero A0 nel 2006.*

A seguito di interventi di messa in sicurezza, effettuata tramite la rimozione dei rifiuti, l'ultima analisi effettuata, risalente al Maggio 2012, ha evidenziato un valore massimo di 1.12 µg/l di solo 1,2DCP.

- **Sito DC2:** il sito in questione riguarda una discarica intercomunale di rifiuti civili. Non vi sono particolari aspetti da segnalare dal punto di vista della contaminazione. Nel Maggio 2009 è stata rilevata una concentrazione di 0.37 µg/l di 1,2 Dicloropropano in acquifero A0, probabilmente rilasciato da qualche genere di rifiuto stoccato nel corpo discarica. Le bonifiche si sono successivamente concentrate principalmente sugli aspetti riguardanti l'emissione di biogas.

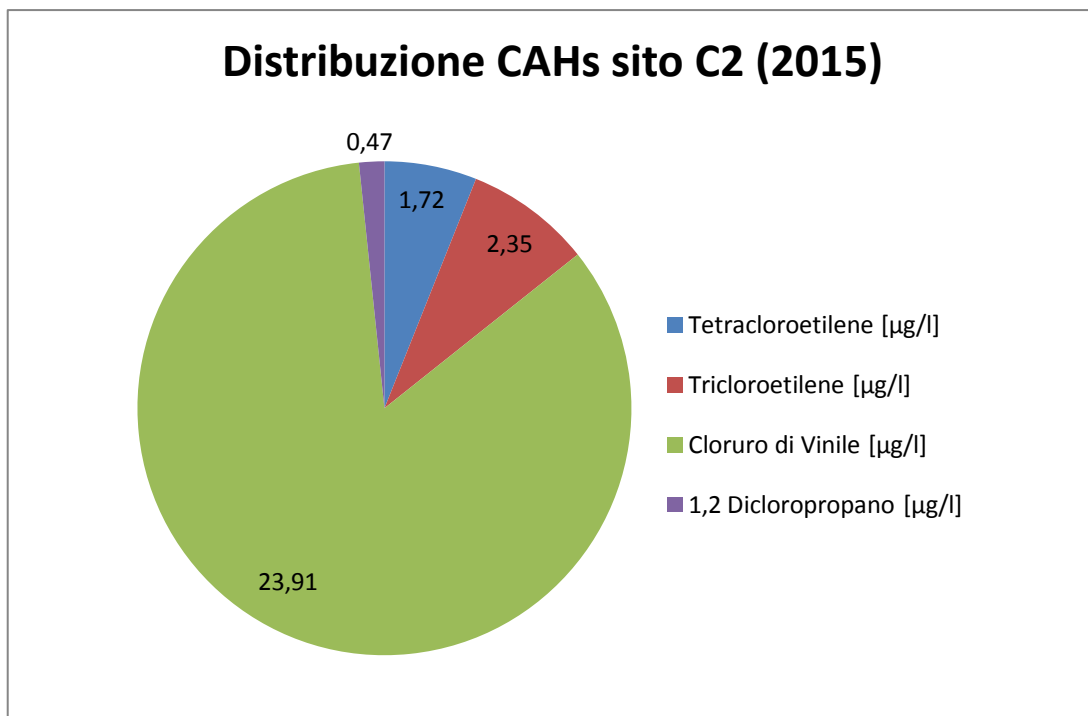
- **Sito C4:** entrato in procedura in seguito alla rimozione di una cisterna interrata in Piazza Umberto I a Portomaggiore, il sito C4 ha presentato inquinamento in acquifero A0 da solventi clorurati rilevati in analisi effettuate dopo il riscontro di perdite di contenuto dalla suddetta cisterna, in cui veniva stoccato il carburante per il riscaldamento della sede municipale. In analisi del Novembre 2008 sono stati trovati CAHs in concentrazione totale di 244 µg/l, sono stati rilevati solo etileni clorurati, secondo la distribuzione riportata in Fig. 7.10.3. In seguito alla caratterizzazione sono state attivate operazioni atte a rimuovere il serbatoio interrato ed il terreno visibilmente contaminato.



*Figura 7.10.3: distribuzione degli etileni clorurati rilevati in acquifero A0 nel 2008.*

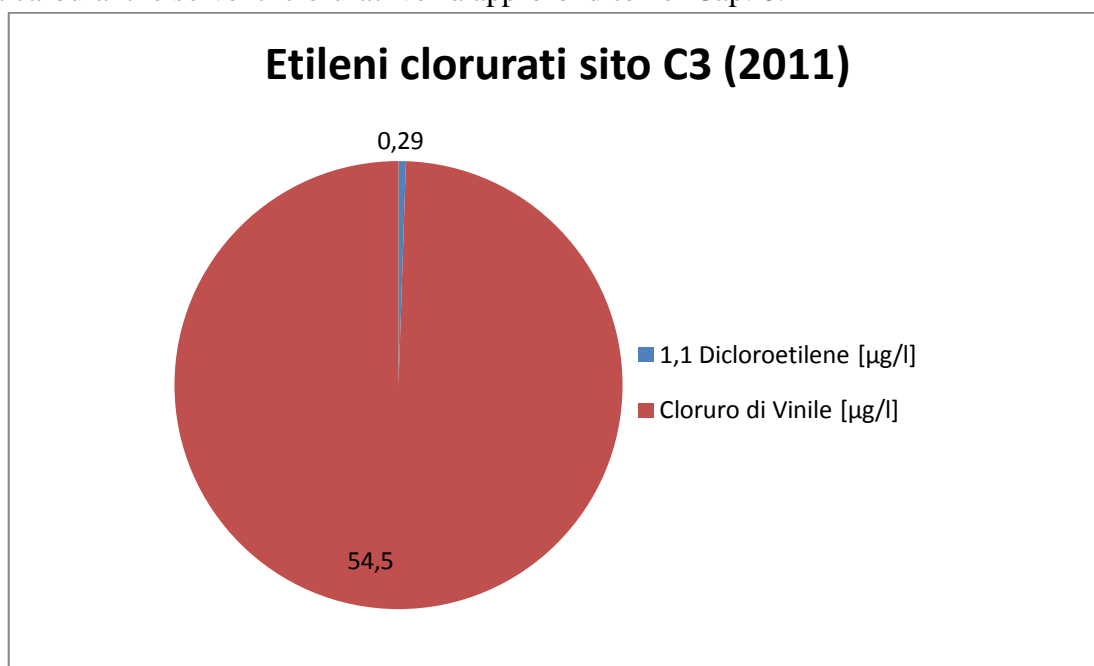
- **Siti C2 e C3:** questi 2 siti hanno in comune la tipologia di attività economica svolta, in particolare trattasi di distributori di carburante. Poiché il legame tra carburanti per autotrazione e solventi clorurati verrà approfondito nell'apposito capitolo (Cap. 8), di seguito si riportano solamente le concentrazioni massime rilevate e le distribuzioni delle varie specie chimiche dei composti organo-clorurati.

