

SCUOLA DI SCIENZE

Corso di Laurea Magistrale in Geologia e Territorio

Dipartimento di Scienze Biologiche, Geologiche ed Ambientali

Tesi di Laurea Magistrale

Impronta digitale isotopica di solventi clorurati in acquiferi contaminati da
discariche: il caso di Ferrara (FE).

Candidato:
Siria Di Pietro

Relatore:
Alessandro Gargini

Correlatore:
Dott.ssa Maria Filippini

INDICE

1. RIASSUNTO	1
2. INQUADRAMENTO.....	2
2.1 Inquadramento geografico	2
2.2 Inquadramento geologico.....	4
2.2.1 La Pianura Padana	4
2.2.2 Ferrara	9
2.2.2.1 Facies deposizionali del sito Caretti	12
2.3 Inquadramento idrogeologico	14
2.3.1 Ferrara	15
2.3.1.1 Acquifero A0	16
2.3.1.2 Acquifero A1	16
2.3.1.3 Acquifero A1 Superiore	17
2.4 Storia dei siti	18
2.4.1 Sito Via Veneziani :	18
2.4.2 Sito Caretti.....	18
2.4.2.1 Origine contaminazione sito Caretti.....	19
2.4.3 Petrolchimico Porto Torres	20
3. SOLVENTI CLORURATI.....	22
3.1 Biodegradazione	24
3.2 Attenuazione Naturale.....	25
3.3 Frazionamento isotopico	25
3.4 Produzioni storiche PCE/TCE	27
4. MATERIALI E METODI	29
4.1 Punti di campionamento	29
4.2 Metodi di campionamento	36
4.2.1 Misura del livello piezometrico	36
4.2.2 Spurgo	36
4.2.3 Portata.....	37
4.2.4 Parametri chimico fisici	37
4.2.5 Prelievo e preparazione campioni	38
4.2.6 Pompa peristaltica	38

4.2.7 Elettropompa sommersa.....	39
4.2.8 Prelievo dei campioni	40
4.3 Metodi e strumenti di laboratorio	41
4.3.1 Analisi chimiche contaminanti	41
4.3.2 Analisi isotopiche	42
4.3.2.1 Principi CSIA.....	42
4.4 Svolgimento Analisi.....	44
4.4.1 Analisi Carbonio e Idrogeno	44
4.4.1.1 Linearità	46
4.4.2 Analisi cloro	48
4.4.3 Analisi Peci Clorurate	49
5. ELABORAZIONE E DISCUSSIONE DATI RACCOLTI.....	51
5.1 Dati di campagna	51
5.1.1 Confronto grafico dati	53
5.1.2 Discussione dati di campagna	58
5.2 Dati analisi dei contaminanti	59
5.2.1 Confronto grafico analiti	71
5.2.2 Discussione analisi contaminanti	73
5.3.2 Analisi Carbonio	77
5.3.3 Analisi Idrogeno.....	78
5.3.4 Analisi Cloro.....	78
5.3.5 Confronto grafico dei dati	79
5.3.6 Discussione dati analisi isotopiche.....	82
5.3.6.1 Carbonio	82
5.3.5.2 Cloro	83
5.3.5.3 Idrogeno	83
6. CONCLUSIONI	88
7. BIBLIOGRAFIA	90

1. RIASSUNTO

Lo sviluppo economico, iniziato a partire dagli anni '60, ha permesso la crescita industriale del nostro paese; ma se da una parte il proliferare di industrie è stato sinonimo di aumento del benessere, dall'altra ha portato alla nascita di problemi di estrema rilevanza, quali l'inquinamento di acqua, suolo e aria. Lo sversamento di sostanze tossiche direttamente in natura, la creazione di discariche abusive, gli scarichi non controllati dei reflui urbani e industriali nei corsi d'acqua, sono solo alcune delle principali cause di inquinamento che vanno a intaccare le diverse matrici ambientali. L'acqua di falda, in particolare, è estremamente vulnerabile a queste problematiche e lo studio dei diversi tipi di contaminanti e del loro comportamento in soluzione, è di fondamentale importanza al fine della protezione delle risorse idriche sotterranee.

Oggetto di questo lavoro di tesi è il comune di Ferrara che ha avuto e 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 si sono verificate le condizioni per provocare l'inquinamento delle falde del territorio provinciale.

Diversi studi hanno dimostrato l'esistenza di *plume* di contaminanti correlabili a 2 sorgenti distinte:

- una connessa alla produzione dei solventi stessi;
- una legata allo smaltimento improprio di questi.

Al fine di dimostrare ciò sono state condotte 2 campagne di campionamento nella città di Ferrara durante le quali sono stati raccolti 6 campioni di acqua contaminata destinati alle analisi isotopiche. La tecnica utilizzata è la CSIA - analisi isotopica specifica dei composti - che si è rivelata un approccio efficace per la misurazione della composizione isotopica dei singoli composti all'interno di una miscela complessa. Una firma isotopica può, ad esempio, essere utilizzata per associare un *plume* al responsabile della contaminazione. Per capire meglio la fonte contaminante, tramite l'identificazione delle materie prime utilizzate per la produzione di un composto nonché le linee di produzione adottate e per effettuare una stima dei processi di biodegradazione in situ, si è deciso di esaminare 3 differenti rapporti isotopici:

- $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$ per il Carbonio;
- $^{37}\text{Cl} / ^{35}\text{Cl}$ per il Cloro e
- $^3\text{H} / ^2\text{H}$ per l'Idrogeno.

Le analisi isotopiche sono state svolte presso l' *Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung/Helmholtz Centre for Environmental Research* – UFZ di Lipsia e Monaco (Germania).

Ulteriore obiettivo di questo lavoro di tesi è quello di confrontare le firme dei solventi con quelle dei rifiuti a cui si imputa la contaminazione di conseguenza, presso il centro di ricerca di Lipsia, è stato analizzato anche un campione proveniente dal petrolchimico di Porto Torres (SS).

2. INQUADRAMENTO

2.1 Inquadramento geografico

Il sito, oggetto di questo lavoro di tesi, è la città di Ferrara, capoluogo dell'omonima provincia nella regione Emilia Romagna. Essa confina a nord, lungo il Po, con la provincia di Rovigo (Veneto) e quella di Mantova (Lombardia), 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 (fig. 1).



Figura 1. Immagine della regione Emilia-Romagna, il territorio provinciale di Ferrara risulta evidenziato.

I campionamenti sono stati effettuati nell' area di intervento situata tra via Lanfranco Caretti e via dei Gerani (discarica Nord) e in quella situata in via dei Cedri (discarica Sud), un ulteriore campionamento è stato effettuato presso l'area industriale di via Veneziani (fig. 2).

Osservando la cartina altimetrica (fig. 3) si può benissimo constatare la natura pianeggiante del territorio comunale con quote comprese tra +2 m e +7 m s.l.m. Ad ovest si raggiungono le quote più elevate (+14/+15 m s.l.m.) mentre a est, le più depresse (0/-1 m s.l.m.). Il sito in Via Veneziani ha elevazione di +6/+7 m s.l.m. mentre quello di Via Caretti si aggira attorno ai +4/+5 m s.l.m. (fig. 3).

Nella pianura ferrarese l'attività primaria è molto sviluppata in particolare l'uso agricolo del suolo è a frutteti e seminativi o con seminativi irrigui è altresì sviluppato il settore industriale e quello turistico.



Figura 2. Immagine satellitare ripresa da Google Earth in cui vengono indicate le ubicazioni dei siti campionati.

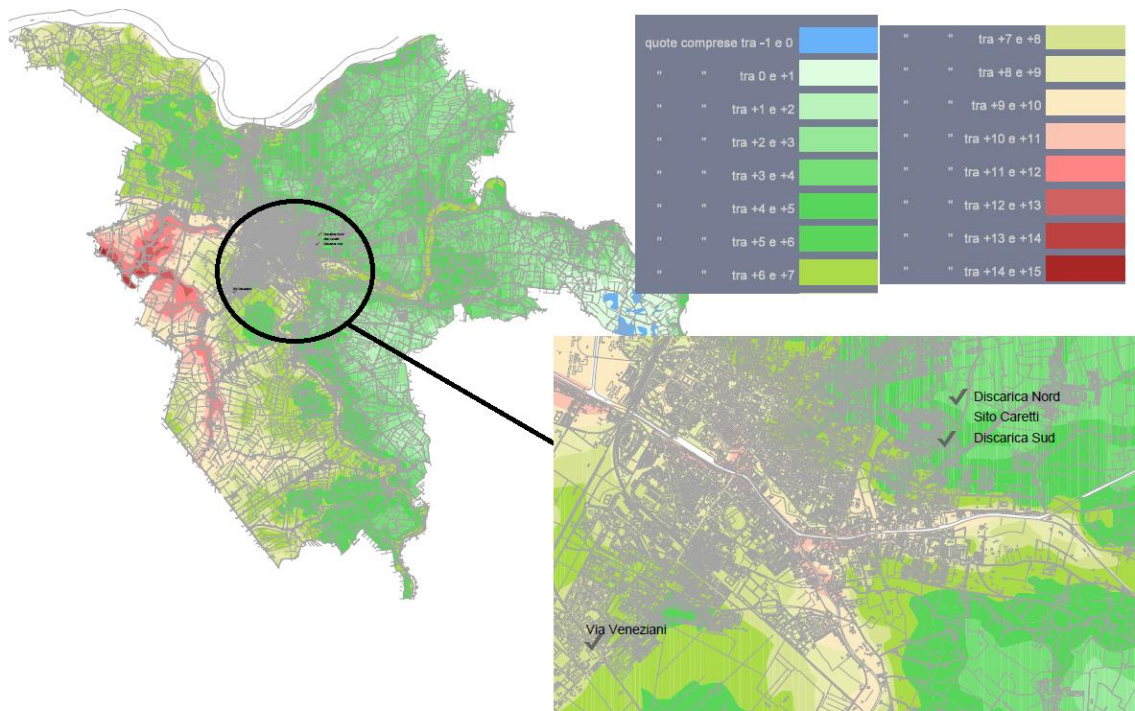


Figura 3. Cartina altimetrica del comune di Ferrara (Bondesan,2003) con zoom (a destra) sulle zone oggetto del presente lavoro di tesi e legenda in alto.

2.2 Inquadramento geologico

2.2.1 La Pianura Padana

Ferrara è situata nella Pianura Padana ossia la più grande area pianeggiante dell'intero territorio italiano che, con i suoi 46.000 km², ne occupa circa il 15%. Il Fiume Po suddivide la Pianura in due zone, con sedimenti superficiali di diversa provenienza e dalle differenti caratteristiche litologiche: il settore settentrionale, correlato al complesso alpino, presenta depositi più grossolani e ricchi in sabbie, e ghiaie nell'alta pianura, rispetto a quello meridionale, in cui si colloca l'area di studio, con granulometria più fine, legato al complesso appenninico (Astori et al., 2002). Da un punto di vista geomorfologico (Castiglioni et al., 1997a, b; Castiglioni & Pellegrini, 2001) la Pianura Padana è principalmente caratterizzata dal sistema meandriforme del fiume Po, dal suo vasto delta e dai suoi tributari che scorrono in sinistra e destra idrografica, alimentati rispettivamente da Alpi e Appennini (fig. 4).

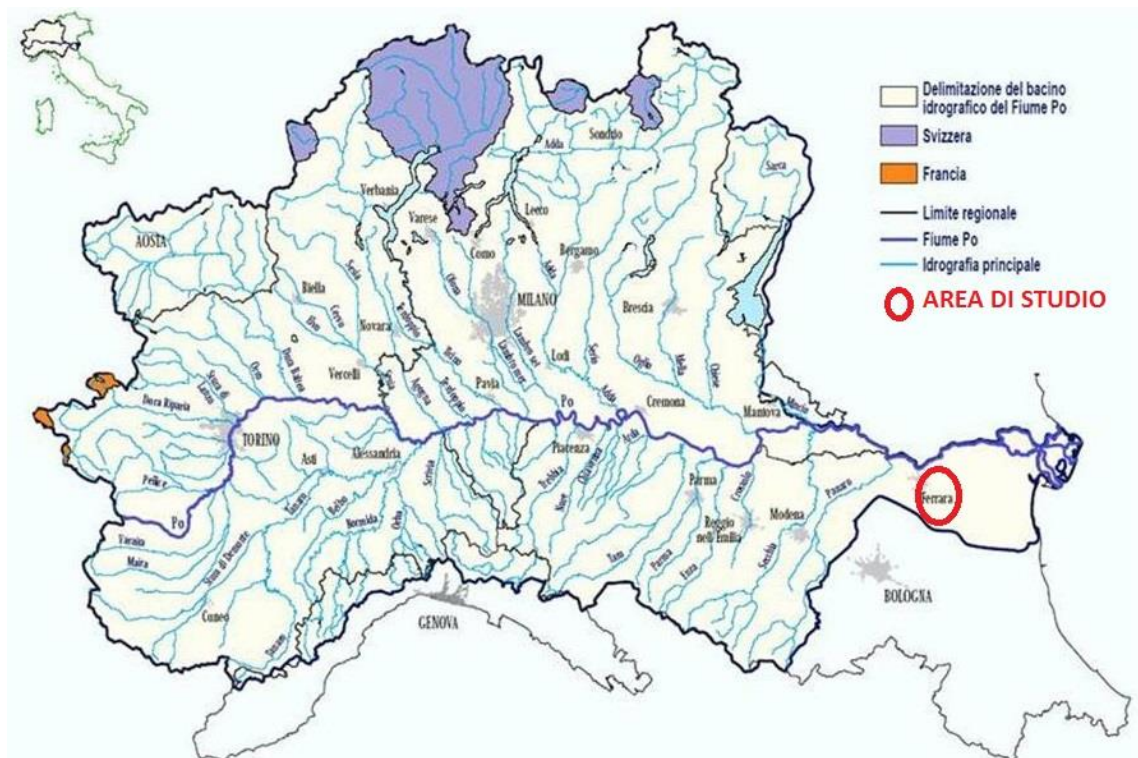


Figura 4. Fiumi della Pianura Padana, il sistema del Po e i suoi affluenti.

Le quote topografiche della Pianura decrescono progressivamente dalle due catene verso il Mar Adriatico, da un massimo di 650 m s.l.m. nel settore sud-occidentale ad un minimo di -5 m s.l.m. nelle aree del delta padano.

Gli aspetti strutturali più importanti del Bacino Padano sono sepolti sotto la coltre sedimentaria e le prime conoscenze sul sottosuolo derivano dagli studi geofisici sviluppatasi a partire soprattutto dalla fine degli anni settanta e finalizzati alla ricerca di acqua ed idrocarburi (AGIP Mineraria, 1959; AGIP, 1977; Aquater, 1976, 1977, 1978, 1980; Aquater-ENEL, 1981). Questi studi hanno messo in luce le caratteristiche strutturali del Bacino Padano e del suo riempimento sedimentario permettendo di definire la Pianura Padana come un bacino di *foreland* in evoluzione, formatosi per progressiva migrazione della placca africana verso quella europea con conseguente subduzione

dell'interposta «microplacca» padano-adriatica a partire dal Cretaceo (Argand, 1924; Channell et al., 1979; Pieri & Groppi, 1981; Dercourt et al., 1986). Inoltre, sempre dagli stessi studi, basati sull'interpretazione di numerose sezioni sismiche che attraversano il Bacino e sulla ricostruzione di sezioni geologico-stratigrafiche, emerge come il riempimento del bacino e il passaggio da sedimentazione marina a continentale siano il risultato di eventi tettonico-sedimentari parossistici, separati nel tempo da periodi di forte subsidenza bacinale, con tassi differenti nelle diverse aree di pianura. Le numerose superfici di discontinuità osservabili sulle linee sismiche sono, secondo gli Autori, il risultato delle varie fasi di strutturazione del Bacino (Pavesi, 2008). Il substrato appenninico, sepolto al di sotto dei sedimenti della Pianura Emiliano – Romagnola, è stato coinvolto dalla deformazione dovuta all'apertura del Mar Tirreno che porta allo sviluppo di sistemi di pieghe e *thrust* nord-vergenti sepolti al di sotto della pianura e che costituiscono la così detta “Dorsale Ferrarese” (fig. 5).

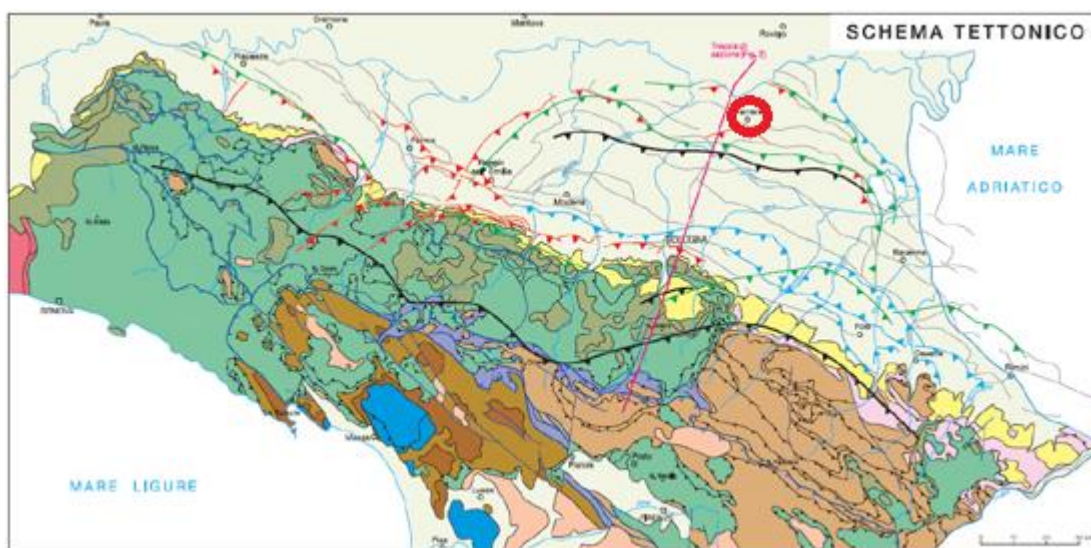


Figura 5. Schema tettonico dell'Appennino settentrionale (Boccaletti et al 2004). Con il cerchio rosso viene indicata l'area di studio mentre la sezione relativa alla traccia in rosso è riportata nella figura 6.

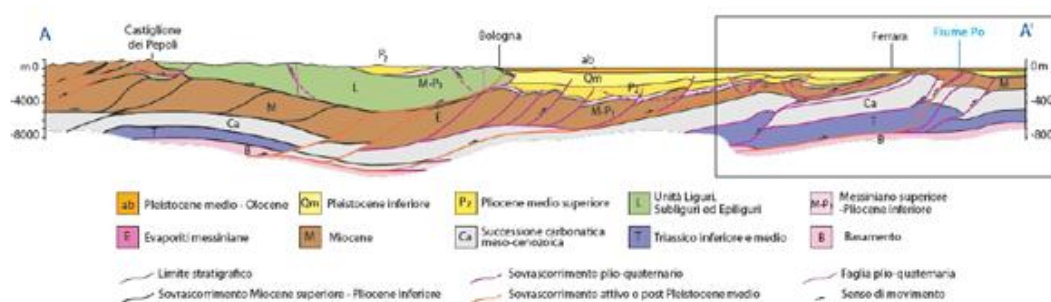


Figura 6. Sezione geologica profonda dal crinale appenninico al Po, la traccia è riportata in figura 5 mentre l'area nel riquadro in figura 11.

Con la pubblicazione del volume “Riserve Idriche Sotterranee della Regione Emilia-Romagna”, pubblicato in collaborazione ad ENI-AGIP nel 1998 e la realizzazione del progetto di Cartografia Geologica d’Italia in scala 1:50.000 (progetto CARG) , il Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli della Regione Emilia – Romagna ha proposto una nuova stratigrafia valida a livello di bacino per i depositi alluvionali e marino marginali presenti nelle prime centinaia di metri del sottosuolo, riassunta schematicamente nella Figura 7.

Vengono distinte 3 sequenze deposizionali (cicli sedimentari o deposizionali) composte, a loro volta, da sequenze o cicli base (Unità Stratigrafiche) comprendenti un episodio sedimentario, solitamente ripetitivo, che determina il sistema deposizionale complessivo (Ricci Lucchi et al.,1982).

Le 3 sequenze deposizionali sono: Qc (Quaternario continentale e indicato come ab nella sezione geologica fig. 6), Qm (Quaternario marino), P (Pliocene) (fig. 7).

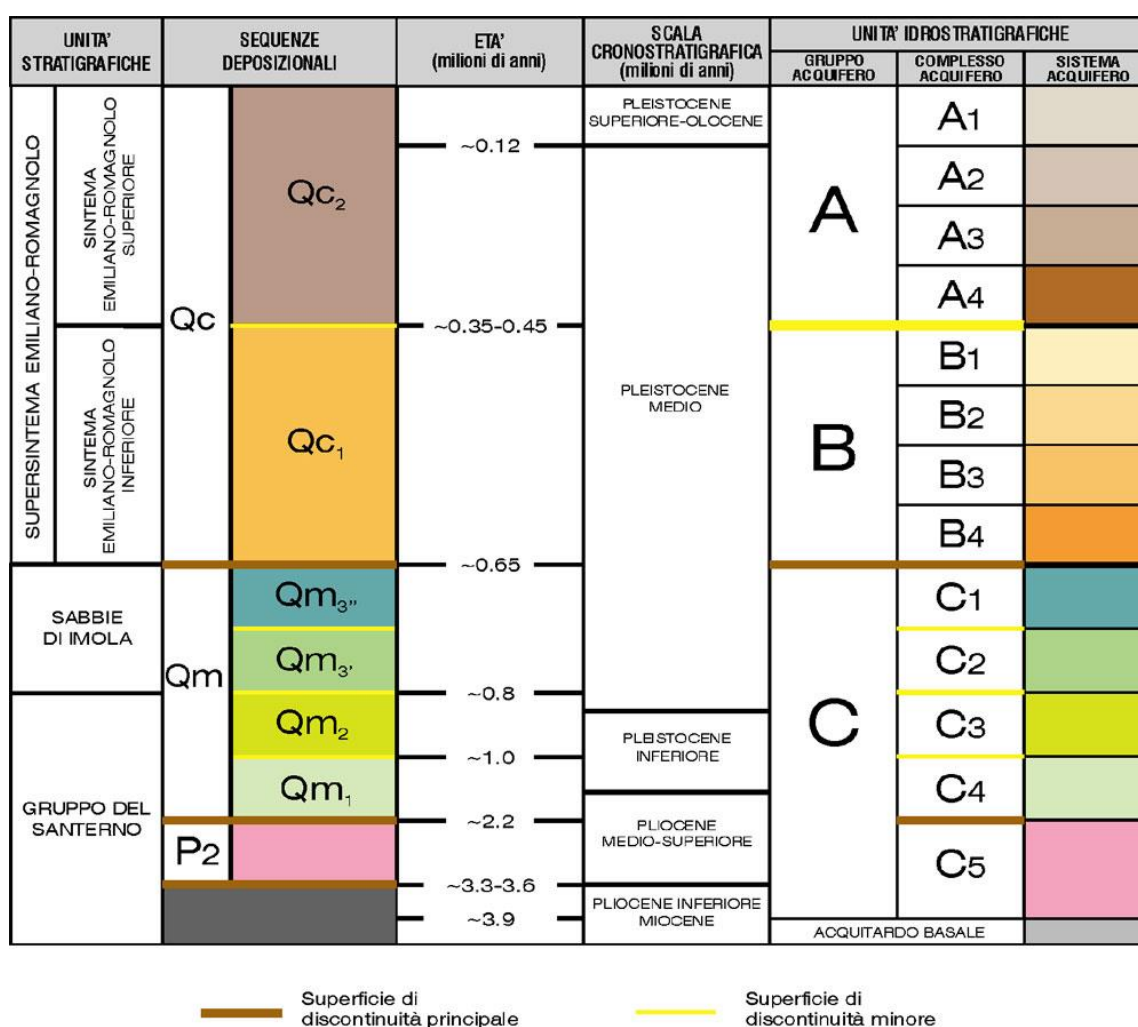


Figura 7. Schema stratigrafico dei depositi plio-quaternari del sottosuolo padano. (Regione Emilia-Romagna & ENI-AGIP,1998).

I depositi ascritti al Sistema Emiliano-Romagnolo Superiore sono stati oggetto di approfondimenti stratigrafico-sedimentologici condotti su numerosi carotaggi in prossimità del margine appenninico (Amorosi et al., 1996) e nella piana costiera romagnola (Amorosi et al., 1999, a; 2004). Questi studi hanno messo in luce l'architettura delle facies alla scala dell'intero bacino mostrando come il motivo deposizionale ricorrente all'interno della successione medio - tarδοquaternaria sia definito dall'alternanza ciclica di depositi di varia natura che, nell'insieme, costituiscono cicli trasgressivo-regressivi di 4° ordine (fig. 9).

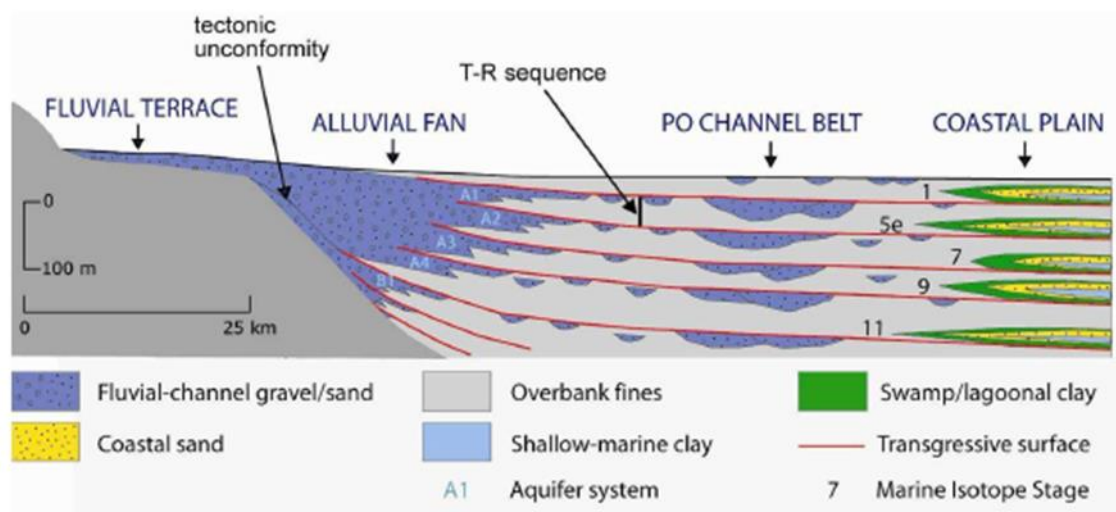


Figura 9. Correlazione dei cicli trasgressivo-regressivo del sottosuolo padano (Amorosi et al 2014).

2.2.2 Ferrara

Il territorio ferrarese ricade nel settore sud-orientale dell'ampio bacino sedimentario padano; questo settore è caratterizzato da una complessa struttura geologica conosciuta come "Dorsale Ferrarese" ("Ferrara Folds" di Pieri & Groppi,1981). In particolare nel settore occidentale del sottosuolo ferrarese si hanno una serie di depressioni strutturali comprese all'interno delle pieghe ferraresi (alti strutturali sepolti), che evidenziano una complessa geometria (fig. 10). Questa geometria si regolarizza nel settore orientale dove i *thrust* e gli assi delle anticlinali, che generalmente hanno direzione WNW-ESE, si immergono in una monoclinale con vergenza NE (Molinari et al,2007).



Figura 10: Stralcio della Carta geologica schematica dell'Appennino Emiliano e sviluppo in pianta delle strutture tettoniche appenniniche sepolte sotto i sedimenti alluvionali recenti della Pianura Padana.

La porzione della sezione di figura 11 che va da Bologna al fiume Po illustra l'assetto strutturale del sottosuolo della pianura bolognese e ferrarese. Essa è costituita, nella sua porzione più superficiale, dai depositi alluvionali del Po e dei fiumi appenninici di età compresa tra il Pleistocene medio e l'Olocene (unità ab in figura 6). Questi depositi non sono interessati dalle deformazioni tettoniche che caratterizzano la parte inferiore della successione, ad eccezione della zona di alto strutturale nei pressi di Ferrara. Qui le unità geologiche profonde sono più vicine alla superficie e l'unità ab è localmente interessata da faglie. Osservando con attenzione la sezione, è possibile notare che lo spessore di ab non si mantiene costante; le differenze di spessore di questa unità testimoniano che le deformazioni tettoniche delle unità più profonde sono avvenute anche durante la sedimentazione di ab, quindi in tempi geologicamente piuttosto recenti. Tutte le unità geologiche presenti al di sotto di ab sono di origine marina, a testimoniare che prima del Pleistocene medio (circa 900.000 anni fa) la zona in esame era occupata dal mare. L'unità indicata come Qm (Quaternario marino) è costituita da depositi costieri nella parte sommitale e da depositi di mare più profondo (piattaforma – scarpata) verso la base. Mentre la parte alta di questa unità è tettonicamente quasi indisturbata, alla base sono presenti le terminazioni di faglie inverse (*thrust*) che caratterizzano la parte più profonda dell'intera successione. L'unità Qm è inoltre caratterizzata da evidenti variazioni di spessore: nella zona di sinclinale a nord di Bologna si trovano i depositi con gli spessori massimi, mentre in corrispondenza dell'alto strutturale ferrarese Qm ha spessori bassissimi o pressoché nulli. Queste variazioni di spessore sono strettamente connesse

all'attività tettonica delle strutture profonde ed indicano che i movimenti che hanno interessato le porzioni basali della successione sono avvenuti mentre l'unità Qm si sedimentava. Al di sotto di Qm sono presenti le unità P2 (Pliocene superiore) e M-P1 (Messiniano-Pliocene inferiore), costituite principalmente da sedimenti di mare profondo (bacino). Queste unità sono spesso interessate da faglie e da pieghe, oltre che da evidenti variazioni di spessore, particolarmente accentuate nell'unità P2. Anche in questo caso le faglie sono la terminazione verso l'alto delle faglie inverse (*thrust*) che interessano la parte inferiore dell'intera successione. Al di sotto di M-P1 è presente l'unità M (Miocene), costituita da sedimenti di mare profondo (bacino e scarpata). A differenza delle precedenti, questa unità è sistematicamente interessata da faglie inverse ad alto e basso angolo che la dislocano e la bordano inferiormente. Anche le unità più profonde rappresentate nella sezione, Ca (Successione carbonatica), T (Evaporiti triassiche), e B (Basamento metamorfico), sono sistematicamente interessate da faglie inverse ad alto e basso angolo che le dislocano e le bordano inferiormente.

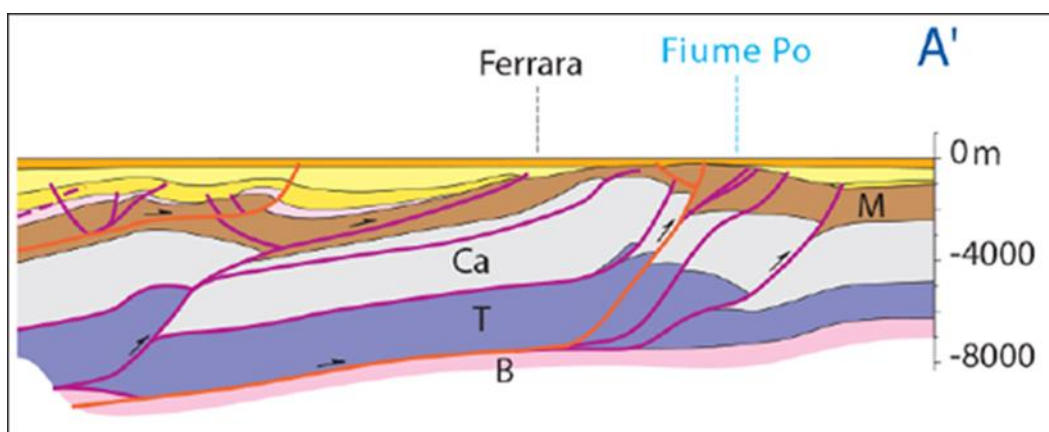


Figura 11. Dettaglio della sezione di figura 6.

Per quanto riguarda i sedimenti olocenici superficiali (fig. 12), essi sono la conseguenza della fase di accumulo detritico di tipo prevalentemente fluviale, successiva alla completa emersione della pianura ferrarese (Amorosi & Colalongo, 2005). La deposizione di tipo fluviale, avvenuta in modo non uniforme, ha avuto come conseguenza diretta una estrema eterogeneità granulometrica dei sedimenti, sia in senso verticale che areale, per cui l'assetto stratigrafico della zona risulta abbastanza complesso. L'assetto attuale del territorio ferrarese è, appunto, conseguenza dell'evoluzione della rete idrografica superficiale ma anche dei fenomeni di subsidenza naturale ed antropica.

La carta in figura 12 evidenzia la presenza, sul territorio comunale di Ferrara, di:

- aree interfluviali e depositi di palude, caratterizzati da argille limose, argille e limi argillosi laminati;
- depositi di palude, caratterizzati da limi e limi argillosi;
- depositi di argine distale, caratterizzati da limi sabbiosi, sabbie fini e finissime, argille limose;
- depositi di canale distributore e di argine, caratterizzati da sabbie da medie a fini;

- depositi di canale e argine prossimale, caratterizzati da sabbie medie e fini;
- depositi di piana a meandri, caratterizzati da sabbie medie e grossolane.

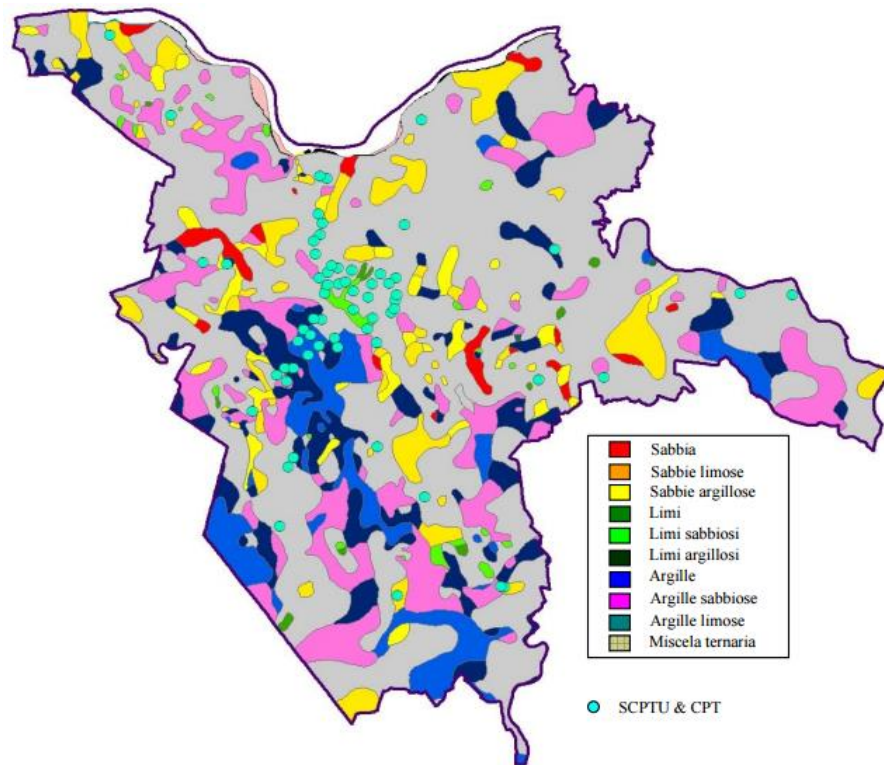


Figura 12: Carta comunale di Ferrara delle litologie di superficie (Bondesan,2003).

Nel territorio del comune di Ferrara si possono quindi distinguere, entro i primi 20 m di profondità, 3 ambienti morfologici - deposizionali principali:

1. Ambiente dei paleoalvei, caratterizzato dalla presenza di corpi sabbiosi inclusi in macrostrati di terreni fini. Tali corpi sabbiosi, talvolta affioranti, spesso sepolti, si sviluppano linearmente seguendo i corsi degli alvei fluviali attivi o estinti; generalmente sono sormontati da decimetri di fanghi di chiusura dei canali.
2. Ambiente dei bacini interfluviali, costituito dalle aree di sedimentazione delle frazioni più fini. Tale ambiente è caratterizzato dalla prevalenza di argille inorganiche, argille limose, limi argillosi laminati, argille organiche, con frequenti intercalazioni torbose.
3. Ambiente di transizione dalle zone di paleoalveo a quelle dei bacini interfluviali, caratterizzato da alternanze di materiali fini e lenti sabbiose.

2.2.2.1 Facies deposizionali del sito Caretti

Una dettagliata analisi stratigrafica (Filippini et al, 2016) ha permesso l'individuazione di 5 differenti facies deposizionali all'interno del sito Caretti. Ciò è stato possibile grazie all'utilizzo dei dati stratigrafici disponibili presso la Regione Emilia Romagna, unitamente alla descrizione litologica e granulometrica dei sedimenti e all'interpretazione dei risultati ottenuti con penetrometro tascabile e CPTU. Per l'interpretazione stratigrafica di queste ultime sono stati utilizzati i valori di resistenza alla penetrazione della punta (q_c), dell'attrito laterale (f_s) e della pressione interstiziale dell'acqua (u) come suggerito da Amorosi e Marchi (1999b).

Le facies individuate sono :

- facies di canale composta da sabbia di colore grigio da grossolana a fine e, localmente, da corpi sabbio limosi. Presenza di sottili intervalli ricchi in materia organica. Limite basale erosivo e superiore da netto a leggermente graduale. Tendenza *fining upward* (FU).
- Facies di argine e ventaglio di rotta costituita da alternanze ritmiche di sabbia limosa da grigia a brunastra e limo e limo argilloso in strati da millimetrici a centimetrici. Gli strati sabbio-limosi mostrano tendenza *fining upward* (FU) e limite di letto netto e di tetto graduale.
- Facies di piana alluvionale, costituita da depositi di argilla massiva e argilla limosa. I valori ottenuti con il Pocket penetrometro sono dell'ordine di $1.8-3.1 \text{ kg / cm}^2$. All'interno di questo intervallo stratigrafico è stato individuato un paleosuolo avente valore di resistenza alla penetrazione di $3,1 \text{ kg / cm}^2$.
- Facies di piana inondabile poco drenata costituita da argilla e argilla limosa di colore variabile dal grigio al grigio scuro. Presenza di materia organica in strati da millimetrici a centimetrici. Valori di Pocket penetrometro di $1,2-1,8 \text{ kg / cm}^2$.
- Facies di palude costituita da argilla ricca in materia organica di colore da grigio scuro a nero, presenza di detriti vegetali. Nella porzione basale è presente un importante marker stratigrafico costituito da un orizzonte di torba di 1 metro di spessore. Valori di resistenza alla penetrazione dell'argilla di $0,2-1,2 \text{ kg / cm}^2$.

Le misure con penetrometro tascabile vengono effettuate in situ solitamente su materiale coesivo e hanno valenza più qualitativa che quantitativa; lo scopo di tale prova è quello di definire la consistenza di un materiale in funzione al valore di resistenza all'infissione del penetrometro. Il sistema di classificazione univoco fa riferimento alle indicazioni di Terzaghi (fig. 13):

Pocket Penetrometer (kg/cm ²)	Consistenza
< 0.25	Molto molle
0.25 – 0.50	Molle
0.50 – 1.00	Plastico
1.00 – 2.00	Consistente
2.00 – 4.00	Molto consistente
> 4.00	Duro

Figura 13. Classificazione del terreno sulla base dei valori di pocket penetrometro.

Osservando i valori riportati in tabella (fig. 13) è possibile affermare che la facies di piana alluvionale è costituita da materiale coesivo da consistente a molto consistente al contrario, quella di palude, che presenta un livello di torba, caratterizzato da valori più bassi, è costituita da materiale da molto molle a plastico - leggermente consistente in accordo a ciò che ci si poteva aspettare trattandosi di materia organica.

2.3 Inquadramento idrogeologico

La maggior parte degli acquiferi dell'Italia settentrionale sfruttabili a scopo idropotabile è contenuta nei depositi plio-quadernari padani, sia continentali che marini. Il sottosuolo del Bacino Padano (fig. 14) costituisce dunque un complesso e preziosissimo serbatoio acquifero che ha motivato negli ultimi anni l'interesse scientifico nella ricerca e protezione della riserva idrica.

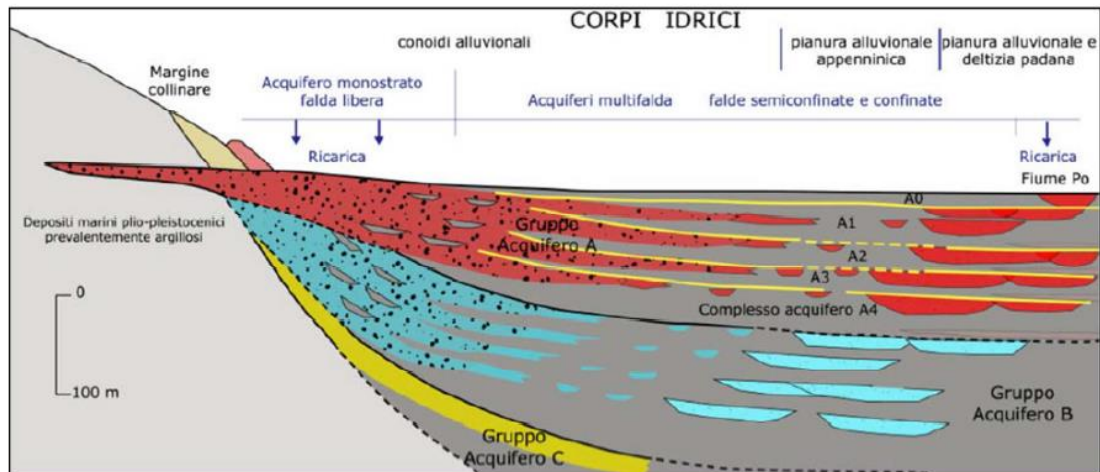


Figura 14. Rappresentazione dei corpi idrostratigrafici presenti nel sottosuolo padano, da Regione Emilia-Romagna - ENI AGIP, 1998).