Per quanto riguarda il sito C2, nel Comune di Portomaggiore, le analisi effettuate hanno rilevato una concentrazione massima di 28 µg/l totali, registrati nel Luglio 2015 in acquifero A0. Lo spettro di CAHs coinvolti vede presenti PCE, TCE, VC e 1,2DCP, secondo le quantità riportate in Fig. 7.10.4. Le cause di contaminazione, oltre a quanto verrà approfondito in seguito, potrebbero essere dovute ad eventuale svolgimento di attività di officina durante il periodo di esercizio del distributore. Le opere avviate per la messa in sicurezza di emergenza hanno previsto la rimozione delle cisterne interrate e del terreno visibilmente contaminato.



*Figura 7.10.4: distribuzione dei CAHs rilevati nel sito C2, in acquifero A0 nel 2015.*

Spostandosi invece sul sito C3, nel Comune di Copparo, sono stati rilevati solventi clorurati, che nel 2011 hanno registrato la concentrazione massima totale di 55 µg/l in acquifero A0. La concentrazione è rappresentata quasi esclusivamente da VC, come deducibile dalla Fig. 7.10.5. La questione ha fatto particolarmente discutere le parti interessate nei procedimenti amministrativi, in quanto il VC in teoria non dovrebbe entrare in alcun modo con il normale esercizio di una attività di vendita carburanti. La procedura sul sito, è stata avviata nel 2007 ed archiviata nel 2013, durante tale periodo sono state rimosse le cisterne interrato, ed ha operato un sistema *pump and treat*. Il tema del legame tra carburanti e solventi clorurati verrà approfondito nel Cap. 8.



*Figura 7.10.5: distribuzione degli etileni clorurati rilevati nel sito C3, in acquifero A0, nel 2011.*



## 8. Cloruro di vinile, distribuzione territoriale e legame con i carburanti

Tra gli obiettivi della tesi, oltre all'analisi sulla distribuzione dell'inquinamento da CAHs, svolta nel capitolo precedente, vi è anche la valutazione del grado di inquinamento territoriale da VC connesso alla sua origine.

La necessità di tale valutazione è stata indotta dalla elevata pericolosità del contaminante in questione, in relazione alla mobilità ed alla cancerogenicità, e dalla sua diffusione praticamente ubiquitaria, nonostante non sia un inquinante primario, sia in termini di frequenza di ritrovamento, sia in termini di concentrazioni assolute.

Il VC nei siti indagati è stato trovato il 67% delle volte, ovvero in 12 siti su 18, nonostante in nessuno di questi siti siano mai state svolte attività industriali facenti diretto impiego di cloruro di vinile. Inoltre, in almeno 5 siti contaminati da VC, esso ha avuto durante il monitoraggio un aumento relativo o assoluto delle concentrazioni, dove con relativo si intende un aumento rispetto agli altri CAHs del sito, ma comunque in un contesto generale di diminuzione assoluta dei valori, mentre in alcuni casi è aumentata la concentrazione sia relativamente agli altri clorurati sia in termini di valore assoluto delle concentrazioni.

In Fig. 8.1, sono riportati i siti con contaminazione da VC. Le concentrazioni massime rilevate sono varie, ma quasi sempre di molto superiori ai limiti di legge ( $0.5 \mu\text{g/l}$ ), in particolare risaltano i  $166036 \mu\text{g/l}$  rilevati nel Quadrante est. Questo dato è il più elevato in assoluto, è diversi ordini di grandezza superiore ai limiti ed è stato rilevato nell'acquifero confinato A1, in un campione ottenuto con tecnica *direct push*, durante una campagna indagini svolta nel 2005.

Si segnala che alla scala grafica della Fig. 8.1, il sito C4 risulta sovrapposto al sito C2, in quanto ubicati geograficamente molto vicini. La tonalità di colore del sito C2 è viola, indicando quindi in un intervallo di concentrazione massima totale rilevata tra 10 e  $100 \mu\text{g/l}$ .