Tra le numerose superfici di discontinuità (paragrafo 2.2.1) di età quaternaria riconosciute nel Bacino Padano - Adriatico sono stati selezionati dei limiti di sequenza principali che rappresentano tappe significative nell'evoluzione del Bacino. Si tratta di superfici di *unconformity* datate in affioramento o in pozzo, che suddividono la successione padana in tre sequenze deposizionali (definite informalmente Gruppo Acquifero A, B, C dall'alto) che marciano fasi di riorganizzazione bacinale prevalentemente a controllo tettonico (fig. 7-8-14).

Il Supersistema Emiliano-Romagnolo viene suddiviso da Regione Emilia-Romagna & ENI-AGIP (1998) in Sintema Emiliano-Romagnolo Inferiore (AEI) e Sintema Emiliano-Romagnolo Superiore (AES), separati dalla discontinuità tarata a 0,45 Ma BP (fig. 8). Queste due unità corrispondono rispettivamente ai Gruppi Acquiferi B ed A. Questi, a loro volta, sono suddivisi in 8 Complessi Acquiferi (subsintemi da B4 a A1), a cui è stato aggiunto successivamente il Complesso Acquifero o Acquifero freatico A0 da Molinari et al. (2007). In particolare, i Complessi Acquiferi A0, A1, A2, A3 e A4 nella cartografia geologica in scala 1:50.000 della Regione Emilia-Romagna corrispondono rispettivamente alle unità affioranti AES8 (Subsintema di Ravenna), AES7 (Subsintema di Villa Verucchio), AES6 (Subsintema di Bazzano), AES5 (Subsintema di Torre Stagni), AES4 (Subsintema di Loiano).

2.3.1 Ferrara

L'intera Provincia di Ferrara presenta condizioni di drenaggio fortemente connesse con l'assetto altimetrico. Il territorio possiede infatti una generale pendenza da Ovest verso Est che condiziona lo stato della rete scolante. A livello macroscopico il modello idrogeologico risulta complesso, costituito da diverse unità idrogeologiche separate da livelli poco permeabili (fig. 15).

Gli acquiferi più profondi, sono ospitati nelle formazioni consolidate pre-Plioceniche che, unitamente a quelli rinvenibili nei depositi sabbiosi Pliocenici e Pleistocenici sovrastanti, sono di ambiente lagunare e marino, con acque salmastre o salate, di scarso interesse pratico.

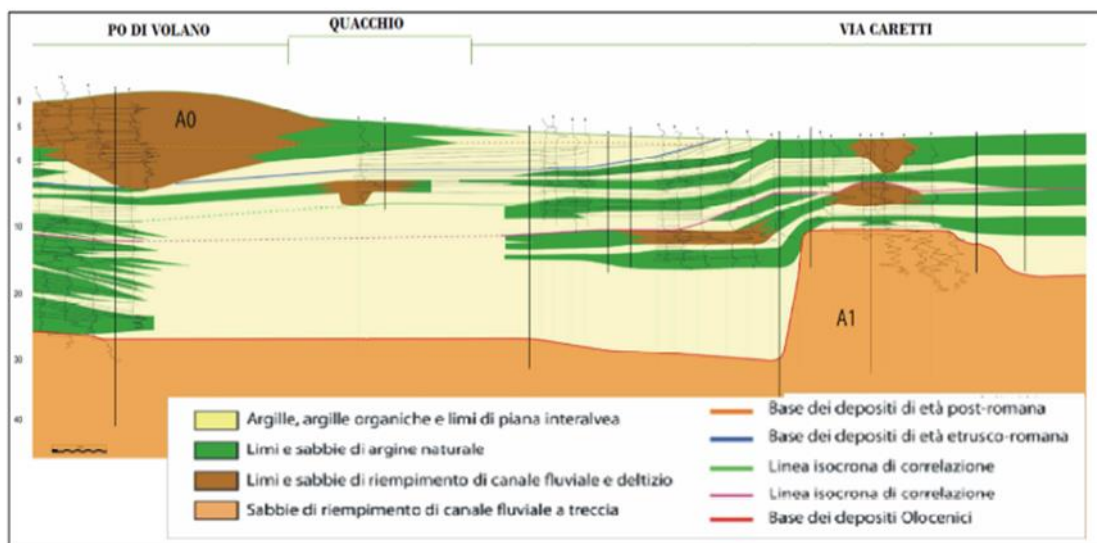


Figura 15. . Rappresentazione stratigrafica dei primi 50m di sottosuolo ferrarese da Gargini et al 2010.

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. All'interno del Gruppo Acquifero A sono state individuate 5 Unità Idrostratigrafiche principali denominate Complessi Acquiferi che rappresentano delle Unità Idrostratigrafiche alla scala locale (provincia di Ferrara).

In particolare i Complessi Acquiferi $A1_{inf}$ e $A2_{inf}$ hanno un'estensione ed uno spessore dei depositi poroso-permeabili (sabbie) molto inferiore rispetto ai Complessi Acquiferi $A1_{sup}$ e $A2_{sup}$.

I Complessi Acquiferi identificati come oggetto di questo studio sono secondo la chiave interpretativa ENI-AGIP (1998) e Molinari et al.(2007): A0 (Olocene) e $A1_{sup}$ (Pleistocene superiore).

2.3.1.1 Acquifero A0

Il Complesso Acquifero A0 (detto “freatico” ma nella zona di via Caretti di fatto semi confinato) è costituito da corpi lenticolari sabbiosi e sabbiosi limosi, intercalati a limi sabbiosi con spessore complessivo variabile tra 3 e 5 metri. Tali corpi risultano spesso inseriti all’interno di limi e argille di piana deltizia che vanno a formare l’aquitardo di tetto del Complesso Acquifero A0 (Chiamato Q0), livello a bassa permeabilità che conferisce ad A0 condizioni di semiconfinamento. L’escursione del livello tra magra e morbida del carico idraulico è nell’ordine di 0.7 m, estendendo la zona saturata da 0,7 a 1,9 metri da piano campagna. Il flusso di falda segue direzione SSW-NNE, dal paleoalveo del Po di Volano verso nord. Il gradiente idraulico è pari a circa 2×10^{-3} e la conducibilità elettrica dell’acqua di falda a 25°C è di circa 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$. (Gargini et al,2010).

2.3.1.2 Acquifero A1

Il complesso acquifero A1 si presenta suddiviso ad opera di un acquitardo di 5 metri di spessore, chiamato Q1, in due litosomi sabbiosi denominati “A1 superiore - A1_{sup}” e “A1 inferiore - A1_{inf}”. Il Complesso acquifero A1, anche se localmente bipartito, in altre parti della area Ferrarese torna ad essere un unico corpo acquifero (fig. 16). Esso è oggetto di un intenso sfruttamento, concentrato nella porzione settentrionale del territorio comunale, che ne modifica in misura significativa l’andamento piezometrico inducendo ricarica dal Po e, al tempo stesso, invertendo localmente il deflusso regionale verso oriente.

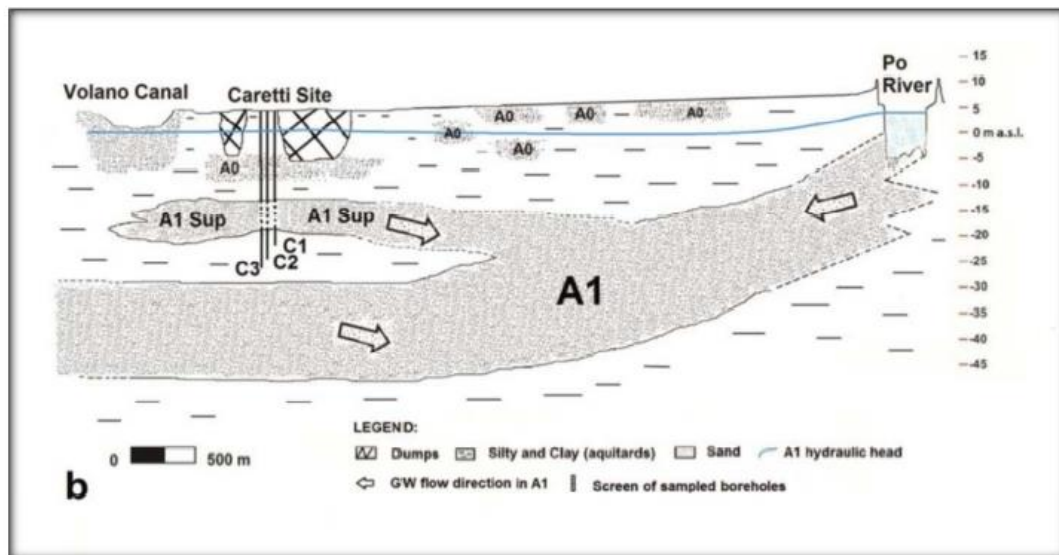


Figura 16. Schema idrogeologico dal Po di Volano al Po (Nijenhuis et al 2013).

2.3.1.3 Acquifero A1 Superiore

L'acquifero A1 superiore è composto essenzialmente dai corpi sabbiosi amalgamati "Würmiani" di riempimento di canale deltizio del Fiume Po ricoperti e sigillati dai depositi fini Flandriani di origine trasgressiva (Acquifero A0). 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. In tutta la zona indagata esso è rappresentato da un corpo canalizzato riempito di sabbie medie-fini con spessore massimo di 10 metri, ma tende a "morire" lateralmente, sia verso est che verso ovest. Al tetto di A1 superiore è presente un corpo acquitardo, di spessore variabile dai 3 ai 4 metri e definito come Q1_{sup} che ne conferisce caratteristica di semi-confinamento. Il corpo acquifero, denominato A1_{sup} possiede un flusso di falda con direzione incerta ed una superficie piezometrica a bassissimo gradiente (fra 1×10^{-3} e 4×10^{-4}). La conducibilità elettrica è attorno ai 1000 – 1600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (fig. 17) (Gargini et al., 2011).

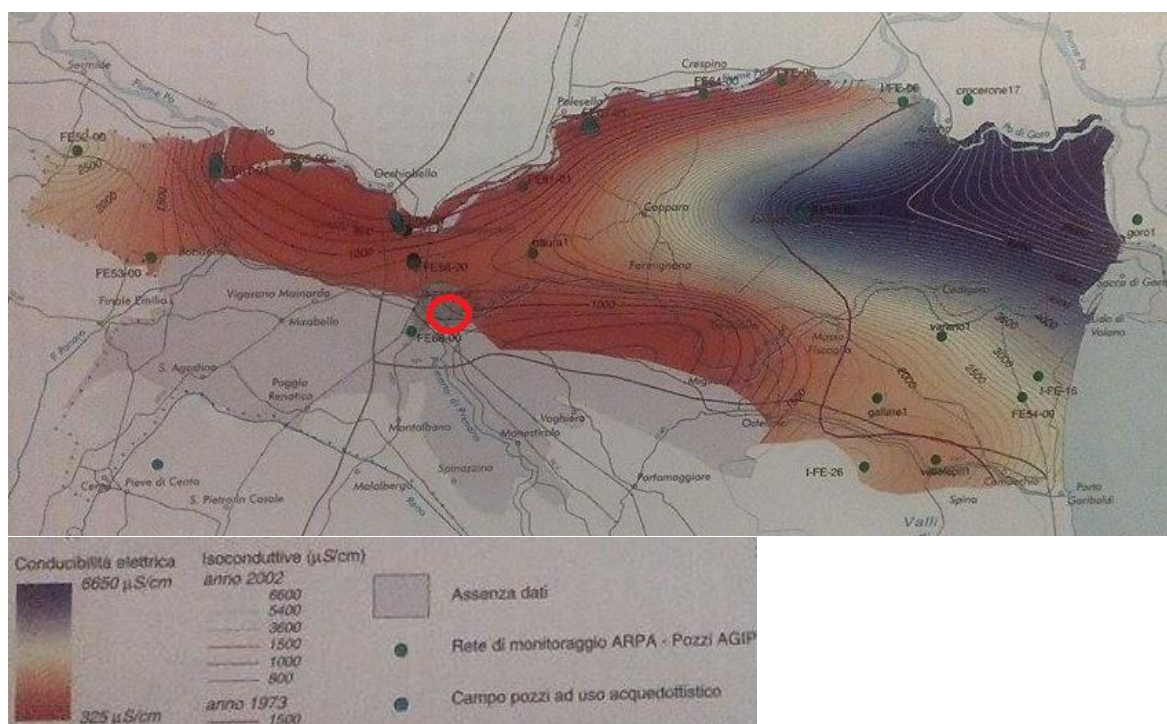


Figura 17. Mappa delle conducibilità elettriche - Sistema Acquifero A1_{sup}. Con il cerchio in rosso viene indicata l'area di studio.

2.4 Storia dei siti

2.4.1 Sito Via Veneziani :

Il sito in via Veneziani 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.

2.4.2 Sito Caretti

L'area di intervento si trova nel cosiddetto "Quadrante Est" di Ferrara, zona che è stata oggetto di operazione di cavamento di argilla, ad opera della Fornace SEF (Società Esercizio Fornaci), negli anni della ricostruzione post bellica. La fornace Sef ha operato ai margini orientali della città dal primo dopoguerra fino al 1981, fornendo i laterizi e i prodotti necessari alla ricostruzione post-bellica e allo sviluppo del "boom economico". Le cave dell'argilla necessaria erano state ricavate nelle immediate vicinanze dello stabilimento, in aree allora ai confini di alcune zone abitate. L'attività di cava, al tempo, non prevedeva ripristini (né tantomeno le garanzie bancarie di supporto) e già lasciare le cave aperte costituiva un fattore di pressione sul territorio non secondario. Le escavazioni infatti erano state interrotte al raggiungimento degli strati sabbiosi sottostanti le argille (acquifero A0) , fornendo una via di comunicazione immediata delle acque superficiali verso gli acquiferi prossimi alla superficie. Il fatto ha sviluppato tutti i suoi effetti perniciosi quando lo stesso boom che faceva cavare l'argilla faceva produrre quantità di rifiuti urbani sempre crescenti, tra la metà degli anni '60 e la fine degli anni '80, in pieno "boom economico", la produzione di rifiuti urbani della città cominciava a incrementarsi in modo da mettere in difficoltà i tradizionali sistemi di smaltimento. È di quegli anni l'affannosa ricerca, da parte del Servizio Igiene Urbana del Comune, di cavi o avvallamenti da riempire con i rifiuti della città. Le cave SEF sono quindi state completamente riempite da rifiuti di origine urbana, con progressive ricoperture di inerti e terra per controllare la proliferazione di insetti e roditori. Al termine della coltivazione (la fornace cessa l'attività per fallimento nell'81), erano residuati amplissimi cavi, estesi in superficie e profondi fino a cinque- sei metri. In equilibrio con le falde acquifere, questi cavi erano perlopiù riempiti d'acqua per la maggior parte della loro estensione. Il luogo era tra l'altro noto, tra i residenti del luogo, con il nome "i bùsùn".

2.4.2.1 Origine contaminazione sito Caretti

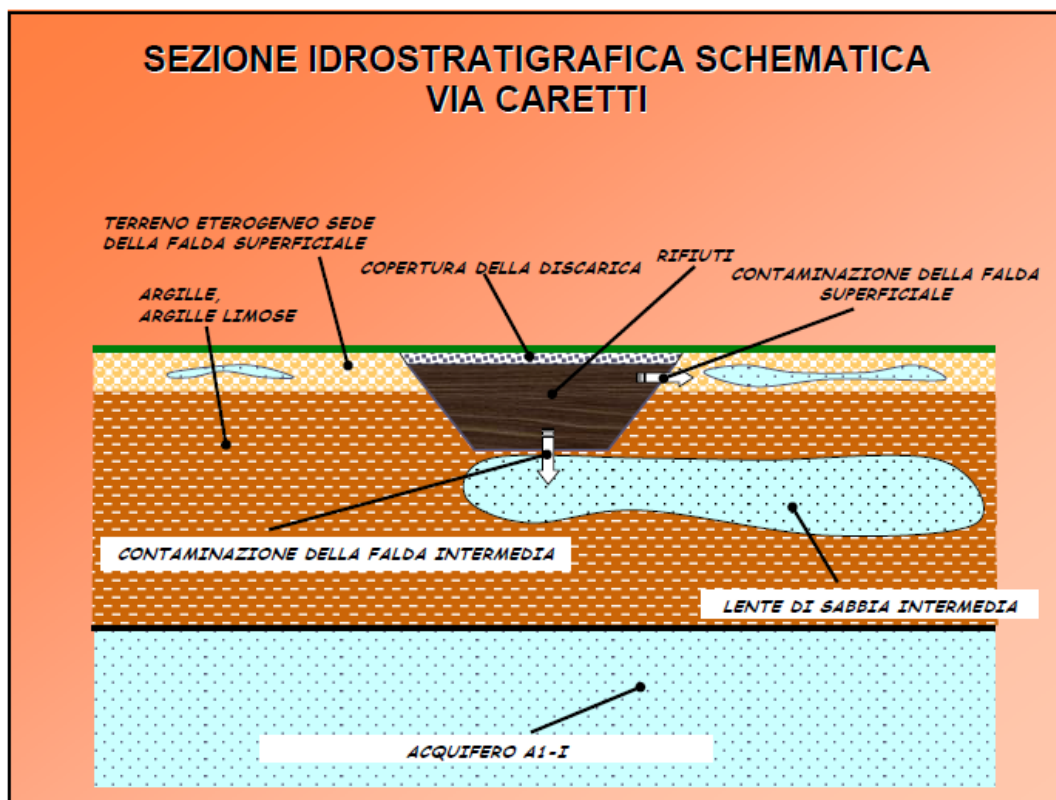


Figura 18. Sezione idrostratigrafica relativa al sito in Via Caretti (Pasini et al,2008).

Le cave in comunicazione con gli acquiferi sabbiosi, riempite di rifiuti, sono il primo fattore di generazione della contaminazione (fig. 18). Il secondo fattore è la presenza storica nel territorio ferrarese di attività industriali nel settore della chimica di sintesi e della petrolchimica. Gli insediamenti principali risalgono al 1937 e al 1954. Le industrie del tempo non avevano certamente la stessa attenzione alla gestione dei rifiuti che hanno al presente, e la pratica del co-smaltimento di rifiuti urbani e industriali appariva, ancora una volta, un'opportunità più che una sfida. E così quantitativi ingenti (forse ingentissimi) di rifiuti di produzione dell'industria chimica sono stati sversati nelle stesse ex-cave in cui lo stesso Comune di Ferrara abbancava i rifiuti della città. Nel corso delle indagini ambientali, svolte ormai da diversi anni, è emerso in conclusione che alle porta della città si trovano alcune ex-cave, trasformate in discariche di rifiuti urbani e industriali, con percolato caratterizzato da elevati livelli di solventi clorurati (alcuni dei quali cancerogeni) che ha contaminato le falde acquifere sottostanti e circostanti.

Le testimonianze di cui si è detto poco sopra sono state ricercate e contestualizzate quando sono iniziati a manifestarsi come credibili (dal punto di vista analitico) concentrazioni anormalmente elevate di solventi clorurati nelle acque di percolazione di questi vecchi corpi di discarica. Si è quindi potuto ricostruire, anche col racconto di alcune persone, che nelle discariche hanno trovato collocazione anche rifiuti di origine industriale.

2.4.3 Petrolchimico Porto Torres

L'idea di sviluppare a Porto Torres uno stabilimento petrolchimico risale al 1959, quando a Sassari viene costituita la SIR, Sarda Industrie Resine, facente capo al gruppo Società Italiana Resine. L'ipotesi di insediare nell'area portuale quello che sarebbe divenuto, a pieno regime, uno dei più grandi poli petrolchimici europei, era suffragata da una serie di vantaggi: la vicinanza a snodi importanti come il porto e l'aeroporto di Alghero-Fertilia, ma anche la possibilità di godere delle agevolazioni e dei contributi statali - per l'industrializzazione del Mezzogiorno - e regionali. Dopo la realizzazione, nel 1962, delle Officine Porto Torres (OPT) - la società di *engineering* del gruppo - vennero creati nel 1963 l'impianto di fenolo-acetone e nel 1964 quelli di cumene e stirolo, mentre nel 1965, venne attivato il primo *steam-cracking* per la produzione autonoma di etilene. Nel 1967, anche per l'esportazione, fu avviata la raffineria Sardoil che impiegherà nel territorio solo un terzo del grezzo lavorato, destinando il quantitativo restante, con notevole reddito, al mercato estero. Sul finire degli anni '60 furono realizzati nuovi imponenti investimenti, tra cui il più grande, per allora, fu l'impianto di *steam-cracking* con l'ampliamento o l'introduzione di nuove produzioni di materie plastiche, dal PVC al polistirolo fino al polietilene. In pochi anni, dal 1963 al 1971, la SIR passò da un fatturato di 28 miliardi a 171 miliardi di lire, ricavato al 75% dal centro petrolchimico di Porto Torres. Il Piano chimico nazionale, risalente agli inizi degli anni Settanta, contribuì alla crescita della SIR prevedendo progetti di ampliamento sia per Porto Torres che per gli impianti di Assemmini, in provincia di Cagliari. Il progetto SIR di potenziamento industriale nell'intero Mezzogiorno ebbe l'appoggio delle banche (che a fine 1976 avevano previsto l'erogazione di 1733 miliardi) e del governo: tra il 1970 e il 1976 il Cipe (Comitato interministeriale per la programmazione economica) aveva deliberato stanziamenti per 1616 miliardi. La crisi petrolifera del 1973, che portò, 4 anni dopo, al raddoppio del costo della materia prima, causò il crollo della domanda e di conseguenza un netto calo della richiesta di materie plastiche, a fronte di enormi investimenti, come si è detto, per l'ampliamento della produzione. In tutta Europa si creò una sovrapproduzione che incise sui prezzi e, quindi, sui ricavi. Anche per la SIR il fatturato, pur continuando a crescere, aumentò a ritmo decisamente inferiore rispetto al passato, e nel frattempo cambiarono le condizioni previste dal Piano chimico: saltò quindi il progetto del raddoppio di Porto Torres. Mentre rallentava paurosamente lo sviluppo, aumentavano invece i debiti e la SIR, nel 1977, dovette fronteggiare un indebitamento quattro volte superiore al fatturato. Secondo una relazione commissionata dal maggior creditore, l'IMI (Istituto Mobiliare Italiano), potevano essere solo 2 le alternative al fallimento della SIR - che dal punto di vista industriale restava comunque un'azienda produttiva: l'acquisto da parte di una compagnia internazionale o il passaggio allo Stato. Venne formato un Consorzio bancario che si attivò per sgravare i debiti verso gli istituti di credito ma non si impegnò contestualmente per la ripresa della produzione. Gli investimenti in corso vennero bloccati e la stessa manutenzione dell'esistente trascurata, nonostante Porto Torres continuasse a rappresentare una realtà fondamentale per la chimica nazionale, producendo, ad esempio, il 42% dell'alchilbenzolo lineare, il 36% dell'acetone, il 40% del fenolo, il 31% delle gomme sintetiche del Paese. Seimila dipendenti sardi delle ditte appaltatrici vennero collocati in cassa integrazione. La lunga crisi e la stagnazione del settore aggravarono la situazione, mentre il polo petrolchimico di Porto Torres passò sotto il controllo dell'ENI, che avviò una decisa ristrutturazione (nel 1981 chiude la raffineria Sardoil, nei mesi successivi si fermano numerosi impianti, alcuni dei quali saranno poi demoliti). L'avvento dell'Ente Nazionale Idrocarburi nel sito industriale di Porto Torres ha dato il via a un lento ma inesorabile ridimensionamento degli investimenti nell'area, in modo particolare nel settore della chimica, mentre si è avviato

verso una crescente importanza, anche in campo nazionale, il polo energetico, con lo sviluppo della centrale termoelettrica di Fiumesanto, prima nelle mani dell'Enel, poi della spagnola Endesa e infine della tedesca E.On. Intanto, il sito industriale vero e proprio veniva "spezzettato" in più aziende – anche straniere e non tutte dalle strategie di lungo periodo – solo alcune mantenute dall'Eni in proprio e poi attraverso controllate, come Polimeri Europa e Syndial. Causa del progressivo ridimensionamento del polo turritano è stata anche una crescente sensibilità ambientale, pressoché nulla durante gli anni dell'insediamento della SIR, sollecitata in seguito anche dall'opinione pubblica. Alcune indagini della locale azienda sanitaria locale e ritrovamenti sotterranei di rifiuti industriali pesantemente inquinanti risalenti agli anni '60, oltre a un comprovato inquinamento dei mari, hanno acceso il dibattito sulla necessità di rivedere l'impatto della grande industria e di cercare un nuovo sviluppo economico industriale compatibile con l'ambiente e il territorio. L'area di Porto Torres è stata inserita tra i Siti d'Interesse Nazionale (SIN) destinati a un'intensa campagna di bonifiche e recupero ambientale, per un pronto riutilizzo industriale, e successivamente perimetrata. Le procedure non sono però ancora state avviate, in una fetta di territorio che comprende circa 17 km², il cui recupero è di fondamentale importanza per il riavvio di un'economia ormai sull'orlo del collasso. Attualmente, l'agglomerato industriale di Porto Torres si estende su 2311 ettari di territorio, di cui 1280 destinati ad attività industriali. Di questi, circa la metà (633, il 27% dell'intera area) è occupata da attività petrolchimiche, mentre 408 ettari sono riservati a attività industriali di altra natura. Le aree di pertinenza del porto industriale occupano una superficie di 104 ettari, 521 quelle per impianti e servizi e 355 destinate a infrastrutture e verde consortile. L'area è utilizzata per il 77%. Le produzioni principali sono la fabbricazione di prodotti chimici, fibre sintetiche e artificiali (64%), la fabbricazione e lavorazione di prodotti in metallo (11%) e la fabbricazione di prodotti della lavorazione di minerali non metalliferi (6%).

3. SOLVENTI CLORURATI

I solventi clorurati sono considerati tra i maggiori responsabili dell'inquinamento di falde acquifere e di terreni sia in Europa sia negli Stati Uniti. A causa del buon potere solvente, propellente e della scarsa infiammabilità, i solventi clorurati sono stati e sono ancora impiegati nell'industria meccanica come agenti sgrassanti di parti metalliche, nelle tintorie o lavanderie chimiche, nell'industria orologiera ed in quella cartaria. L'impiego estensivo è stato determinato dall'economicità di tali prodotti, dalla facilità di manipolazione e dall'assenza di odori sgradevoli connessi al loro utilizzo. L'importanza dei solventi clorurati come contaminanti delle acque di falda è stata riconosciuta soltanto a partire dall'inizio degli anni '80, sebbene tali sostanze siano state prodotte e utilizzate sin dall'inizio del secolo precedente; ciò è da imputare alla mancanza di una legislazione adatta che potesse prevenire lo sversamento incontrollato di contaminanti nel sottosuolo, e all'assenza di metodi analitici in grado di rilevare questi composti anche a basse concentrazioni. La contaminazione di acque sotterranee da solventi clorurati, e la necessaria bonifica, rappresentano un rilevante problema nel settore del risanamento ambientale a causa della loro tossicità e dei conseguenti effetti che questi comportano sulla salute umana e sull'ambiente in generale.

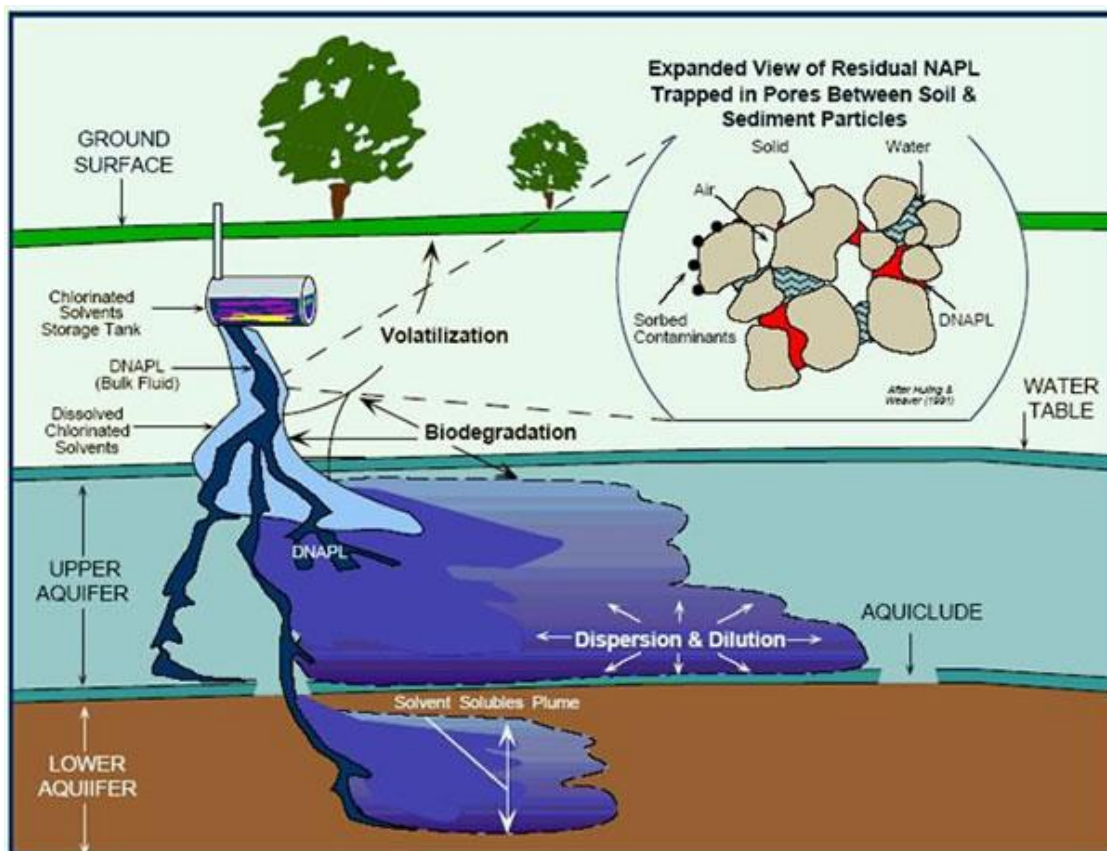


Figura 19. Schema rappresentativo del modello di migrazione del DNAPL.

All'interno di un mezzo poroso questi contaminanti possono trovarsi in quattro fasi distinte (fig. 19) :

- Fase pura o DNAPL (*Dense Non Aqueous Phase Liquid* - Liquido in fase non acquosa più

denso dell'acqua e poco miscibile in acqua): è una massa di liquido più densa dell'acqua che percola verso il basso per gravità, accumulandosi al tetto della prima zona a bassa permeabilità incontrata. Se sufficientemente alimentata può penetrare le barriere a bassa permeabilità, ove fratturate o interessate da difetti idraulici, e arrivare alla base dell'acquifero, defluendo nel senso del gradiente morfologico della base e non necessariamente nella direzione del flusso idrico. La migrazione attraverso gli acquitardi viene facilitata dalle caratteristiche intrinseche di questi composti, che si contraddistinguono per l'alta densità e la bassa viscosità. All'interno di un sistema costituito da acqua e DNAPL, quest'ultimo, costituisce il "fluido non bagnante", contraddistinto da una limitata interazione con le superfici dei solidi (ad eccezione delle particelle organiche) rispetto all'acqua, tale comportamento fa sì che questi composti preferiscano occupare i pori di dimensioni maggiori o le fratture presenti, essendo in grado di spostarsi attraverso l'acqua che costituisce la "fase bagnante" nei confronti della matrice solida.

- Fase disciolta come soluto in acqua: questa viene controllata dalla costante di solubilità della fase pura e determina la formazione di un pennacchio di contaminazione (*plume*).

- Fase adsorbita alla matrice solida: l'adsorbimento è un fenomeno fisico-chimico con un legame mediato dalla costante di distribuzione solido/liquido (K_d). Tale costante nel caso delle molecole organiche, quali sono i solventi clorurati, è identificata con la costante K_{oc} che determina la partizione tra fase adsorbita alla sostanza organica costituente il mezzo poroso e la fase disciolta in acqua.

- Fase di vapore: nei pori occupati da aria, tramite partizione fra la fase disciolta o la fase pura mediata, rispettivamente, dalla Pressione di Vapore e dalla Costante di Henry della sostanza.

Tra i più comuni tipi di DNAPLs si possono includere composti che sono stati largamente impiegati per anni nei processi industriali, in particolare:

- Solventi Clorurati (es. Tricloroetilene e Tetracloroetilene), impiegati come sgrassanti;
- Policlorobifenili (PCB) utilizzati nella produzione di vernici, pesticidi, inchiostri;
- Catrame e creosoto (miscela di fenoli aromatici e composti policiclici aromatici), prodotti nel processo di gassificazione del carbone.

Le sorgenti dei DNAPLs sono generalmente costituite da composti organo-clorurati.

I composti organici clorurati, sono molecole di idrocarburi, alogeno-sostituite, ognuna delle quali contiene almeno un atomo di Cl.

Possono essere:

- Saturi (alogenuri alchilici) derivati da etano e metano;
- Insaturi (alogenuri alchenilici) derivati da etene;

I primi, la cui formula di struttura generica è C_nH_{2n+2} , sono caratterizzati dalla presenza di legami covalenti semplici fra atomi di Carbonio (e sono chiamati per questo "saturi") mentre i secondi, la cui formula di struttura generica è C_nH_{2n} , sono caratterizzati dalla presenza di doppi legami (e per questo sono detti "insaturi").

- Aromatici (alogenuri arilici) derivati dal Benzene.

A differenza degli alogenuri alchilici e alchenilici, gli alogenuri arilici sono meno utilizzati come solventi.

In genere gli organo-clorurati hanno una particolare stabilità che gli conferisce una notevole persistenza nel mezzo poroso acquifero. Tale proprietà è una caratteristica indotta dal legame Carbonio-Cloro; la presenza del Cloro, infatti, riduce notevolmente la reattività degli altri legami presenti nelle molecole organiche e diminuisce notevolmente la biodegradabilità ed il potenziale di attenuazione naturale.

3.1 Biodegradazione

Il principale meccanismo di biodegradazione anaerobica è l'idrodealogenazione (o dealogenazione riduttiva), ovvero la sostituzione degli atomi di Cloro (Cl) con atomi di Idrogeno (H); in tal processo 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'1,1,1-TCA in composti semplici quali il DCE, il Cloroetilene e il Cloroetano. Il principale meccanismo di decomposizione di queste sostanze, infatti, è caratterizzato da un processo sequenziale "step-by-step" che vede la produzione di Tricloroetilene (TCE) a partire da Percloroetilene (PCE), seguito da 1,2- Dicloroetilene (1,2-DCE), e Cloruro di Vinile (VC) per poi arrivare alla produzione di Etilene (E), un prodotto non tossico a differenza dei prodotti intermedi, caratterizzati da un grado di clorurazione inferiore e più pericolosi di quelli sorgente (fig. 20). La prima evidenza di declorazione riduttiva del PCE fu prodotta da Parson et al., (1984) che osservò la produzione di TCE, *cis*-DCE, *trans*-DCE e VC da parte di sedimento incubato in presenza di PCE e metanolo. La riduzione del PCE fino ad etilene ed etano è stata successivamente osservata da De Bruin et al. (1992) e da Komatsu et al., (1994).

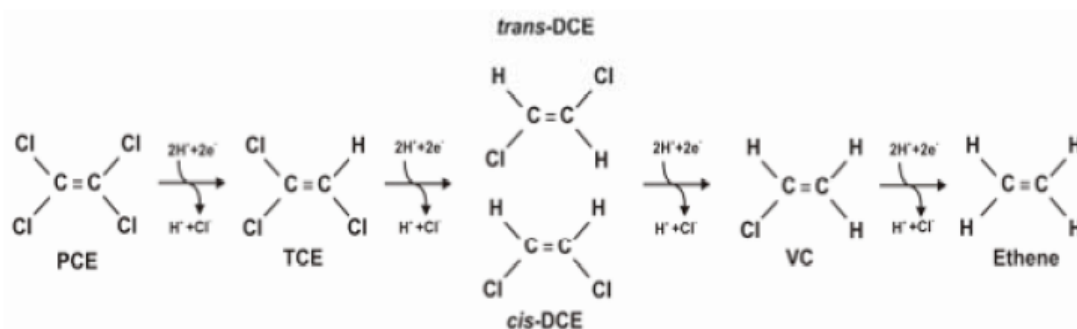


Figura 20. Declorazione riduttiva di tipo sequenziale dei Cloroetileni.

Affinché il processo abbia successo, sono necessarie condizioni progressivamente riducenti e la presenza di particolari batteri dealogenanti come catalizzatori della reazione (ad esempio quelli appartenenti al genere Dehalococcoides; Bradley, 2000). Infatti la cinetica della reazione è più veloce nelle prime fasi, riguardanti prevalentemente i prodotti iniziali di attività industriali, per subire un marcato rallentamento nelle fasi intermedie (1,2-DCE e VC). In aggiunta, al decrescere del grado di clorurazione dei Cloroetileni, è stata osservata una crescente tendenza a biodegradare per mezzo di processi di ossidazione in condizioni aerobiche. Di conseguenza l'1,2-DCE ed il VC possono ossidare direttamente a CO_2 , senza generare un accumulo di prodotti tossici intermedi (Vogel et al. 1987; Bradley 2000), con un processo di respirazione aerobica. In conclusione la biodegradazione degli Idrocarburi Clorurati Alifatici avviene molto

lentamente in condizioni naturali ed è generalmente mediata da microorganismi naturalmente presenti nelle aree contaminate che si sono adattati alla presenza del contaminante. È una efficace strategia di risanamento di acque sotterranee contaminate da solventi clorurati. Le cinetiche di biodegradazione di tali composti sono in genere piuttosto limitate, spesso a causa della mancanza nell'acquifero di adeguate condizioni ambientali (idonee condizioni redox, opportuno donatore di elettroni, nutrienti, ecc.) che determinano lunghi tempi per il recupero del sito contaminato. Tuttavia, sono disponibili delle tecnologie di bonifica di acque di falda. Le principali tecnologie impiegate per la bonifica sono *Pump & Treat*, Barriere Permeabili Reattive e il Biorisanamento.

3.2 Attenuazione Naturale

Per attenuazione naturale si intende l'insieme di tutti i processi fisici, chimici e biologici che si verificano nel sottosuolo senza l'intervento umano e che concorrono a ridurre la massa, la tossicità, la mobilità, il volume e la concentrazione delle sostanze contaminanti presenti. Per attenuazione naturale controllata si intende invece quella tecnica di bonifica basata sul monitoraggio delle acque sotterranee per confermare se i processi di attenuazione naturale stanno agendo ad un tasso sufficiente ad assicurare che la contaminazione ambientale non si propaghi e che gli obiettivi di bonifica siano raggiunti in un lasso di tempo ragionevole.

3.3 Frazionamento isotopico

Il frazionamento isotopico di un determinato composto è il processo che regola la variazione delle proporzioni d'abbondanza relativa fra gli isotopi stabili di uno stesso elemento, in seguito a fenomeni fisici, chimici e biologici. Alcuni fenomeni fisici sono infatti in grado di agire in modo selettivo sulle differenti frazioni isotopiche di un singolo composto. Durante le reazioni chimico fisiche, gli isotopi più leggeri formano legami chimici meno forti rispetto a quelli degli isotopi più pesanti, reagendo quindi più velocemente. Ne consegue che gli isotopi più leggeri tenderanno a concentrarsi maggiormente nei prodotti ottenuti da un processo fisico o chimico, mentre gli isotopi più pesanti si concentreranno nei reagenti residuali. Tramite l'analisi isotopica CSIA (*Compound Specific Isotope Analysis*) di un determinato composto è possibile misurare il rapporto (R) tra l'abbondanza dell'isotopo pesante sull'isotopo leggero. Al fine di garantire la comparabilità dei risultati dei diversi laboratori viene utilizzato il valore δ (delta) in parti per mille (‰) che correla il rapporto isotopico R_c del campione esaminato con quello di un campione standard internazionale di riferimento R_s :

$$\delta\text{‰} = [(R_c/R_s - 1)] \times 1000$$

In base a quanto sopra esposto si deduce che durante il processo di frazionamento isotopico il valore di δ del reagente residuo diventi più elevato (arricchimento) rispetto al suo valore iniziale. Inoltre, il valore δ del prodotto istantaneamente ottenuto risulterà isotopicamente inferiore (impoverimento) rispetto a quello del reagente residuo, di un valore corrispondente al fattore di arricchimento isotopico ϵ_{PR} :

$$\epsilon_{PR} \text{‰} = (\alpha_{PR} - 1) \times 1000$$

Dove il fattore frazionamento α rappresenta il rapporto R_p/R_r .

Il frazionamento isotopico, nelle reazioni cinetiche irreversibili a partire da un substrato reattivo finito (quali ad es. processi di biodegradazione), è determinato analiticamente dall'equazione elaborata da Rayleigh per il processo di distillazione. L'equazione descrive l'evoluzione isotopica dei reagenti residuali secondo il modello di Rayleigh (fig. 21):

$$\delta\%_o = \delta_0 + \epsilon_{PR} \ln(f)$$

dove δ_0 rappresenta la composizione iniziale del reagente, ϵ_{PR} il fattore di arricchimento isotopico, f la frazione rimanente del substrato ($[C]/[C_0]$) in rapporto alla concentrazione chimica iniziale (Mariotti et al., 1981).