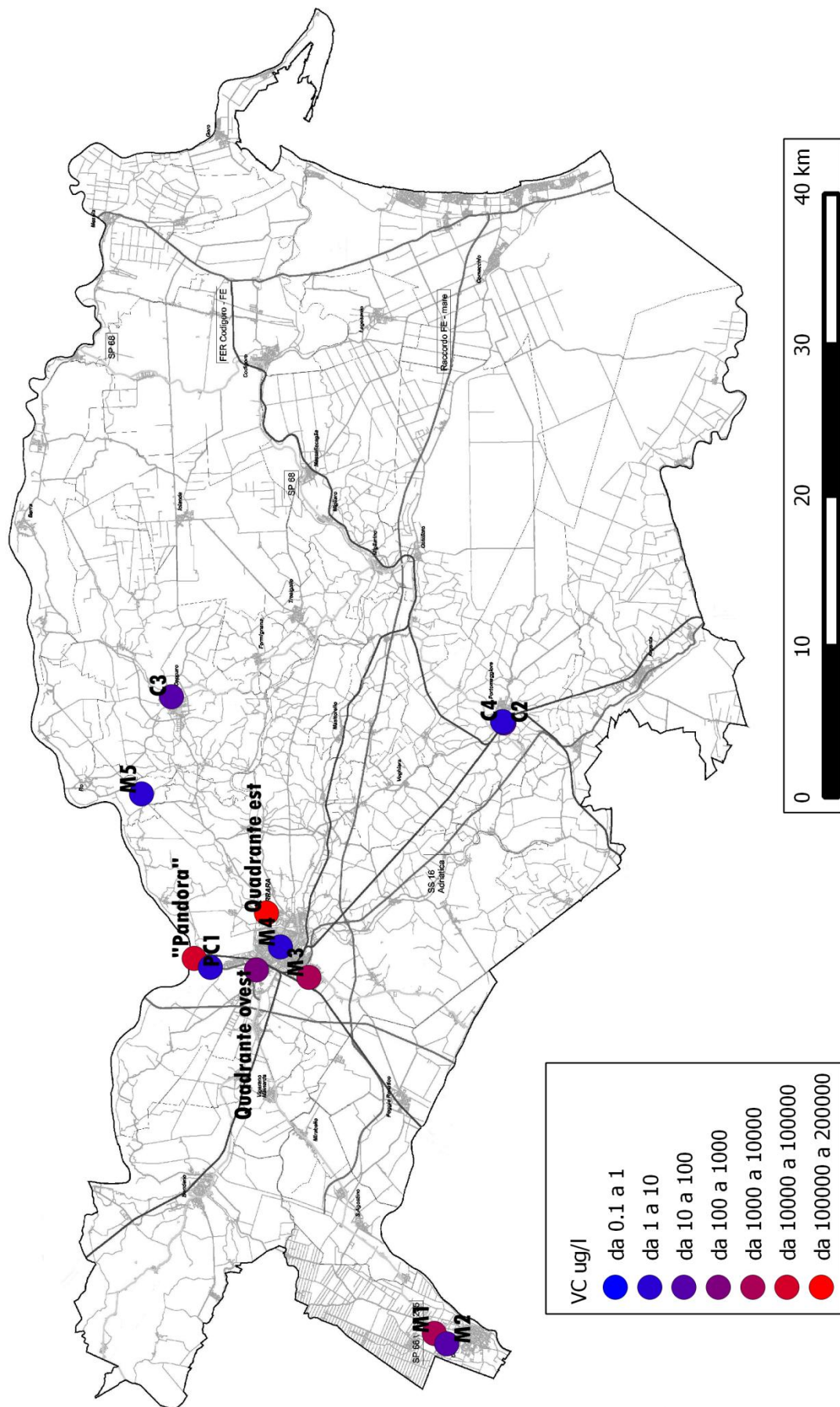


Figura 8.1: distribuzione territoriale e massime concentrazioni di VC rilevate.

A questo punto è chiaro che se il cloruro di vinile è presente così spesso e con concentrazioni così elevate, senza mai essere stato usato nei processi produttivi interessati, debba essere ricercato un motivo che spieghi la sua presenza.

Il VC è (dopo l'etilene) alla base della famiglia degli etileni clorurati. In questa famiglia è il composto con minor atomi di Cloro in molecola (in numero di 1). Come già spiegato nel Par. 6.5, gli idrocarburi clorurati sono attaccabili e biodegradabili, sia in condizioni aerobiche che anaerobiche, ed abbiamo visto come la catena di degradazione preveda alla partenza i composti più complessi, cioè con più atomi di Cl (PCE, TCE) e arrivi a terminare con prodotti finali quali il VC o l'etilene (con assenza di Cloro). Se quindi escludiamo una contaminazione diretta dei siti da VC, è chiaro che, ove rilevato, tale contaminante sia il frutto della degradazione dei suoi composti più complessi, che molto spesso sono ritrovati assieme al VC medesimo. In condizioni ottimali, come nel caso del sito Pandora, con abbondanza di materia organica alla sorgente, il processo di formazione del VC arriva praticamente ad essere completo (vedi Par. 7.6).

È evidente, quindi, che, sia in acquifero A0 che in acquifero A1, risiedano le condizioni favorevoli alla degradazione dei composti organo-clorurati e che il VC sistematicamente ritrovato nella maggioranza dei siti derivi proprio da quelle degradazioni.

L'ISS (Istituto Superiore di Sanità), ha ad esempio, affrontato la questione delle discariche sia civili che industriali e, in un documento del 2001 (Bellino et al.; 2001), riporta numerosi casi di studio ubicati in USA ed Europa, evidenziando come in accumuli di discariche, che non prevedevano lo smaltimento di rifiuti contenenti VC all'origine, se ne sia poi registrata nel tempo la presenza, anche in concentrazioni elevate. I sistemi acquiferi della pianura ferrarese sembrano, però, andare oltre queste dinamiche, sia in termini di frequenza di ritrovamento di VC, superiore di molto alla media di paesi come USA e Germania (Fig. 7.7.1), sia per le concentrazioni rilevate. Si può quindi pensare che in questo territorio vi siano particolari condizioni idrogeologiche e idrochimiche che consentano meccanismi biodegradativi "in situ" favorevoli alla formazione di VC.

A questo proposito si fa riferimento ad uno studio di laboratorio svolto nel 1990 (Barrio & Lage, 1990), mirato a valutare i meccanismi di trasformazione del VC ed i fattori che ne favoriscono la degradazione anaerobica. Questo studio ha dimostrato che il meccanismo di biodegradazione del cloruro di vinile in condizioni anaerobiche è molto lento, molto più che in ambienti aerobici. Inoltre il VC è risultato degradarsi in percentuali massime del 89% solo con l'aggiunta di nutrienti. Nel sottosuolo, dove questi nutrienti non sono naturalmente disponibili, la degradazione anaerobica del VC risulta quindi lenta ed incompleta, e fornisce come prodotto finale principalmente etilene, ottenuto in seguito ad un meccanismo di dechlorurazione riduttiva (Barrio et al., 1990).