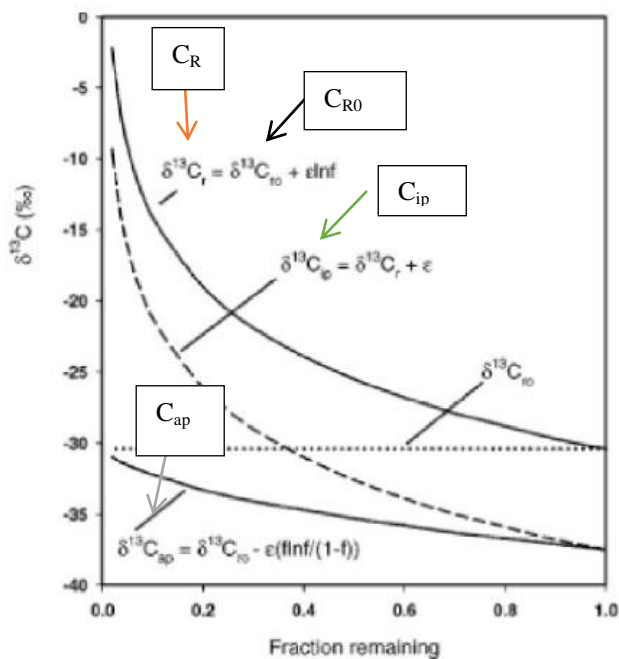


Figura 21. Variazione teorica nella composizione isotopica di reagenti e prodotti in una reazione irreversibile. $\delta^{13}C_{r0}$ indica la composizione isotopica iniziale; $\delta^{13}C_r$ indica la composizione isotopica dei reagenti residuali come reazione che ha luogo da una frazione f rimanente, variabile da 1 a 0; $\delta^{13}C_{ip}$ indica la composizione isotopica dei prodotti istantanei di ogni passaggio di reazione; $\delta^{13}C_{ap}$ indica la composizione isotopica dei prodotti di accumulo (Mariotti et al., 1981).

La linea continua (figura 21) in alto mostra la variazione della composizione isotopica dei reagenti residuali, $\delta^{13}C_r$, partendo dal valore iniziale $\delta^{13}C_{r0}$, considerato un fattore di arricchimento ϵ . Nel procedere della reazione, descritta dalla frazione rimanente del substrato ($0 \leq f \leq 1$), il $\delta^{13}C_r$ risulta isotopicamente arricchito ($\delta^{13}C$ numericamente più positivo) rispetto al $\delta^{13}C_{r0}$. La curva tratteggiata riferente a $\delta^{13}C_{ip}$ indica la composizione isotopica dei prodotti istantanei durante i diversi passaggi della reazione, che possono a loro volta reagire generando ulteriori prodotti. Tale composto intermedio è isotopicamente impoverito ($\delta^{13}C$ numericamente più negativo) rispetto al $\delta^{13}C_r$, di un valore pari al fattore di arricchimento ϵ . La composizione isotopica $\delta^{13}C_{ap}$ dei prodotti di accumulo (linea continua in basso) costituisce la risultante del bilancio isotopico di massa della totalità dei prodotti intermedi generati durante la reazione. In un sistema chiuso, una volta che si è verificato il totale esaurimento dei composti reagenti e la conversione di questi nei prodotti della reazione, il $\delta^{13}C_{ap}$ uguaglierà $\delta^{13}C_{r0}$ (Mariotti et al., 1981).

3.4 Produzioni storiche PCE/TCE

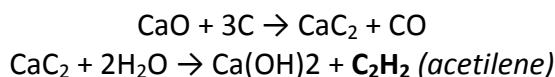
I composti organici sintetici cominciarono ad assumere un'importanza economica a partire dai primi anni '30. Le fonti bibliografiche raccolte consentono di individuare per PCE e TCE una origine a partire dai seguenti processi produttivi, a scala mondiale:

- dagli anni '30 sino agli anni '80 circa, TCE e PCE sono stati prodotti per mezzo di clorurazione dell'Acetilene (C_2H_2) (fig. 22). Tale processo aveva come prodotto intermedio l'1,1,2,2- Tetracloroetano. Il PCE e TCE così prodotti venivano quindi separati tramite il processo di distillazione (Doherty 2000; Morrison 2009).

- A partire dalla fine degli anni '80 circa, causa l'elevato costo dell'Acetilene, il PCE e TCE sono stati prodotti prevalentemente per mezzo di clorurazione dell'Etilene (C_2H_4) (fig. 22). Il prodotto intermedio di tale reazione era l'1,2-Dicloroetano. Il PCE e TCE prodotti venivano quindi divisi tramite il processo di distillazione (Doherty 2000; Morrison 2009).

Per quanto concerne la produzione di TCE/PCE dall'Acetilene, attiva dagli anni '30 agli anni '80, si distinguono due diversi processi in funzione del periodo:

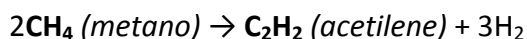
- fino al 1940 circa, l'Acetilene veniva ricavato a partire dal Carburo di Calcio (CaC_2), a sua volta prodotto dalla calce (CaO) e coke (Doherty 2000):



La calce era a sua volta prodotta industrialmente a partire dal Carbonato di Calcio ($CaCO_3$), caratterizzato da un rapporto isotopico $\delta^{13}C$ pari a circa 0 ‰, mentre il coke è ricavato dal carbon fossile, che a sua volta presenta un segnale isotopico $\delta^{13}C$ pari a circa -25 ‰.

Il TCE e PCE, ricavati industrialmente a partire dall'Acetilene così prodotto, presentano un segnale isotopico $\delta^{13}C \sim -25\text{‰}$, assumendo come trascurabile il frazionamento isotopico correlato alla produzione di Acetilene.

- A partire dagli anni 1940-1950 l'Acetilene è stato prodotto anche in maniera minoritaria a partire dal Metano/naphta attraverso il processo di *cracking* termico:



In considerazione della composizione isotopica $\delta^{13}C$ del Metano, generalmente variabile tra circa -50 ‰ e -90 ‰, il PCE/TCE così prodotto assumerebbe una composizione isotopica estremamente impoverita.

Oltre ai processi produttivi sopra descritti, PCE e TCE possono comparire anche come prodotti di scarto derivanti da produzione di altri composti, quali i Clorometani (Diclorometano - DCM, Cloroformio - CF, Tetracloruro di Carbonio - TC), prodotti attraverso il processo di clorurazione termica del Metano per mezzo di una serie di reazioni successive. In tale processo produttivo è infatti nota la produzione di "composti pesanti", tra cui il PCE ed TCE, quali prodotti di scarto dei processi di distillazione dei Clorometani. Il PCE ed il TCE sono infatti contenuti negli scarti di lavorazione di tale processo, meglio noti in letteratura come "heavy ends" o "codissime" (EPA, 1984). Il PCE-TCE così prodotto, poiché generato a partire dalla materia prima Metano, avrebbe quindi un segnale isotopico sensibilmente impoverito. Tale ipotesi troverebbe conferma

nei rapporti isotopici $\delta^{13}\text{C}$ forniti in letteratura per il Cloroformio ($\delta^{13}\text{C} = -63 \text{‰}$) e Diclorometano ($\delta^{13}\text{C} = -53 \text{‰}$) ottenuti con tale processo (Hunkeler e Aravena 2000). È segnalata in letteratura la presenza in falda di Cloroetileni (PCE, TCE, 1,2-DCE, CVM) aventi un segnale isotopico sensibilmente impoverito, variabile tra -73‰ e -84‰ . Tale segnale isotopico dei Cloroetileni, rilevati in falda, è attribuibile al PCE-TCE-1,2 DCE e CVM contenuti negli scarti di lavorazione dei Clorometani (heavy ends - “codissime”) (EPA, 1984).

In natura, il Metano presenta una composizione isotopica $\delta^{13}\text{C}$ quale diretta conseguenza del processo di formazione del gas stesso:

- *processo biogenico*: tale meccanismo si svolge in rocce superficiali, a bassa temperatura, e vede la degradazione della materia organica presente nel sottosuolo ad opera di batteri metanogenici. A causa del ruolo selettivo svolto dai batteri, la trasformazione della materia organica in gas è accompagnata da un notevole frazionamento isotopico che interessa gli isotopi stabili del Carbonio, generando Metano caratterizzato da un rapporto isotopico $\delta^{13}\text{C}$ sensibilmente impoverito, variabile tra -110 e -60‰ (Eni 2010);

- *processo termogenico*: il Metano viene generato ad elevate profondità e ad alte temperatura ($80-150 \text{ °C}$), senza l'intervento di batteri, ed è caratterizzato da un rapporto isotopico variabile tra -60 e -20‰ , in relazione alla maturità dei sedimenti da cui ha origine (Eni 2010).

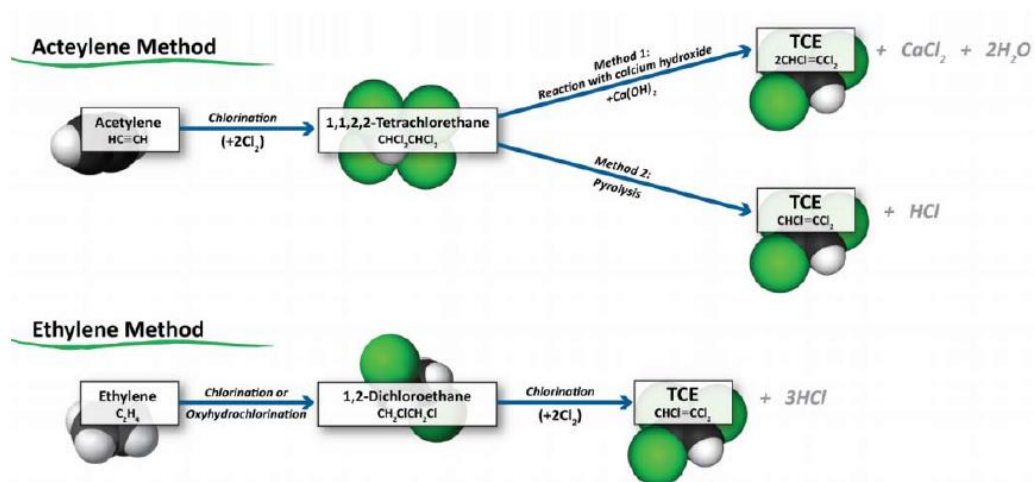


Figura 22. Produzione di TCE da materie prime differenti (Morrison, 2009).

4. MATERIALI E METODI

4.1 Punti di campionamento

I campionamenti sono stati effettuati nel mese di Ottobre 2016 e hanno permesso il prelievo di 36 campioni totali, 6 per ogni punto di campionamento (fig. 23-24).



Figura 23. Immagine ripresa da Google Earth con precisa ubicazione dei pozzi e piezometri campionati.

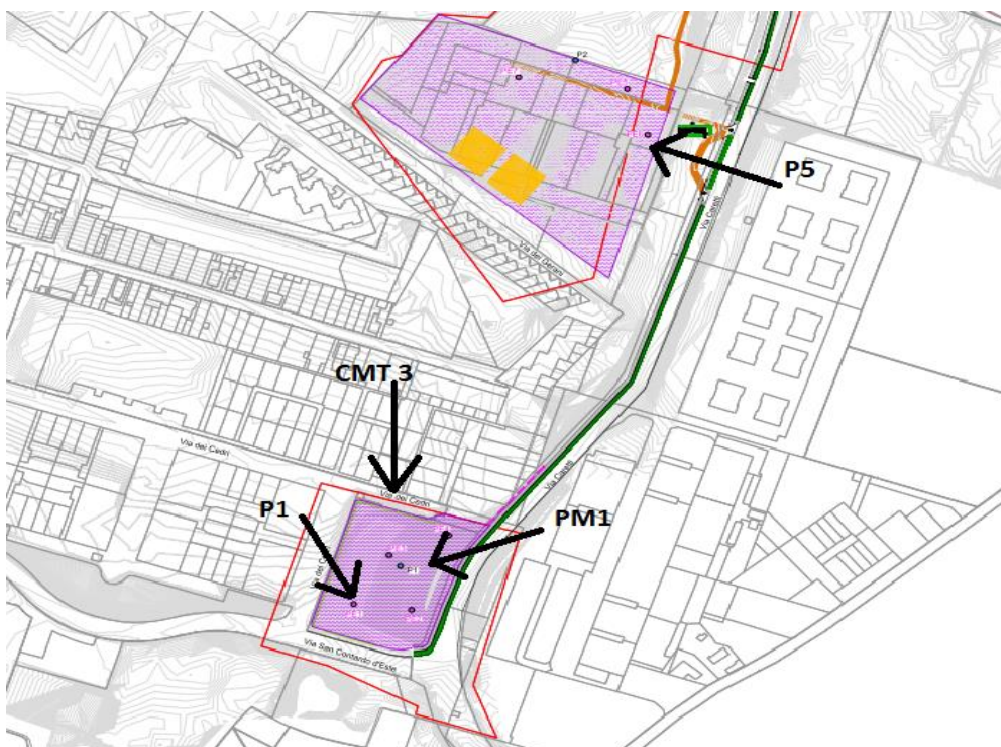


Figura 24. Ubicazione pozzi e piezometri all'interno della discarica Nord (in alto) e di quella Sud (in basso) del sito Caretti.

I pozzi campionati sono:

- P5 situato all'ingresso della discarica Nord, tra via L. Caretti e via dei Gerani (fig. 25)



Figura 25. Immagine del pozzo P5 visto dall'esterno (a destra) e particolare dell'interno (a sinistra).

- P1 situato nella discarica Sud in prossimità di via dei Cedri (fig. 26)



Figura 26. Particolare esterno del pozzo P1.

La costruzione dei suddetti pozzi è stata commissionata dal Comune di Ferrara per la messa in sicurezza dell'area; essi rientrano nel primo intervento del progetto esecutivo per la realizzazione di un sistema di rimozione del percolato e presentano le seguenti caratteristiche:

P5: profondità 5.50 m, tratto fenestrato con ghiaia drenante di 2.30 m, tubo in polietilene ad alta densità (HDPE) di 50 mm di diametro che risale dal pozzo e prosegue interrato fino a raccordarsi alle dorsali di raccolta. I fluidi estratti vengono convogliati, mediante una rete di tubazioni in HDPE PN10 interrate, a 2 serbatoi fuori terra, posizionati all'interno di una bacino di contenimento. Il pozzo attraversa un primo strato (50 cm di spessore) di terreno vegetale e argilla, vi sono poi 2.10 m di terreno di riporto con argilla limosa e 2.30 m di rifiuti. (fig. 27)

Particolare Pozzo PE5 scala 1:50

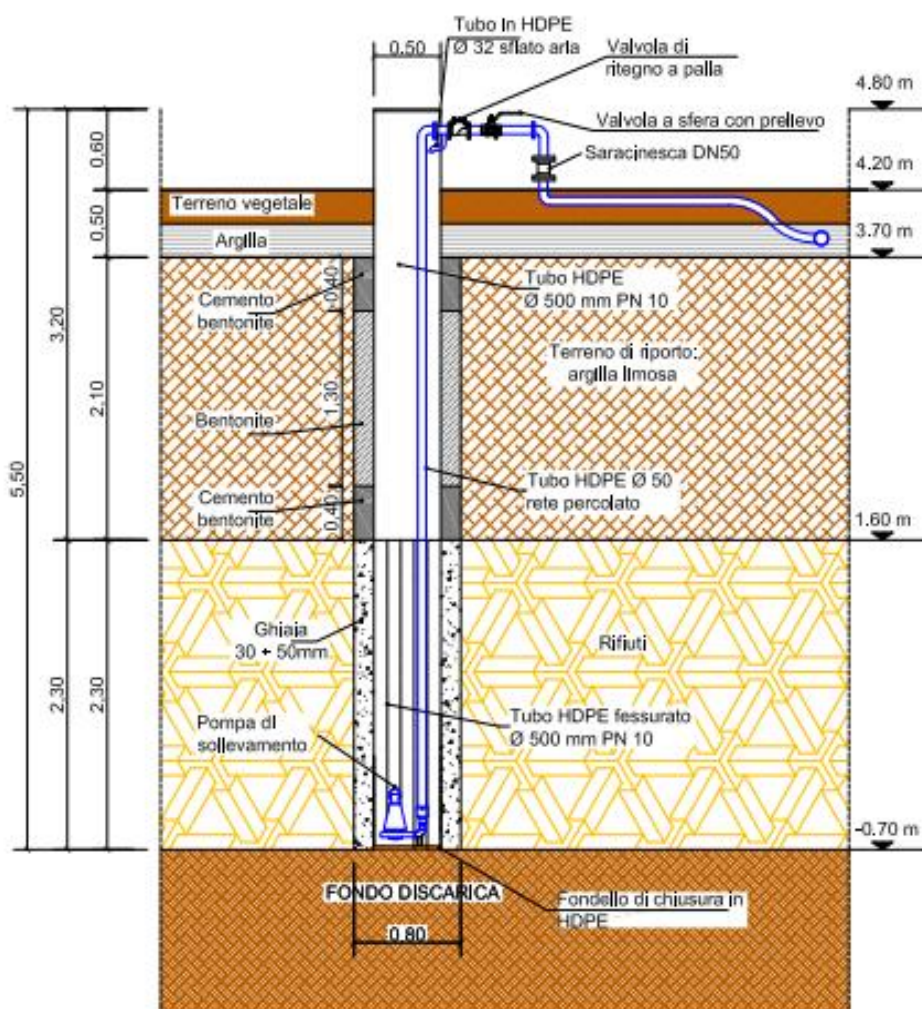


Figura 27. Particolare costruttivo relativo al pozzo P5.

P1: profondità di 7.70 m, tratto fenestrato con ghiaia drenante di spessore 3.40 m, tubo in polietilene ad alta densità (HDPE) di 50mm di diametro. Il pozzo attraversa un primo strato (50 cm di spessore) di terreno vegetale e argilla, vi sono poi 3.20 m di terreno di riporto con limo argilloso e infine 3.40 m di rifiuti (fig. 28).

Particolare Pozzo PE1

scala 1:50

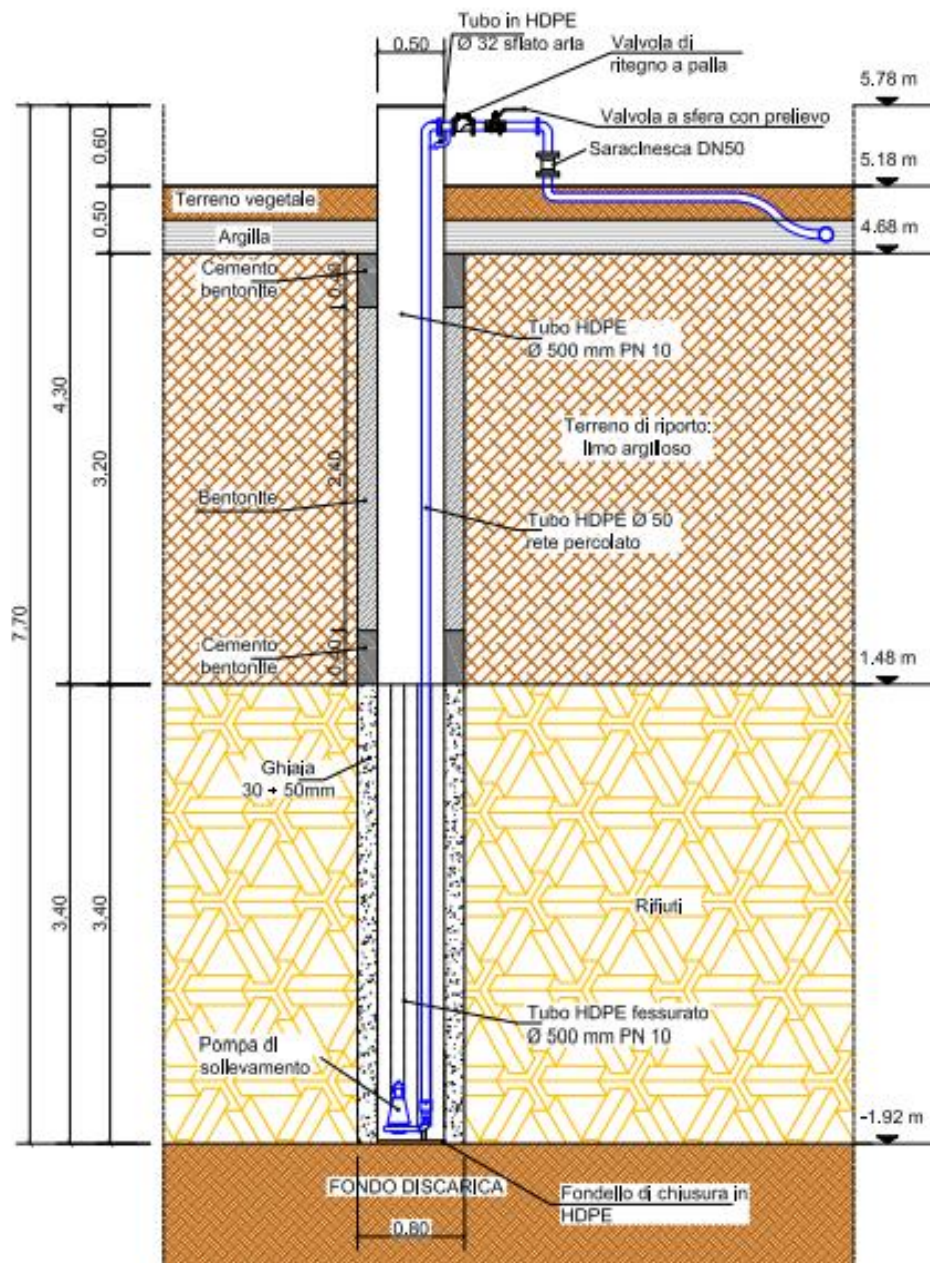


Figura 28. Particolare costruttivo relativo al pozzo P1.