Si può quindi sostenere che il VC rilevato nella maggior parte dei siti in questione si sia prodotto in situ, per la dechlorurazione riduttiva di composti organo-alogenati più complessi, che spesso sono utilizzati nei cicli produttivi di aziende operanti nei settori metalmeccanico e petrolchimico, o risultano essere presenti in grandi quantità nei rifiuti industriali ammassati in corpi discarica in tempi passati.

Le condizioni riducenti agevolano la degradazione dei CAHs più complessi ma rallentano molto quella del VC, con il suo conseguente accumulo nelle falde, soprattutto negli acquiferi a marcato carattere riducente (del resto lo stesso A0 ha spesso caratteristiche riducenti). Non a caso le maggiori concentrazioni di VC si hanno nel sito Quadrante est e nel sito Pandora, in acquifero confinato A1, dove in sede di caratterizzazione sono stati rilevati valori medi negativi di Eh (Potenziale Redox) intorno a -118 mV per il sito Pandora (Pasini et al., 2004) e intorno a -160 mV per il Quadrante est (Nijenhuis et al., 2013).

La situazione idrogeologica in A0 è più articolata e necessiterebbe di una accurata campagna di indagine atta ad appurare le caratteristiche redox dell'acquifero in corrispondenza dei siti contaminati. In via teorica si possono ipotizzare condizioni riducenti dove sono più presenti livelli torbosi ed in contesti di ridotto ricambio idrico per minore accesso alla ricarica diretta, caratteristiche largamente diffuse su tutto il territorio provinciale.

Nelle Fig. 8.2 e 8.3 sono stati posizionati i punti con ritrovamento di VC, su carte riguardanti la litologia e la geologia di superficie del territorio, come visibile, i punti ricadono tutti in aree con depositi a prevalente litologia superficiale fine, indizio sulla presenza di contesti anossici.

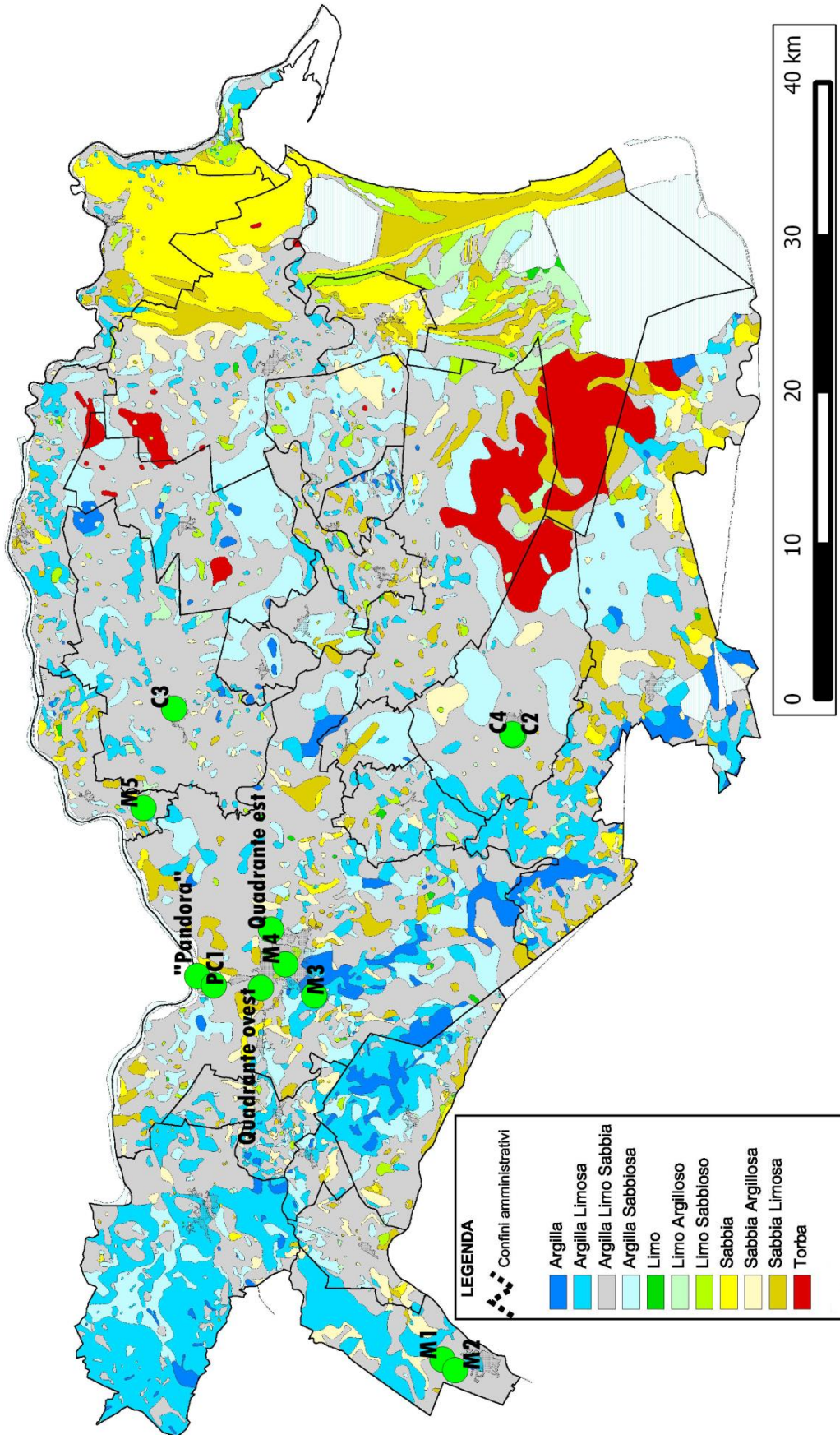


Figura 8.2: ubicazione siti su carta delle litologie superficiali (Provincia di Ferrara, 2014).

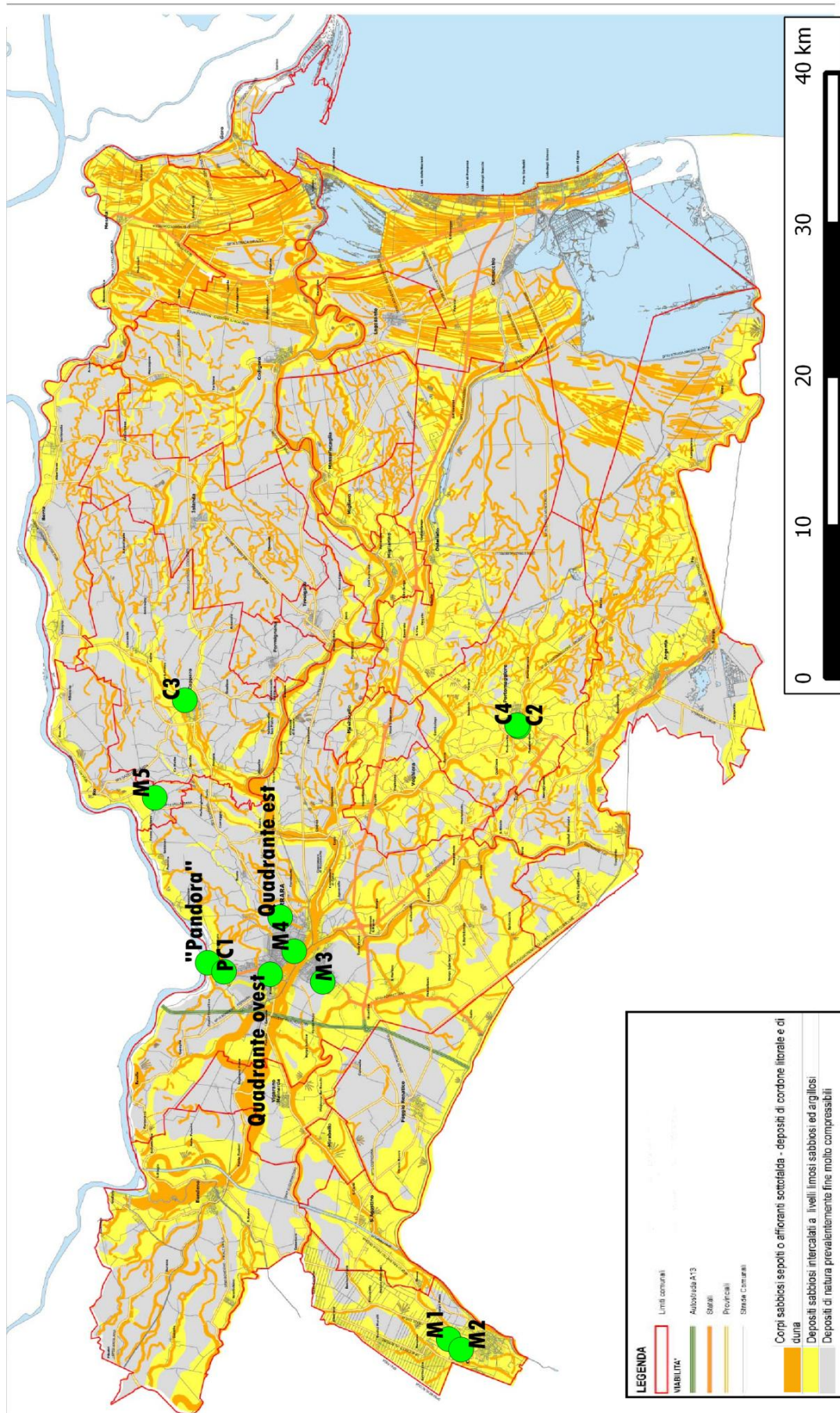


Figura 8.3: ubicazione siti su carta della geologia di superficie (Provincia di Ferrara, 2014).

### 8.1 Legame tra Cloruro di vinile e carburanti

Questo ulteriore approfondimento nasce dall'esigenza di dare una spiegazione plausibile alla presenza di composti organo-alogenati, riscontrata in diversi casi, in corrispondenza di punti vendita carburante dismessi. In sede di caratterizzazione ambientale, infatti, sono state riscontrate concentrazioni in falda, di diverse specie di CAHs, soprattutto cloruro di vinile, anche con valori molto superiori al limite di legge.

Finora si sono descritte le dinamiche di formazione ed accumulo di questo contaminante in siti in cui era comunque lecito attendersi una massiccia presenza di composti organo-clorurati, ma molto meno plausibile è attendersi VC in corrispondenza di siti di vendita di comuni carburanti da autotrazione.

Si sono quindi scelti come esempio 2 siti, uno dei quali, oltretutto, è stato oggetto in passato, di contenziosi legali tra enti controllanti e soggetto indicato come responsabile dell'inquinamento, questioni proprio legate all'attribuzione di responsabilità sulla presenza del VC in falda.

I siti in questione sono il sito C2 ed il sito C3, già descritti alla fine del Par. 7.10, inquadrati come punti vendita carburante dismessi, appartenenti a due diverse compagnie petrolifere. Nel sito C2 si è registrata una concentrazione massima di VC pari a 24 µg/l, mentre nel sito C3 il massimo registrato è stato di 55 µg/l. Le principali possibili cause sulla presenza di VC sono due, questo chiaramente escludendo contaminazioni esterne al sito stesso.

Come prima ipotesi, la presenza di solventi clorurati può essere dovuta ad attività di officina meccanica, che può essere stata attuata assieme all'esercizio di vendita carburanti; come è noto l'uso di solventi in questi ambiti è diffuso e frequente e, se non correttamente gestito, può provocare contaminazioni.

A tal proposito è intervenuto anche il legislatore, che in un'integrazione fatta nel 2015, al D.Lgs 152/06, nell'Articolo 3, Comma 2, Lettera c), riporta testualmente: *“ Nel caso in cui la ricostruzione delle attività svolte sul sito evidenziasse la presenza attuale e/o pregressa di attività di piccola manutenzione meccanica o assimilabili dovranno essere ricercati, nei suoli e nelle acque sotterranee, anche i seguenti composti: Cloruro di vinile; 1,2-DCA (1,2 Dicloroetano); TCE (Tricloroetilene); 1,2-DCE (1,2-Dicloroetilene).”*

Una seconda spiegazione più approfondita, riguarda la natura compositiva di alcuni carburanti trattati in passato e l'interazione con particolari ambienti idrogeologici verosimilmente riscontrabili nei siti in questione.