I piezometri campionati sono:

- PM1 situato a poca distanza dal pozzo P1 nell'area di intervento in via dei Cedri (discarica Sud) (fig. 29).



Figura 29. Immagini relative al piezometro di controllo PM1.

- CMT 3 (1-5) le porte 1 e 5 del piezometro multilivello situato nel parcheggio antistante la discarica Sud (fig. 30).



Figura 30. Foto del piezometro multilivello costituito da 7 porte.

- PZA: nel parcheggio della Prènatal in via Veneziani (fig. 31).

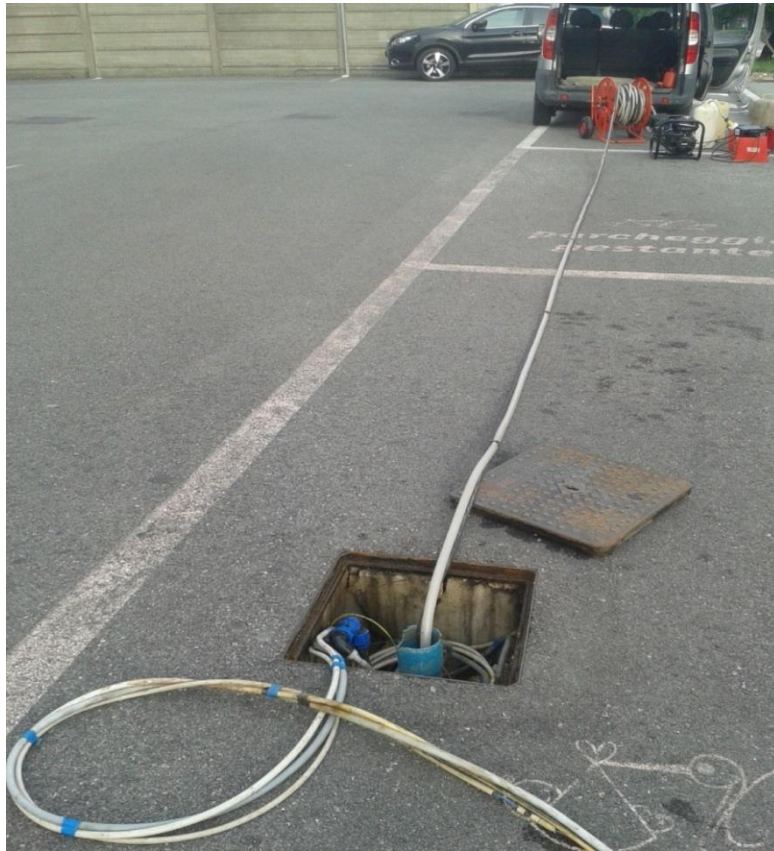


Figura 31. Foto del piezometro sito in Via Veneziani.

Il piezometro multilivello è stato realizzato nell'ambito del progetto "GENESIS" nel luglio 2013 al fine di ottenere una caratterizzazione verticale ad alta risoluzione della contaminazione del "sito di via Caretti". Esso presenta le seguenti peculiarità:

CMT3: Continuos Multichannel Tubing, piezometri sviluppati da *Solinst*, che consentono di avere un elevato dettaglio lungo la verticale sia dei carichi piezometrici che delle caratteristiche idrochimiche delle acque sotterranee (Einarson&Cherry,2002).

Il piezometro in questione è suddiviso in 7 livelli ognuno dei quali può essere filtrato per una lunghezza di 10 cm mediante una rete in acciaio inox con maglia di 0,152 mm, alla profondità di interesse. Il diametro esterno del piezometro è pari a 4,1 cm, ogni canale misura 1,3 cm di diametro (ad eccezione di quello centrale che possiede un diametro interno di 1 cm) (fig. 32). Profondo circa 25 m risulta filtrato negli acquiferi A0 e A1 superiore a diversi livelli indipendenti di prelievo (fig. 33).

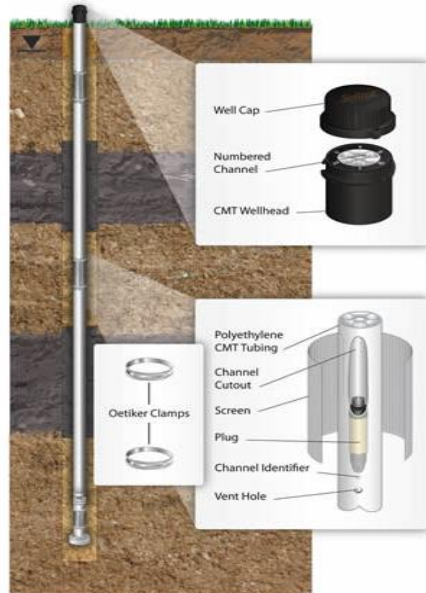


Figura 32. Caratteristiche del piezometro multilivello CMT realizzato da Solinst.

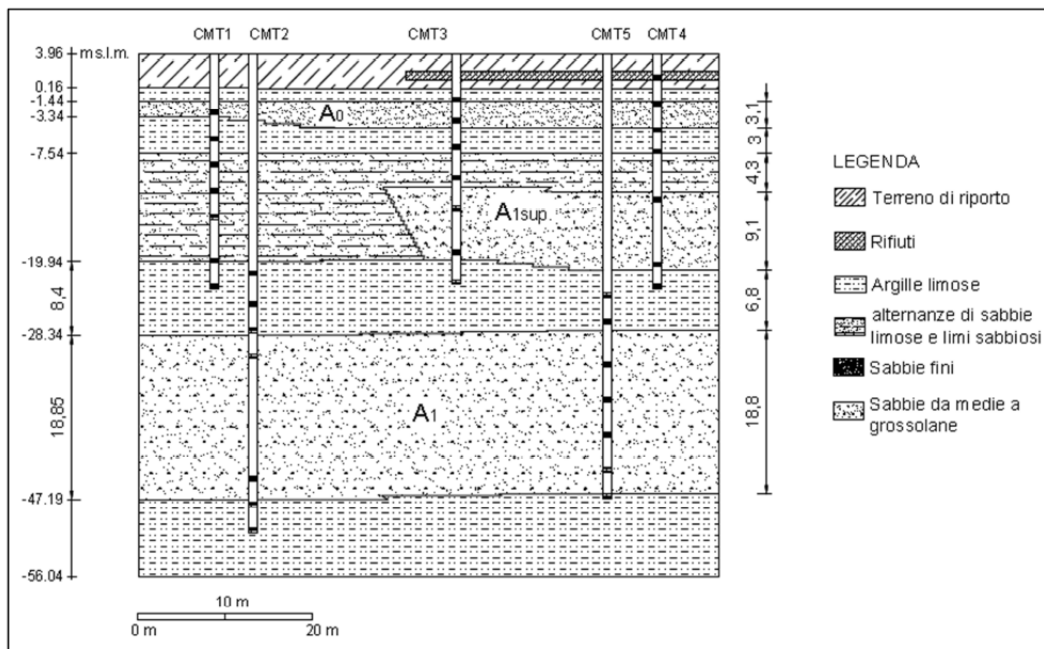


Figura 33. Profilo stratigrafico relativo ai sistemi multilivello installati presso la discarica Sud nel sito Caretti.

Per i piezometri PZA e PM1 in mancanza di una stratigrafia, la profondità di fondo foro è stata ricavata mediante l'ausilio del freaticometro (paragrafo 4.2.1) :

PZA: profondità di circa 4.80 m, il piezometro risulta filtrato nell' acquifero A0 in un intervallo compreso tra -1 e -5 m dal p.c.

PM1: profondità di circa 6.70 m; il piezometro molto probabilmente è filtrato nel solo corpo di discarica e ciò si deduce dal fatto che, durante il pompaggio, esso si "seccava" velocemente, questo può essere imputabile al fatto che, non essendo filtrato nell'acquifero (alta K), impiegava maggior tempo a ricaricarsi.

4.2 Metodi di campionamento

Di seguito vengono riportate le tecniche impiegate per il campionamento e le misurazioni effettuate sul campo.

4.2.1 Misura del livello piezometrico



Figura 34. Freatimetro prodotto da Solinst modello 102.

Una volta sul campo, come prima cosa si è proceduti alla misurazione del livello piezometrico tramite uno strumento apposito che prende il nome di freaticometro. Lo strumento (fig. 34), misuratore *Solinst modello 102*, è costituito da un tubo flessibile centimetrato con una sonda realizzata in acciaio inox alla sua estremità. Il cavo ha una lunghezza di 30 m mentre la sonda ha diametro 10 mm x 70 mm e peso 174 g, il misuratore è alimentato da una batteria da 9 Volt. Per la misurazione

viene inserito il tubo nel pozzo/piezometro e lo si fa scendere finché non si avverte un suono che ci comunica l'avvenuto contatto con l'acqua, a questo punto si legge la quota sul cavo centimetrato.

In assenza di stratigrafia il freaticometro è stato utilizzato per farci un'idea della profondità di fondo foro dei piezometri (PzA e PM1).

4.2.2 Spurgo



Figura 35. Immagine relativa alla fase di spurgo, l'acqua spurgata veniva raccolta in taniche da 30 litri.

Prima di procedere al campionamento vero e proprio è stato necessario effettuare lo spurgo dei pozzi/piezometri. Lo spurgo risulta necessario affinché i campioni siano davvero rappresentativi dell'acqua di falda, per evitare o comunque limitare il campionamento di acqua ristagnante. Nel nostro caso, poiché fino a 3 giorni prima del campionamento i pozzi erano stati in pompaggio, abbiamo provveduto ad effettuare uno spurgo monitorando la stabilizzazione dei parametri in situ tramite cella di flusso (paragrafo 4.2.4). Per l'operazione di spurgo è stata utilizzata un'elettropompa sommersa *Grundfos* alimentata da generatore a benzina. La pompa è stata calata fino ad una profondità leggermente inferiore a quella totale del pozzo/piezometro. L'acqua spurgata è stata raccolta all'interno di taniche di capienza differente e successivamente smaltita in

appositi contenitori. Spurgo e campionamento sono stati effettuati con la tecnica del basso flusso, considerata la migliore tecnica per il prelievo di campioni inquinati, limitando al minimo la formazione di torbidità e la conseguente necessità di filtrazione per rimuovere il materiale in sospensione (fig. 35).

4.2.3 Portata



Durante lo spurgo abbiamo misurato la portata dei pozzi/piezometri cronometrando il tempo necessario al riempimento di un secchio di 3 l (fig. 36). La stessa misurazione è stata poi effettuata prima del campionamento, dopo aver abbassato l'amperaggio della pompa al fine di indurre l'effettivo abbassamento della portata.

Figura 36. Immagine relativa alla misurazione della portata tramite brocca avente volume di 3 litri.

4.2.4 Parametri chimico fisici



Figura 37. Foto della sonda multiparametrica utilizzata in situ.

La stabilizzazione dei parametri in situ è stata monitorata tramite una sonda multiparametrica inserita nella cella di flusso della pompa ad immersione (fig. 37). Tale cella altro non è che una camera trasparente attraverso la quale l'acqua fluisce dal basso verso l'alto a flusso costante ed in cui gli elettrodi misurano l'acqua che ancora non è giunta a contatto con l'aria (che innescherebbe veloci variazioni dei parametri misurati) . La sonda utilizzata, *Hydrolab QuantaD*, ha un peso di 1,9 kg e diametro di 4,5 cm, ed è dotata di vari sensori in grado di misurare diversi parametri chimico-fisici quali il pH, la conducibilità elettrica (compensata a 25°C), la temperatura, la percentuale di ossigeno

disciolto e il potenziale di ossido-riduzione, previa taratura in soluzioni a valore noto. I parametri monitorati e misurati sul campo sono:

- La temperatura (T) è definita come una misura dello stato di agitazione delle entità molecolari delle quali un corpo è costituito, si misura in gradi centigradi (°C).
- Il Potenziale Redox (Eh) è un parametro elettrochimico dell'acqua, si misura in millivolt (mV) su una scala compresa tra -999 mV e +999 mV. Esso consente di misurare il potere riducente o ossidante di una soluzione. Tanto più è negativo tanto maggiori sono le condizioni riducenti della soluzione.
- La Conducibilità Elettrica (EC) è legata alla concentrazione complessiva degli ioni presenti in una soluzione ed è una misura indiretta del contenuto salino. Viene espressa in milliSiemens su centimetro (mS/cm) ed è determinata mediante un conduttimetro.
- Ossigeno disciolto (DO) è significativo per la degradazione aerobica dei composti organici. Le acque dei corpi idrici naturali sono sede di processi ossido-riduttivi, ai quali partecipano le numerose coppie redox presenti, spesso in piccole concentrazioni, ma dal cui equilibrio dipendono in modo rilevante le caratteristiche generali dell'acqua. Questi equilibri sono, direttamente o indirettamente, collegati alla quantità di Ossigeno disciolto e al contenuto globale di sostanze riducenti, specie di natura organica, che con l'Ossigeno stabiliscono una serie di rapporti complessi. Si misura in microgrammi su litro mg/l o in percentuale %.

4.2.5 Prelievo e preparazione campioni

Il campionamento è stato effettuato utilizzando l'elettropompa sommersa fatta eccezione per i piezometri CMT3 e PM1 per i quali si è utilizzata una pompa peristaltica. Per quanto riguarda il multilivello CMT3 la scelta è stata obbligata in quanto i canali risultano troppi piccoli al passaggio dell'elettropompa, invece nel caso del PM1 si è deciso di procedere all'utilizzo di una pompa peristaltica poiché, durante un tentativo di spurgo del piezometro con l'elettropompa, abbiamo constatato che non era possibile pompare portate significative senza che esso si seccasse.

4.2.6 Pompa peristaltica

La pompa peristaltica (fig. 38) è un apparecchio che applica il principio della peristalsi, in base al quale la prevalenza al fluido trattato viene impressa da una strozzatura che scorre lungo il tubo. La pompa è costituita da un rotore a cui sono applicati 2 o più rulli che, ruotando, "strozzano" il tubo e provocano l'avanzamento del fluido. Componente fondamentale della pompa è il tubo che deve resistere allo schiacciamento il più a lungo possibile, deformandosi, cioè, in maniera elastica e non plastica. È proprio l'elasticità che consente al tubo di riacquisire le dimensioni originali e quindi garantire la prevalenza al fluido e la capacità d'aspirazione. La pompa utilizzata è *Solinst modello 410*, ha un flusso reversibile e permette l'uso di tubi in silicone di diametro differente (10 mm o 16 mm). La pompa è alimentata da batteria da 12 Volt.



Figura 38. Campionamento del piezometro multilivello CMT3 tramite pompa peristaltica.

4.2.7 Elettropompa sommersa



L'elettropompa utilizzata invece è della *Grundfos modello SQE 2-55* ed è una pompa sommersa compatta multistadio (fig. 39). Ha peso di 1 kg e presenta un cavo di lunghezza 50 m; è inoltre dotata di protezione contro il surriscaldamento e la marcia a secco. Presenta prevalenza massima di 68 m, profondità di aspirazione di 7 m, potenza di 900 W e potenza nominale di 700 W. La pompa è alimentata tramite generatore a benzina.

Figura 39. Elettropompa sommersa prodotta da *Grundfos*.

4.2.8 Prelievo dei campioni

Per ogni punto di campionamento sono stati prelevati 6 campioni (fig. 40):



Figura 40. Attrezzatura utilizzata per la raccolta dei campioni.

- 1 una bottiglia da 1 litro per le analisi dei contaminati;
- 2 vial da 20 millilitri per le analisi dei contaminanti;
- 3 bottiglie *schott* da 250 millilitri per le analisi isotopiche.

I contenitori destinati alle analisi degli isotopi sono stati acidificati con acido nitrico ($\text{pH} < 2$). Questa tecnica rientra tra quelle per la stabilizzazione del campione e ha come scopo quello di mantenere le caratteristiche chimico-fisiche che esso presenta al momento esatto del prelievo fino alle analisi di laboratorio. L'aggiunta degli agenti stabilizzanti deve essere effettuata sul posto, subito dopo il

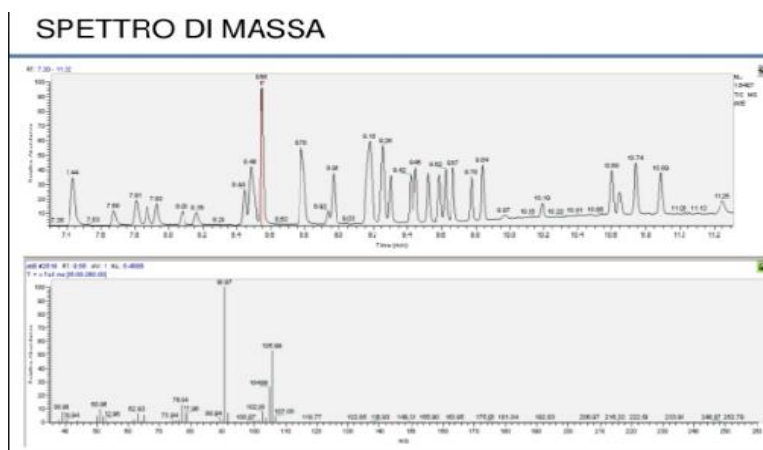
riempimento del contenitore di campionamento normalizzato (avvinato) con l'acqua da prelevare. I campioni, durante il periodo intercorso tra il prelievo e le analisi, sono stati conservati in frigo a temperature comprese tra 4°C e 8°C .

4.3 Metodi e strumenti di laboratorio

4.3.1 Analisi chimiche contaminanti

La bottiglia da 1 l e i 2 vial sono state utilizzate per la determinazione delle concentrazioni degli inquinanti, necessarie per verificare che le concentrazioni fossero ancora sufficienti per le analisi isotopiche dato che tutti i siti sono attualmente sottoposti a bonifica e ci si poteva aspettare un abbassamento delle concentrazioni rispetto ai valori precedentemente misurati.

Le analisi dei contaminanti sono state eseguite dal laboratorio privato certificato "Chelab" di Resana (TV) che è stato inglobato nella società "Merieux Nutriscience". La preparazione dei campioni destinati alle analisi è stata eseguita secondo il metodo EPA 5021A (2014) detto dello "spazio di testa" (solidi/liquidi), mentre le analisi secondo quello EPA 8260C (2006). Per le analisi effettuate con i metodi elencati, il recupero dei surrogati (analiti in quantità nota di natura simile alle sostanze presenti nei campioni da analizzare ma non presenti nei campioni oggetto di analisi) è risultato compreso tra 70% e 130% così come previsto dal metodo. La tecnica utilizzata è la GC-MS ossia una tecnica analitica basata sull'utilizzo di un gascromatografo accoppiato ad uno spettrometro di massa che funge da rivelatore. Le caratteristiche di questa tecnica sono: velocità, semplicità, sensibilità, richiesta di poca quantità di campione e grande potere di separazione. Il processo di separazione si basa sulla distribuzione dei componenti tra due fasi: una fase fissa (stazionaria) ed una in movimento (mobile). La miscela viene introdotta nella fase mobile all'inizio del sistema di separazione in modo tale che i componenti hanno l'opportunità di interagire con la fase stazionaria. Dopo che il campione è stato iniettato, la fase mobile lo trasporta attraverso il sistema cromatografico. I componenti in esso presenti possono interagire con la fase stazionaria verso la quale avranno differente affinità. Il trasporto degli analiti avverrà solo nel momento in cui essi saranno presenti nella fase mobile. All'uscita della colonna di separazione i diversi componenti della miscela sono inviati al rivelatore a spettrometria di massa dove possono essere riconosciuti grazie alla frammentazione in ioni più leggeri secondo schemi tipici in funzione della loro struttura chimica. Il diagramma in fig. 41 che riporta l'abbondanza di ogni ione in funzione del rapporto massa/carica, è il cosiddetto spettro di massa, tipico di ogni composto in quanto direttamente correlato alla sua struttura chimica ed alle condizioni di ionizzazione cui è stato sottoposto (fig. 41).



4.3.2 Analisi isotopiche

L'approccio isotopico è uno strumento innovativo, efficace ed affidabile. Negli ultimi decenni si è sviluppata progressivamente l'applicazione dell'uso degli isotopi stabili nelle indagini rivolte all'individuazione delle sorgenti di contaminazione da composti organici, alla comprensione dei processi di trasporto di questi ultimi e delle dinamiche che ne condizionano l'evoluzione nelle matrici ambientali (Poulson e Drever, 1999; Numata et al., 2002). Si definiscono come isotopi di un dato elemento chimico gli atomi caratterizzati da un uguale numero atomico (Z) e differente numero di massa (A), ovvero contraddistinti dal medesimo numero di elettroni e protoni e da un diverso numero di neutroni presenti nel nucleo dell'atomo. In natura esistono quindi isotopi "pesanti" (numero di massa maggiore) e isotopi "leggeri" (numero di massa inferiore); questi ultimi risultano in natura più abbondanti dei primi. Essendo contraddistinti da masse differenti, gli isotopi possono essere separati tramite l'utilizzo di uno spettrometro di massa. Negli ultimi anni l'utilizzo congiunto della spettrometria di massa isotopica e della gascromatografia ha reso possibile l'individuazione dei singoli composti organici all'interno di una miscela (EPA, 2008). L'analisi degli isotopi stabili trova applicazione in idrogeologia in molteplici problematiche, prendendo in esame sia la molecola dell'acqua che quelle di altre molecole ed elementi.