Fino al 01 Gennaio 2002 era in vendita la cosiddetta “benzina super”, ovvero una benzina che utilizzava come elemento antidetonante il Piombo Tetraetile (PbTe); tale elemento poi, per la accertata cancerogenicità, fu sostituito da altri antidetonanti, principalmente Benzene.

Nelle benzine super si presentava il problema di miscelare uniformemente nel carburante il PbTe che, secondo norme ministeriali, poteva essere contenuto nella concentrazione massima dello 0,6‰ in volume.

Come soluzione al problema vennero adottate miscele a base di solventi clorurati. Le principali miscele utilizzate avevano il nome di Etilfluido e Metilfluido, la cui composizione era disciplinata in norme ufficiali adottate dai costruttori, come ad esempio le norme CUNA (Commissione Tecnica di Unificazione nell'Automobile).

Le miscele adottate prevedevano l'utilizzo di solventi clorurati, quali: Dicloroetilene, Dibromoetilene, Dicloroetano, Dibromoetano, in percentuali variabili attorno al 18% in massa sul totale dell' Etilfluido o del Metilfluido.

Si può quindi affermare, che, proprio in base alle normative passate, che disciplinavano la produzione e la vendita della benzina da autotrazione, in essa fossero presenti piccole concentrazioni di solventi clorurati.

Ipotizzando una dispersione in ambiente acquifero di tale benzina, sarebbe quindi spiegata la presenza di clorurati, anche in un contesto di attività commerciale che apparentemente non li coinvolge.

I due siti in oggetto, hanno entrambi svolto l'attività anche prima del Gennaio 2002, avendo quindi trattato per anni benzine super con Etilfluido o Metilfluido, il che lascia aperta la possibilità che una iniziale contaminazione da clorurati in falda possa essere originata proprio dalla benzina super. Occorre anche precisare che in diverse analisi, soprattutto nei primi periodi della caratterizzazione, sono state rinvenute piccole quantità di PCE e TCE, che invece sarebbero più sensatamente legati allo svolgimento di attività di officina. In ogni caso un'ipotesi non esclude l'altra.

Per spiegare la presenza di rilevanti concentrazioni di VC si fa quindi riferimento alla degradazione dei suddetti composti organo-alogenati presenti nella benzina super, meccanismi di degradazione già illustrati nei capitoli precedenti.

In un caso di studio svolto in Olanda a fine anni '90 si è ricercata la causa della presenza di VC in falda, in un sito contaminato da uno sversamento accidentale di 1,2 Dicloroetano.

Più in particolare, dopo diverso tempo dall'avvenuto sversamento, nei piezometri utilizzati per le periodiche analisi di controllo, ha cominciato a presentarsi VC. In seguito a ciò sono stati effettuati diversi approfondimenti, che hanno concluso come, in particolari condizioni di ambiente riducente, caratterizzato da sedimenti prevalentemente fini, il 1,2 Dicloroetano, degradi in cloruro di vinile, secondo il modello riportato in Fig. 8.1.1, con tempi di dimezzamenti del 1,2DCA variabili da 1 a 30 anni (Bosma et al. 1998).

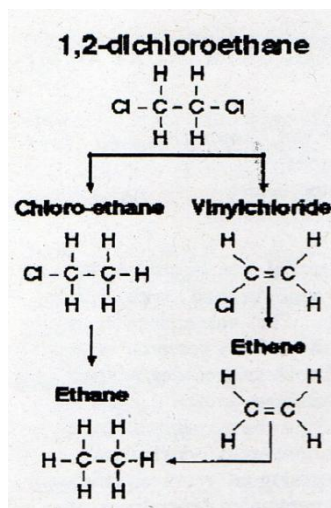


Figura 8.1.1: catena di degradazione del di 1,2DCA (Bosma et al. 1998).



Tutto ciò considerato, si è cercato di verificare se possano sussistere, nei 2 siti in esame, le condizioni idrogeologiche favorevoli alla formazione, e soprattutto all'accumulo, di VC, partendo dai composti clorurati presenti nella benzina super.

Analizzando le stratigrafie di dettaglio riportate nelle Fig. 8.1.2 e 8.1.3, dei siti in oggetto, si nota come, in entrambi, siano presenti livelli torbosi, di spessore superiore al metro, in cui sono filtrati i piezometri contaminati da VC.

PROFONDITÀ [m da p.c.]	stratigrafia sondaggio PM3 sito C3	
	LITOLOGIA	filtro piezom.
-0,40	Asfalto e stabilizzato ghiaioso	
-0,80	Materiale di riporto	
-1,20		
-1,60		
-2,00		
-2,40		
-2,80	Limo debolmente sabbioso	
-3,20	Sabbia	
-3,60		
-4,00		
-4,40		
-4,80		
-5,20	Limo debolmente sabbioso	
-5,60	Torba	
-6,00		
-6,40		
-6,80		
-7,20		
-7,60	Sabbia	
-8,00		
-8,40		
-8,80		
-9,20		
-9,60		
-10,00		

Figura 8.1.2: stratigrafia sondaggio PM3, sito C3.

PROFONDITÀ [m da p.c.]	stratigrafia sondaggio PM5 sito C2	
	LITOLOGIA	filtro piezom.
-0,20	Asfalto e stabilizzato ghiaioso	
-0,40		
-0,60	Sabbia medio fine limosa	
-0,80		
-1,00		
-1,20		
-1,40		
-1,60	Sabbia medio fine alternata ad argilla	
-1,80		
-2,00		
-2,20		
-2,40		
-2,60	Sabbia	
-2,80		
-3,00		
-3,20		
-3,40		
-3,60	Argilla plastica con torba nerastra	
-3,80		
-4,00		
-4,20		
-4,40		
-4,60		
-4,80		

Figura 8.1.3: stratigrafia sondaggio PM5, sito C2.