4.3.2.1 Principi CSIA

L'analisi isotopica CSIA (*Compound Specific Isotope Analysis*) di un determinato composto si basa sulla misurazione del rapporto (R) tra l'abbondanza dell'isotopo pesante sull'isotopo leggero, ad esempio:

$$R = \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}$$

Tale rapporto isotopico viene espresso con il valore δ (delta) in parti per mille (‰) al fine di correlare il rapporto misurato con quello di uno standard di riferimento internazionale (paragrafo 3.3).

Nel dettaglio, la composizione isotopica del Carbonio ($\delta^{13}\text{C}$), per un dato composto chimico, è espressa in relazione allo standard internazionale V-PDB (*Vienna Pee Dee Belemnite*), quella del Cloro ($\delta^{37}\text{Cl}$) viene riferita allo standard internazionale SMOC (*Sea Mean Ocean Chloride*) mentre quella dell'Idrogeno ($\delta^2\text{H}$) allo standard VSMOW (*Vienna Standard Mean Ocean Water*).

L'analisi CSIA grazie all'utilizzo di un GC-IRMS (Gascromatografo accoppiato uno spettrometro di massa isotopico) induce ad un processo a tre fasi (fig. 47):

- 1) Separazione dei composti tramite gas cromatografo,
- 2) Conversione dei composti tramite combustione ad alta temperatura,
- 3) Analisi isotopica tramite spettrometro di massa.

In particolare per quanto riguarda le analisi del C, il composto viene ossidato a CO_2 .

L'unità di combustione del GC-IRMS è costituita da un tubo ceramico che ospita composti che fungono da donatori di Ossigeno e catalizzatori della reazione.

Gli isotopi dell'Idrogeno, convenzionalmente, venivano misurati tramite pirolisi ma tale tecnica nel caso degli idrocarburi alogenati portava alla formazione di sottoprodotti (HCl)

che falsavano le analisi poiché non permettevano la totale conversione dell'analita a H_2 , questo problema è stato risolto con l'impiego di reattori costituiti da Cromo che si basano sulla riduzione di quest'ultimo..

Infine per il Cloro è possibile utilizzare tecniche che comportano la conversione a HCl oppure, come in questo caso, strumenti quali il GC accoppiato ad uno spettrometro di massa quadruplo che permettono di quantificare la composizione isotopica senza conversioni ma utilizzando direttamente i frammenti ionici (fig. 47).

Le analisi isotopiche di Carbonio ed Idrogeno sono state svolte presso il laboratorio del dipartimento di Biogeochimica Isotopica di *Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung/Helmholtz Centre for Environmental Research* – UFZ Lipsia (Germania).

Quelle del Cloro presso il laboratorio *Isodetect GmbH* dell' *Helmholtz-Zentrum* di Monaco.

4.4 Svolgimento Analisi



Figura 42. GC-IRMS utilizzato per le analisi isotopiche dei contaminanti.

4.4.1 Analisi Carbonio e Idrogeno

Come prima cosa si è proceduti al trasferimento del campione da bottiglie di tipo *schott* da 250 ml, senza spazio di testa, chiuse con tappo a vite, a vial da 20 ml, con spazio di testa, sigillati con tappi forati e setti in silicone.

Congiuntamente alla preparazione dei vial contenenti 10 ml di campione sono stati preparati gli standard, necessari per monitorare la stabilità dello strumento.

Per il carbonio:

- 10 ml di acqua distillata +
- 300 μ l di VC
- 1 μ l di cis-DCE
- 1 μ l di TCE
- 1 μ l di PCE.

E' stato iniettato un volume di standard di 500 μ l con split ratio 1:40.

Per l'Idrogeno aggiungendo a 10 ml di acqua demineralizzata:

- 900 μ l di VC
- 3 μ l di cis-DCE
- 3 μ l di TCE
- 3 μ l di PCE.

In questo caso è stato iniettato un volume di 1000 μ l con split ratio 1:5.

Nel caso dell'idrogeno è stato effettuato anche un test di linearità (paragrafo 4.4.1.1), iniettando quantità differenti (da 500 μ l a 1500 μ l) di standard contenti solo cis-DCE e

TCE a composizioni differenti (da 100 µl a 300 µl). Tale test è necessario per ottimizzare il volume di iniezione del campione.

Prima di procedere all'iniezione del campione contaminato sono stati analizzati gli standard, misurati i rapporti $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ per il Carbonio e $^3\text{H}/^2\text{H}$ per l'Idrogeno, e poi calcolata la deviazione standard per verificare che fosse accettabile (per il C < 0.5 , per l'H < 5.0). Una volta ottenuti i valori di deviazione standard adeguati il campione è stato posto nell'incubatrice a temperatura di 80°C per 7 minuti e 30 secondi; l'agitatore alternava 10 secondi di movimento a 10 secondi di pausa.

La parte del gascromatografo deputata all'introduzione del campione nella colonna capillare è l'iniettore che può essere split o splitless; il primo separa il campione introdotto in 2 parti asimmetriche, regolabili, e invia la parte minore (fino al 20%) alla colonna, il resto è espulso all'esterno dello strumento; il secondo invece consente l'introduzione dell'intero volume di campione iniettato in colonna.

Nel gas cromatografo (fig. 42) sono state iniettate aliquote comprese tra 500 µl e 1000 µl dello spazio di testa del campione da esaminare con modalità split (1:5 per C e H) e splitless (solo per l'H) tramite un iniettore split/splitless a 250°C.

Il flusso del gas *carrier* nel caso del Carbonio era costante a 2 ml/min mentre nel caso dell'Idrogeno era impostato a 2 ml/min ma quello misurato risultava di 1,4 ml/min.

Lo strumento utilizzato è un GS-IRMS (fig. 42) ossia una gascromatografo accoppiato ad uno spettrometro di massa isotopico, per l'esattezza:

- GC modello *Trace 1310 Thermo Scientific*
- IRMS sempre della *Thermo Scientific* modello *MAT 253*.

Sono state impiegate due colonne differenti, una apposita per il VC ed un'altra per gli altri analiti:

- *DB-MTBE* (per cis-DCE, PCE e TCE) prodotta da *Agilent* di 60 m di lunghezza, diametro di 0,3 mm e spessore del film di 1,8 µm,
- *PoraBond* (per VC) prodotta da *Agilent* di 50 m di lunghezza, diametro di 0,32 mm e spessore del film di 5 µm.

Nel caso della prima colonna, la separazione dei composti iniziava alla temperatura di 35°C e questa veniva mantenuta per 10 minuti, successivamente veniva incrementata di 5°C al minuto fino a raggiungere 130°C e infine di 20°C al minuto fino a 260°C; a questo punto la temperatura finale veniva mantenuta per 5 minuti e successivamente l'analisi poteva dirsi conclusa.

Nel caso della seconda colonna invece, dopo aver mantenuto i 35°C per 10 minuti, la temperatura veniva incrementata di 20°C al minuto fino ad arrivare a 260°C, tale temperatura veniva mantenuta per 5 minuti e successivamente l'analisi veniva conclusa.

Per la combustione è stata utilizzata:

- per il Carbonio una fornace di ossidazione, sempre di produzione della *Thermo Scientific* avente temperatura di 1000°C (fig. 47);
- per l'Idrogeno un reattore autoprodotta per la carbonizzazione idrotermale riempito di Cromo (HTC-Cr) avente temperatura di 1200°C (fig. 47).

4.4.1.1 Linearità

Sebbene prima di ogni analisi isotopica venga stabilito un fattore di correzione, per l'idrogeno solitamente viene effettuato anche un test di linearità che comporta un'ulteriore correzione. Ciò risulta fondamentale perché l'idrogeno che viene misurato durante le analisi è quello prodotto dalla riduzione del Cromo e ciò non viene tenuto in considerazione per la determinazione del fattore di correzione. Il test mostra correlazione tra l'ampiezza dei picchi e il valore delta dello standard.

Per il test sono stati iniettati volumi di standard di cis-DCE e TCE compresi tra 500 µl e 1500 µl con split ratio 1:5.

I risultati ottenuti per cis-DCE e TCE vengono mostrati di seguito (fig. 43-44-45-46):

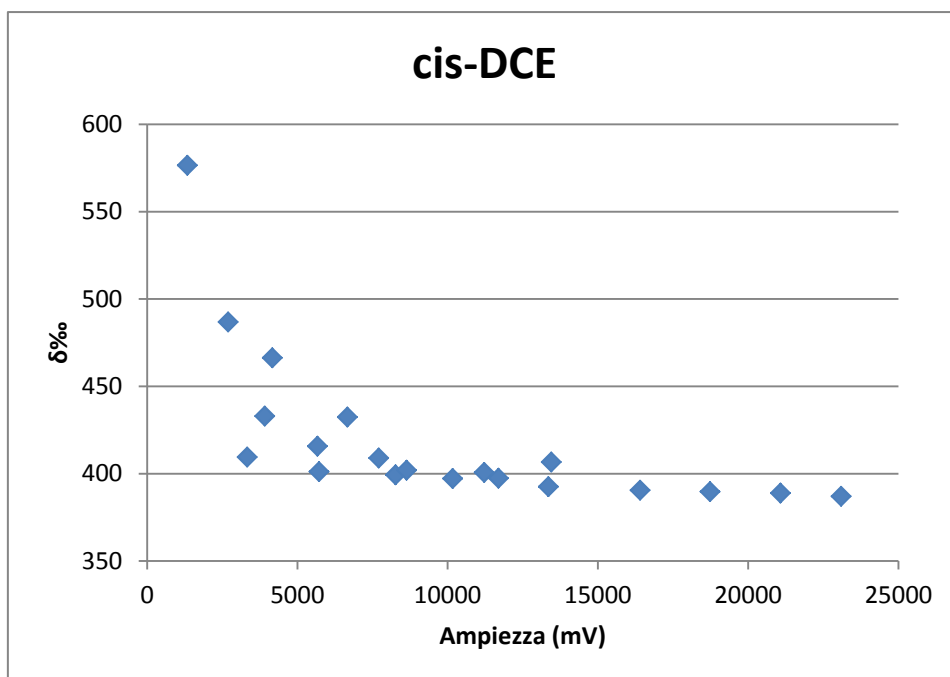


Figura 43. Relazione tra ampiezza dei picchi (mV) e valore delta, per lo standard di cis-DCE.

	All	>5000 mV	>8000 mV	>10000 mV
δ‰ MEDIA	419,1	400,6	395,2	394,5
δ‰ DEV.STAND.	45,3	11,9	6,5	6,4

Figura 44. La tabella riassume i risultati ottenuti. Per le diverse ampiezze viene calcolata la media dei valori delta e la relativa deviazione standard.

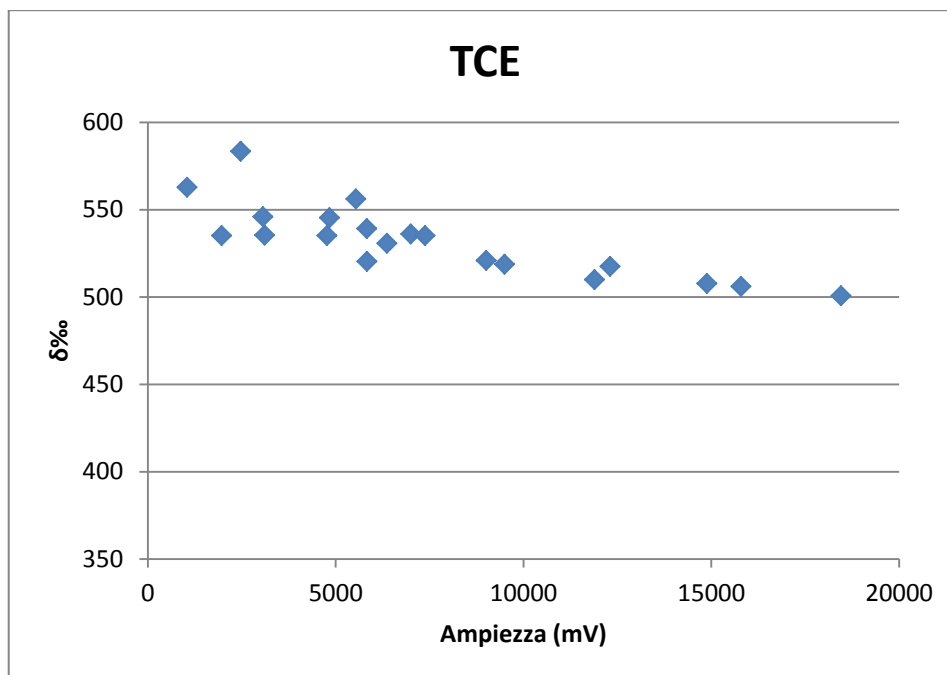


Figura 45. Relazione tra ampiezza dei picchi (mV) e valore delta, per lo standard di TCE.

	All	>5000 mV	>8000 mV	>10000 mV
δ‰ MEDIA	532,2	523,1	511,7	508,4
δ‰ DEV.STAN	20,6	15,8	7,5	6,2

Figura 46. La tabella mostra le correlazioni tra varie ampiezze dei picchi (mV) e i relativi valori di media e deviazione standard del valore delta.

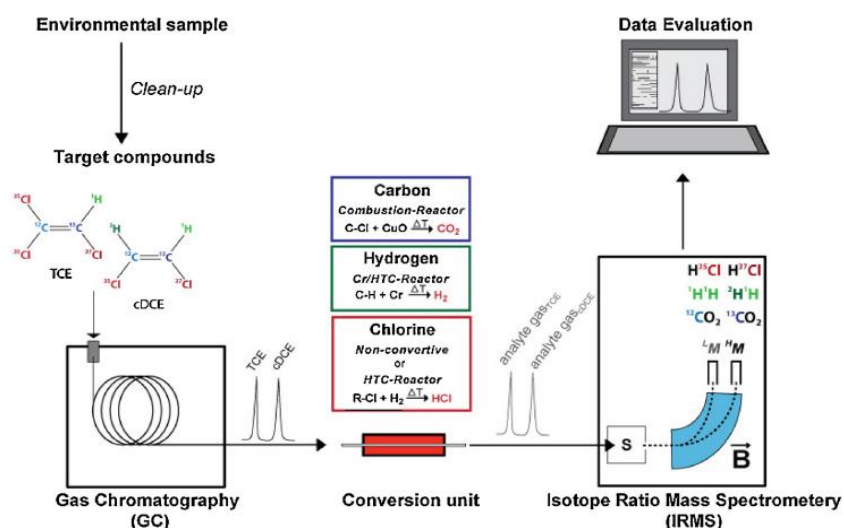


Figura 47. Schema di funzionamento dell'analisi CSIA. La conversione viene rappresentata per ogni elemento analizzato (C, H, Cl). La lettera S sta per sorgente; la B per campo magnetico e ^LM e ^HM rispettivamente per massa leggera e massa pesante. (Niejnhus et al, 2016).

4.4.2 Analisi cloro

Gli analiti presenti nei campioni di acqua sono stati accumulati da una unità *purge and trap* (*Stratum PTC - Teledyne Instruments Tekmar*) collegata agli strumenti utili per l'analisi isotopica. Tramite autocampionamento, l'acqua è stata trasferita ad un diffusore e spurgata per alcuni minuti tramite un gas inerte (N_2 o Ar). I composti volatili sono stati poi intrappolati dal Carbone attivo e rilasciati mediante riscaldamento all'ingresso di un GC, dove sono stati conservati con Azoto congelato (da $-100^\circ C$ a $-120^\circ C$). Sono state applicate prediluizioni e differenti *split ratio* in accordo alle diverse concentrazioni dei composti clorurati.

Gli isotopi del Cloro sono stati analizzati mediante gascromatografo accoppiato a spettrometro di massa a doppia entrata (GC-DIIRMS; *Thermo Scientific*). I composti quali TCE e cis-DCE sono stati misurati simultaneamente mentre il PCE è stato analizzato in una seduta supplementare. Dopo la separazione dal gas cromatografo (GC: *Trace TR-V1*; colonna: 30 m *VOCOL*), i composti sono stati trasferiti direttamente in fase gassosa allo spettrometro di massa IRMS attraverso un *gas carrier*, elio He (1,4 ml / min), in cui i componenti erano ionizzati e frammentati per permettere la misurazione del rapporto isotopico (fig. 47). Dopo una specifica configurazione dei parametri del campo magnetico, i frammenti dei composti sono stati catturati in recipienti di raccolta distinti. Gli isotopi del Cloro del PCE sono stati analizzati per le masse $m/z = 94$ e 96 , il TCE per le masse $m/z = 97$ e 95 e il 1,2-DCE (non frammentato) per le masse $m/z = 98$ e 96 . Standard di PCE, TCE e cis-DCE sono stati iniettati per 3 volte all'inizio o alla fine di ogni misurazione. La conversione a valori delta relativi allo standard internazionale di riferimento SMOC è stata effettuata da una calibrazione a 2 punti.

4.4.3 Analisi Peci Clorurate

Come già spiegato precedentemente nel riassunto iniziale uno degli obiettivi di questo lavoro di tesi era quello di confrontare le firme isotopiche dei contaminanti con quelle dei rifiuti solidi a cui si imputa la contaminazione. Il campione di peci di Porto Torres, fornito dal gestore della discarica, è stato prima sottoposto ad analisi tramite GC-MS (fig. 48) per verificare l'effettiva presenza di solventi.



Figura 48. Foto dello strumento GC-MS (GEMMA) utilizzato per analisi preliminare delle Peci.

Il campione, che era contenuto in un barattolo di vetro, prima delle analisi è stato trasferito in vial da 20 ml tramite l'ausilio di un cucchiaino. Nonostante fosse stato conservato a temperature attorno ai 10°C, appariva quasi "congelato", di consistenza gommosa e di colore da nero a marrone scuro con presenza di particelle biancastre. L'odore pungente ricordava esattamente quello di una discarica a cielo aperto.

Con l'intento di visualizzare picchi di PCE e TCE sono stati fatti vari tentativi:



Figura 49. Immagine dei vial contenenti campioni di Peci.

1)

Dopo aver trasferito il campione in vial da 20 ml (fig.49) esso è stato incubato alla temperatura di 80°C per circa 10 minuti, successivamente si è proceduti all'iniezione dello spazio di testa con split ratio 1:10.

La colonna utilizzata per le analisi ha le seguenti caratteristiche:

-*PoraBond* prodotta da *Agilent* di 50 m di lunghezza, diametro di 0,32 mm e spessore del film di 5 µm.



Figura 50. Campione di peci diluito con pentano

2) È stata preparata una miscela contenente il campione e pentano (fig. 50) la quale è stata incubata alla temperatura di 80°C per 10 min e successivamente è stata iniettata.



Figura 51. Immagine relativa a campioni di peci diluiti con acetone (A), etere (E) e pentano (P).

3)
Il terzo tentativo è consistito nel cambio della colonna e nella preparazione di miscele contenenti:
-acetone
-etere dietilico
-pentano (fig. 51).
La nuova colonna *Zebtron1* di 60 m di lunghezza aveva diametro di 0,32 mm e spessore del film di 1 μm . È stata prima iniettata la miscela

contenente pentano, si è poi iniettato lo spazio di testa dello stesso campione incubato a 80°C e infine è stato iniettato l'estratto con acetone, in cui il campione era completamente disciolto, diluito con acetone di 1:100.

5. ELABORAZIONE E DISCUSSIONE DATI RACCOLTI

Di seguito verranno elencati i risultati delle misurazioni effettuate in situ e delle analisi dei contaminanti ed isotopiche.

5.1 Dati di campagna

Data	03/10/2016	03/10/2016	03/10/2016	03/10/2016	03/10/2016	13/10/2016
Sito	Caretti	Caretti	Caretti	Caretti	Caretti	Via veneziani
ID	P5	P1	PM1	CMT 3-1	CMT 3-5	PzA
Livello piezometrico (m)	2,64	3,42	3,9	0,84	1,1	1,73
Profondità pompa (m)	5	7	6	5	17	4
Q spurgo (L/s)	0,14	0,13	0,12	0,12	0,12	0,125
Volume spurgo (L)	180	170	80	60	60	100
Q campionamento (L/s)	0,07	0,06	0,05	0,06	0,06	0,07
Eh (mV)	-336	-300	-311	-199	-239	-187
T (°C)	17,23	18,5	19	23	17,8	21,6
DO (%)	3,6	4,3	3,3	4,2	0,22	2,3
DO (mg/L)	0,34	0,4	0,35	0,37	0,22	0,22
EC (mS/cm)	6,2	12,22	10,87	8,36	2,46	1,54

Figura 52. Tabella con dati di campagna relativi al campionamento di Ottobre 2016.