Si può quindi ragionevolmente concludere che nei siti C2 e C3 la presenza di VC, sia legata alla degradazione di composti organo-clorurati complessi, presenti nella vecchia benzina super e probabilmente entrati nel sistema acquifero a causa di perdite dalle cisterne interrate. La particolare configurazione geologica ed idrogeologica dei siti, caratterizzata da livelli torbosi di spessore metrico, probabilmente presenta caratteristiche molto favorevoli allo sviluppo ed all'accumulo di cloruro di vinile.

## 9. Conclusioni

Durante lo svolgimento di questo lavoro di tesi, si sono illustrate, spiegate e commentate, diverse questioni riguardanti cause, evoluzioni e potenziali conseguenze dell'inquinamento in falda da idrocarburi clorurati. Come si è visto l'area oggetto di studio è piuttosto vasta, i dati necessari allo studio sono stati reperiti da tutto un insieme di lunghe, articolate e quanto mai varie, relazioni tecniche e procedure amministrative in formato cartaceo.

I dati sono stati poi selezionati, organizzati ed elaborati, secondo i criteri descritti, con lo scopo finale di ricavare conclusioni utili a spiegare i quesiti posti inizialmente dall'Ente con cui si è collaborato per lo svolgimento della tesi.

In sintesi finale si può quindi affermare che:

- L'inquinamento da idrocarburi clorurati sul territorio provinciale ferrarese è presente (18 siti in 15 anni) e sono coinvolti l'acquifero freatico A0 e l'acquifero confinato A1.
- La diffusione rispecchia l'organizzazione territoriale delle attività produttive, concentrandosi quindi sui principali nuclei produttivi (Ferrara e Cento), e risultando molto diradata nel rimanente territorio.
- Si ritiene quindi appropriata, una definizione di inquinamento puntuale (definizione peraltro teoricamente attribuibile a priori ad un inquinamento da CAHs), soprattutto considerando la vastità di tutto il territorio provinciale. La definizione però appare un po' restrittiva nel caso si limiti il campo al solo Comune di Ferrara, dove il numero dei siti, la loro vicinanza e l'estensione di alcuni plume fa assumere all'inquinamento proporzioni decisamente diverse. Si potrebbe in questo caso definirlo inquinamento "puntualmente diffuso", ovvero chiaramente di sorgente puntuale, ma che in virtù di elevate immissioni di contaminanti e di peculiari caratteristiche idrogeologiche del sottosuolo, assume caratteristiche rilevanti di diffusione territoriale, soprattutto da un punto di vista del rischio sanitario, vista l'alta densità abitativa delle zone interessate.
- Non vi sono dubbi sulla natura antropica dell'inquinamento, sarebbe quindi privo di fondamento scientifico cercare di individuare tenori di fondo di tali contaminanti, ricerca che potrebbe avere senso, solo se svolta su uno specifico sito, per eventualmente stabilire le responsabilità su più episodi di inquinamento cronologicamente successivi.
- È evidente che, nel territorio della pianura ferrarese, esistano particolari condizioni idrogeologiche ed idrochimiche, caratterizzate principalmente da diffusi livelli torbosi o fini, e da bassissimi gradienti idraulici, che, favorendo la formazione di ambienti anaerobici riducenti, da un lato agevolano la degradazione di idrocarburi clorurati complessi, ma dall'altro favoriscono la formazione e l'accumulo di cloruro di vinile.

- Dai dati dei singoli siti è emerso che un'accurata caratterizzazione del sito è fondamentale per definire la reale contaminazione da CAHs, poiché in virtù delle loro proprietà di DNAPL e delle caratteristiche idrogeologiche espresse sopra, le geometrie dei plume possono essere di assai difficile definizione. Una ricostruzione più dettagliata possibile delle pregresse attività, sia in termini di tipologia produttiva, sia in termini di organizzazione spaziale, permette di pianificare in maniera efficace ed efficiente il posizionamento dei piezometri per la definizione geometrica e chimica del plume.
- Quanto espresso nel punto sopra, vale anche per attività apparentemente non interessate da idrocarburi clorurati, come attività legate al commercio e allo stoccaggio di carburante. Si è dimostrato infatti, come in particolari casi, si possa avere contaminazione da CAHs e soprattutto da VC anche in presenza delle suddette attività.
- Il VC si forma anche in acquifero A0, per la scarsa ricarica dovuta al confinamento da sedimenti fini al tetto, e per la presenza di torbe. Essendo il VC volatile, questo ne aumenta la pericolosità per il rischio sanitario indoor, nelle zone sovrastanti.
- Si è riscontrato come in tutti i siti, in cui si sia svolta un'accurata caratterizzazione e siano state avviate opere di bonifica, si sia verificato un significativo e rapido abbassamento dei valori di concentrazione degli idrocarburi clorurati, con ovvie ricadute positive sulla generale salubrità dei siti trattati.
- Infine si ritiene che per approfondire ulteriormente gli aspetti trattati, sarebbe assai interessante, un campionamento a maglia regolare di tutto il territorio, per definire, al di là dell'ubicazione dei siti contaminati, la reale e sistematica diffusione dei contaminanti.

## Bibliografia

- Amorosi A., 2008. Delineating aquifer geometry within sequence stratigraphic framework: evidence from Quaternary of the Po River Basin northern Italy. *GeoActa* Special Publication 1, Bologna, pp.1.14.
- Barrio-Lage-Gladys A., Parson-Frances Z., Narbaitz-Roberto M., Lorenzo-Pedro A., Archer-Horace E., 1990. Enhanced anaerobic bio-degradation of vinyl chloride in ground water. *Environ Toxically Chem.* Cap.9.
- Bellino M., Forte T., Musumeci L., 2001. Sintesi degli studi significativi inerenti la neof ormazione di cloruro di vinile monomero in impianti di discarica di rifiuti urbani, Istituto Superiore di Sanità (ISS), vol.37, n.2.
- Bigi G., Cosentino D., Parotto M., Sartori R., Scandone P., 1992. Modello strutturale tridimensionale d'Italia, CNR – Centro Nazionale delle Ricerche, Roma.
- Bondesan M., Minarelli A., Russo P., 1986. Studio dei movimenti verticali del suolo della provincia di Ferrara. In: Francani V. (a cura di), *Studi idrogeologici sulla Pianura Padana*, Milano, pp. 1.1-1.31.
- Bondesan M., 2001. Origine ed evoluzione geomorfologica della Pianura Padana e del territorio ferrarese. In: Bondesan M. & Broglio A. (a cura di), *Storia di Ferrara*, vol. 1 Territorio e Preistoria, Corbo Ed., Ferrara, pp. 18-39.
- Bondesan M., 2001. L'evoluzione idrografia e ambientale della pianura ferrarese negli ultimi 3000 anni. In: Bondesan M. & Broglio A. (a cura di), *Storia di Ferrara*, vol. 1 Territorio e Preistoria, Corbo Ed., Ferrara, pp. 227-263.
- Bosellini A., 2005. La Pianura Padana: un “catino” riempito di sedimenti. In: Bosellini A. (a cura di), *Storia geologica d' Italia – Gli ultimi 200 milioni di anni*, Zanichelli, pp. 94-103.
- Bosellini A., 2009. La geologia regionale dell'Italia: le Alpi e la Pianura Padana. In: Bosellini A. (a cura di), *La Terra dinamica e storia geologica dell' Italia*, Italo Bovolenta editore, pp. 287 - 289.
- Bosma T.N.P., Gerritse J., Heiningen E.V., 1998. Intrinsic dechloration of 1,2-Dichloroethane at an industrial site. TNO, Apeldoorn, The Netherlands.
- Castellarin A., Eva C., Giglia G., Vai G.B., Rabbi E., Pini G.A., Crestana G., 1985. Analisi strutturale del Fronte Appenninico Padano. *Giornale di Geologia*, 47.
- Decreto legislativo n°152 “Norme in materia ambientale” *Gazzetta ufficiale n°88* del 14/04/2006.
- Ferrari M., 1996. Inquadramento geologico – geomorfologico del settore nord-orientale della pianura ferrarese con particolare riguardo alla trasgressione olocenica. Tesi di Laurea inedita, Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Ferrara, pp.189.
- Gargini A., Pasini M., Picone S., Stefani M., Dall'olio L., 2010. Aquifers contaminated by vinyl chloride below a kindergarten: investigation and sanitary risk assessment issues. *Engineering Hydro Environmental Geology*, 13, pp. 15-31.
- Garzanti E., Vezzoli G., Andò S., 2010. Paleogeographic and paleodrainage changes during Pleistocene glaciations (Po Plain, Northern Italy). *Earth-Science Reviews*.

- ISTAT, 2015. Giornata mondiale dell'acqua, statistiche dell'ISTAT. Comunicato stampa di venerdì 20 Marzo 2015.
- ISTAT, 2015. Bilancio demografico mensile, dati al 30/09/2015.
- ISS-ISPELS, 2009. Tabelle delle proprietà chimico fisiche e tossicologiche delle specie chimiche inquinanti elencate in Tabella 1 dell'Allegato 5 al Titolo V Parte Quarta del D.Lgs. 152/06.
- Kotz J.C., Treichel P.M., Townsend J.R., 2010. Il carbonio, un elemento fuori dal comune. In: Kotz J.C., Treichel P.M., Townsend J.R. (a cura di), *Chimica*. Edises, Napoli, pp. 447-459.
- Majone M., Verdini R., Facchinelli V., Mancini S., 2015. Presenza e comportamento dei solventi clorurati. Analisi e promozione di nuove tecnologie di bonifica e di caratterizzazione dei siti contaminati, Allegato A2. Regione Lombardia, Milano, pp.172.
- Molinari F.C., Boldrini G., Severi P., Dugoni G., Rapti Caputo D., Martinelli G., 2007. Risorse idriche sotterranee della Provincia di Ferrara, parte prima. Ferrara, pp. 7-19.
- Nijenhuis I., Schmidt M., Pellegatti E., Paramatti E., Richnow H.H., Gargini A., 2013. A stable isotope approach for source apportionment of chlorinated ethane plumes at complex multicontamination events urban site. *Journal of contaminant Hydrology*, vol.153 (2013).
- Pasini M., Biavati F., Maccanti I., Messina A., Piccinini L., Gargini A., 2004. Area di Pontelagoscuro – Contaminazione del sottosuolo da cloruro di vinile e metalli pesanti. Comune di Ferrara.
- Pieri M., Groppi G., 1981. Subsurface geological structure of the Po Plain. CNR-PFG, pubblicazione 414, pp23.
- Plumb, Pitchford, Verändert, Arneth, 1985. Frequency of contaminants found in groundwater in USA.
- Provincia di Ferrara, 2014. Carta altimetrica della Provincia di Ferrara.
- Provincia di Ferrara, 2014. Carta della litologia di superficie della Provincia di Ferrara.
- Provincia di Ferrara, 2014. Carta della geologia di superficie della Provincia di Ferrara.
- Provincia di Ferrara, 2014. Carta geomorfologica della Provincia di Ferrara.
- Regione Emilia Romagna & ENI-AGIP, 1998. Riserve idriche sotterranee della Regione Emilia Romagna. Bologna.
- Regione Emilia Romagna, 1999. Carta Geologica di pianura dell'Emilia Romagna scala 1:250000. Bologna.
- Stefani M., Zuppiroli M., 2000. The interaction of geological and anthropic processes shaping the urban growth of Ferrara and the evolution of the surrounding plain. *Italian journal of Quaternary Sciences*, vol. 23.
- Verändert & Arneth, 1989. Frequency of contaminant founds in groundwater of Germany.
- Villavecchia G.V., Eigenmann G., 1973. Nuovo Dizionario di merceologia e chimica applicata, Volume 1, Hoepli, pp. 209-211.