Dati relativi a campionamenti precedenti:

P5	02/03/2015	30/03/2015	27/04/2015	01/06/2015	29/06/2015	30/08/2015
Eh (mV)					-142	-414
DO (mg/l)				0,81	0,75	0,91
EC (mS/cm)	5,66	4,64	6,54	3,14	4,87	4,308

Figura 53. Tabella con dati di campagna relativi a campionamenti precedenti a quello di Ottobre 2016 per il pozzo P5 (da Comune di Ferrara-Servizio Ambientale, 2015).

P1	02/03/2015	30/03/2015	27/04/2015	01/06/2015	29/06/2015	30/08/2015
Eh (mV)		-258	-185,3	-67,3	-28	-352,8
DO (mg/l)	0,67			0,6	0,57	0,58
EC (mS/cm)	12,49	4,35	11,25	8,49	11,04	9,547

Figura 54. Tabella con dati di campagna relativi a campionamenti precedenti a quello di Ottobre 2016 per il pozzo P1 (da Comune di Ferrara-Servizio Ambientale, 2015).

PM1	02/03/2015	30/03/2015	27/04/2015	01/06/2015	29/06/2015	30/08/2015
Eh (mV)	-80,3	-132,7	-82,3	-154	-120	-286,4
DO (mg/l)				0,15	0,18	0,21
EC (mS/cm)	14,94	12,72	15,66	10,5	9,73	8,957

Figura 55. Tabella con dati di campagna relativi a campionamenti precedenti a quello di Ottobre 2016 per il piezometro PM1 (da Comune di Ferrara-Servizio Ambientale,2015).

CMT 3-1	nov-13	lug-14
Eh (mV)	-120	-122
DO (mg/l)		0,23
EC (mS/cm)	4,231	10,4

Figura 56. Tabella con dati di campagna relativi a campionamenti precedenti a quello di Ottobre 2016 per il piezometro CMT3 livello 1 (da Denni Tonioli,2014)

CMT 3-5	nov-13	lug-14
Eh (mV)	-179	-182
DO (mg/l)		0,11
EC (mS/cm)	1,81	2,46

Figura 57. Tabella con dati di campagna relativi a campionamenti precedenti a quello di Ottobre 2016 per il piezometro CMT3 livello 5 (da Tonioli,2014).

5.1.1 Confronto grafico dati

P5:

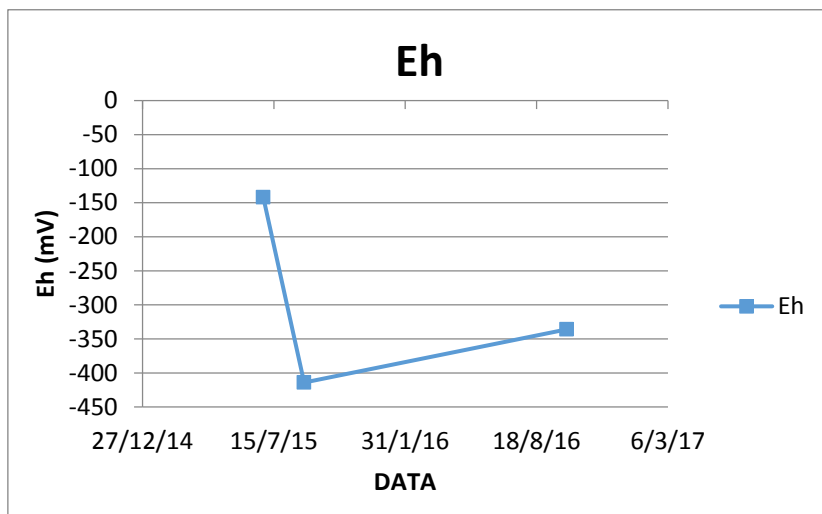


Figura 58. Diagramma a dispersione relativo all'andamento nel tempo del potenziale Eh. Pozzo P5.

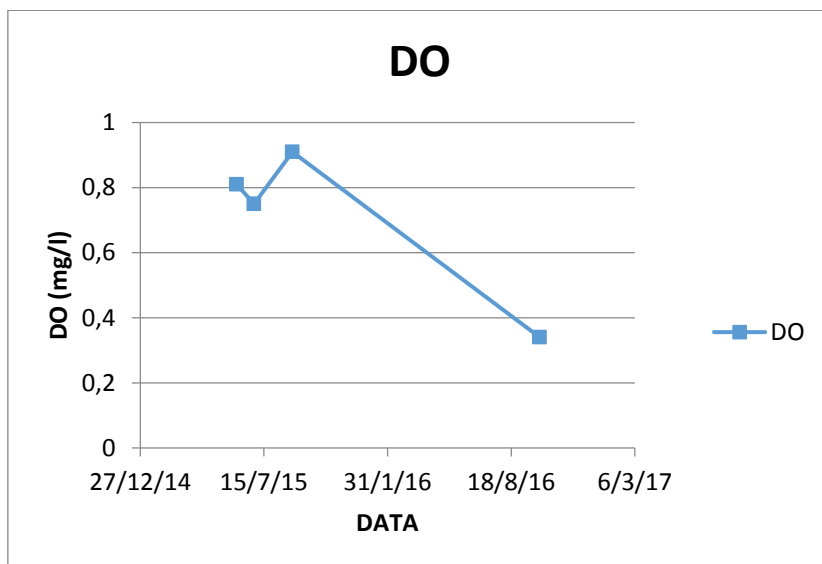


Figura 59. Diagramma a dispersione relativo all'andamento dell'ossigeno disciolto DO nel tempo. Pozzo P5.

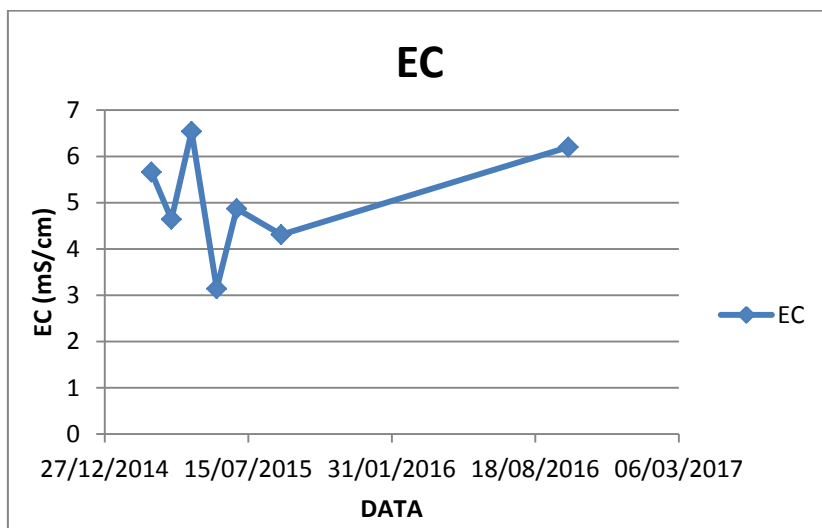


Figura 60. Diagramma a dispersione relativo all'andamento nel tempo della conducibilità elettrica EC. Pozzo P5.

P1:

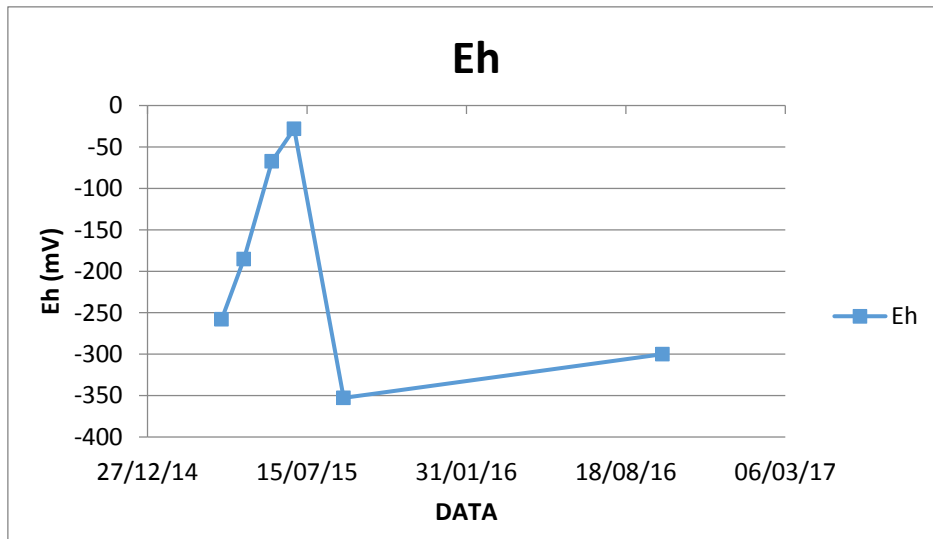


Figura 61. Diagramma a dispersione relativo all'andamento nel tempo del potenziale Eh. Pozzo P1.

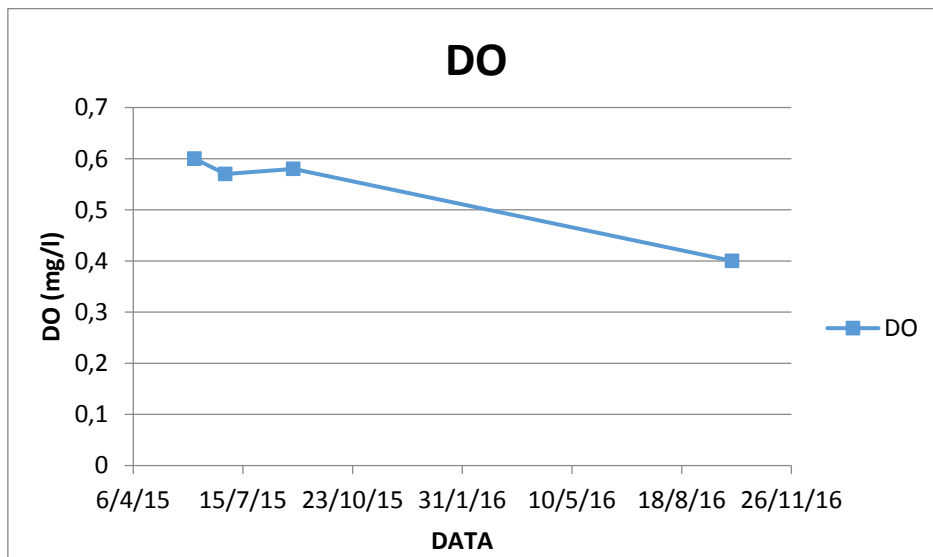


Figura 62. Diagramma a dispersione relativo all'andamento dell'ossigeno disciolto DO nel tempo. Pozzo P1.

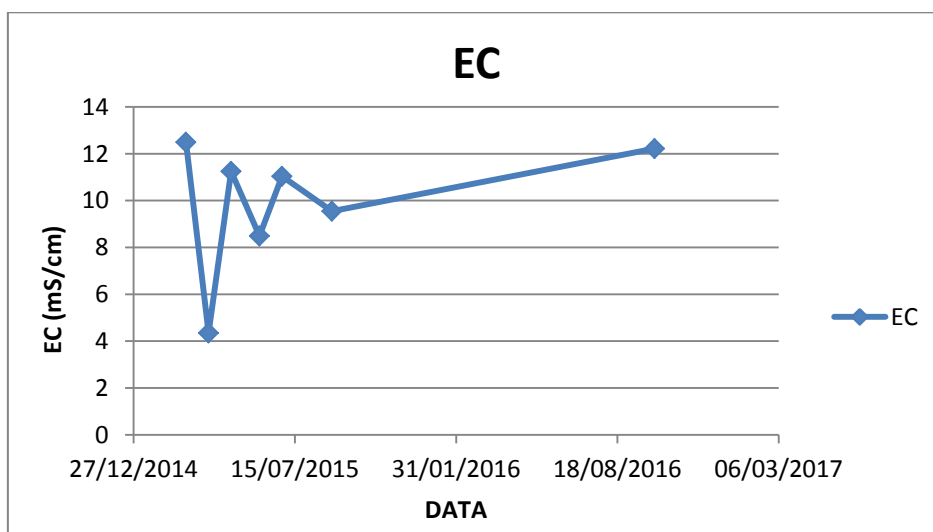


Figura 63. Diagramma a dispersione relativo all'andamento nel tempo della conducibilità elettrica EC. Pozzo P1.

PM1:

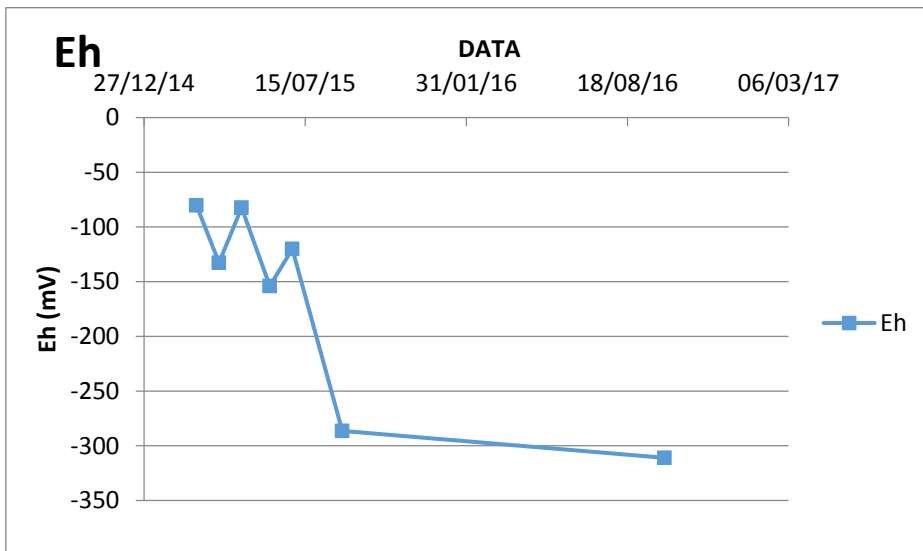


Figura 64. Diagramma a dispersione relativo all'andamento nel tempo del potenziale Eh. Piezometro PM1.

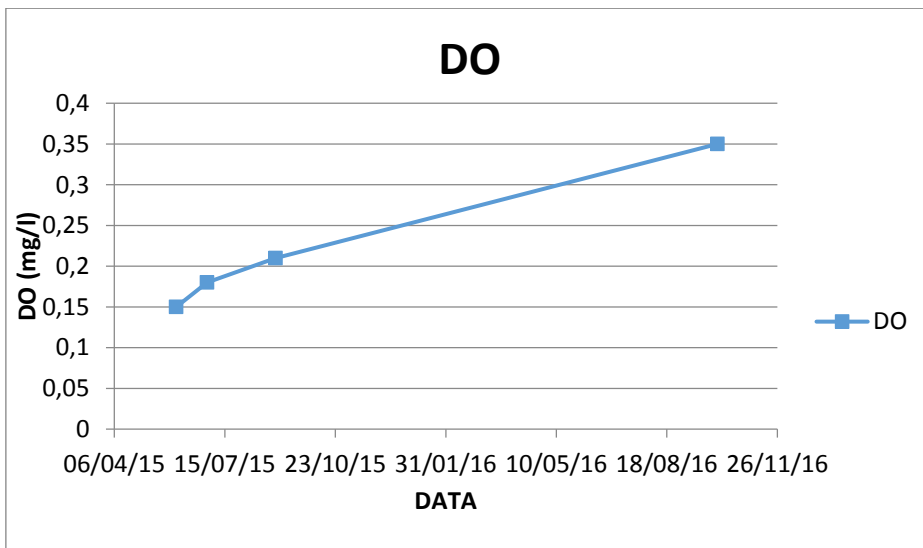


Figura 65. Diagramma a dispersione relativo all'andamento dell'ossigeno disciolto DO nel tempo. Piezometro PM1.

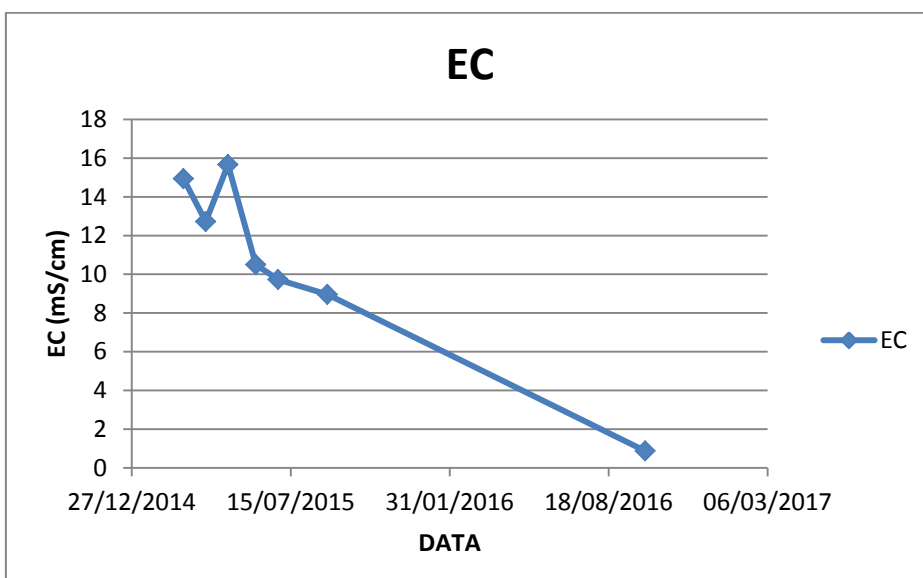


Figura 66. Diagramma a dispersione relativo all'andamento nel tempo della conducibilità elettrica EC. Piezometro PM1.

CMT 3-1:

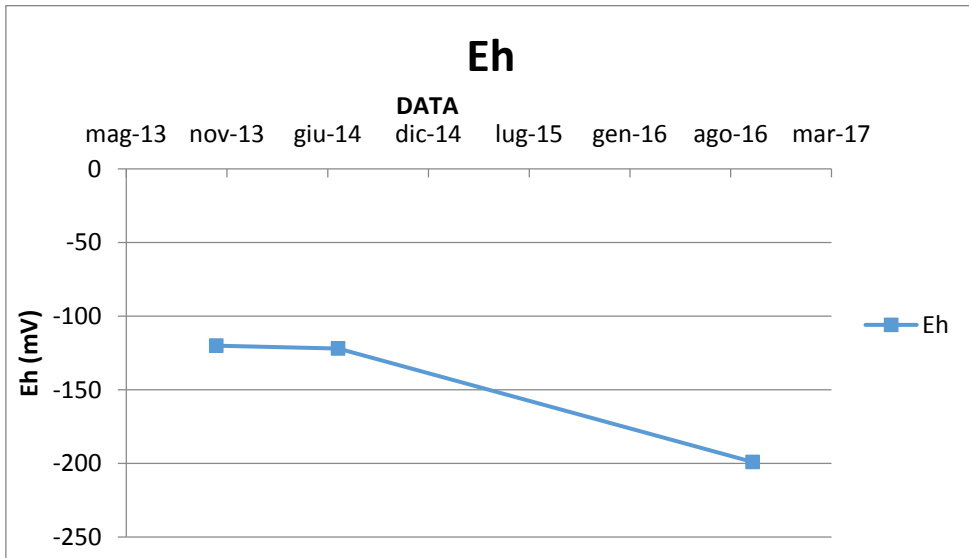


Figura 67. Diagramma a dispersione relativo all'andamento nel tempo del potenziale Eh. Piezometro CMT3 livello 1.

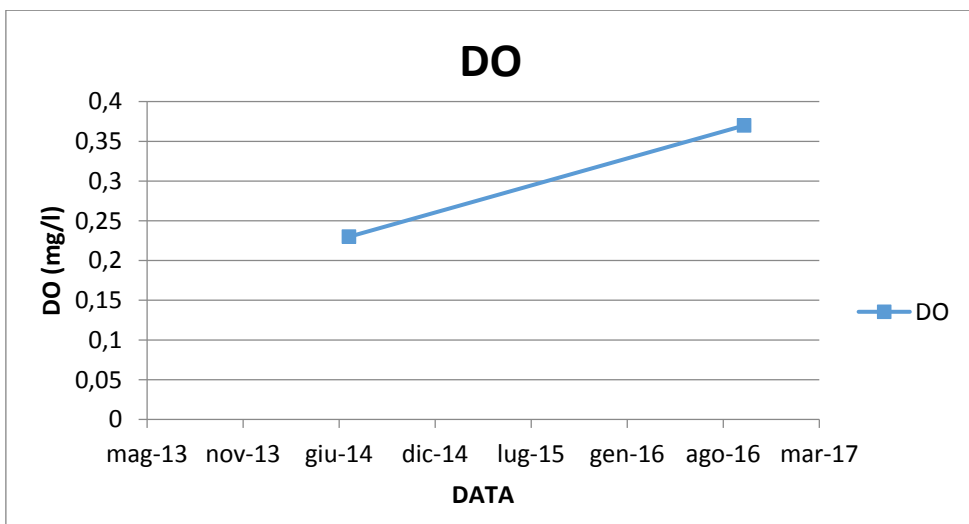


Figura 68. Diagramma a dispersione relativo all'andamento dell'ossigeno disciolto DO nel tempo. Piezometro CMT3 livello 1.

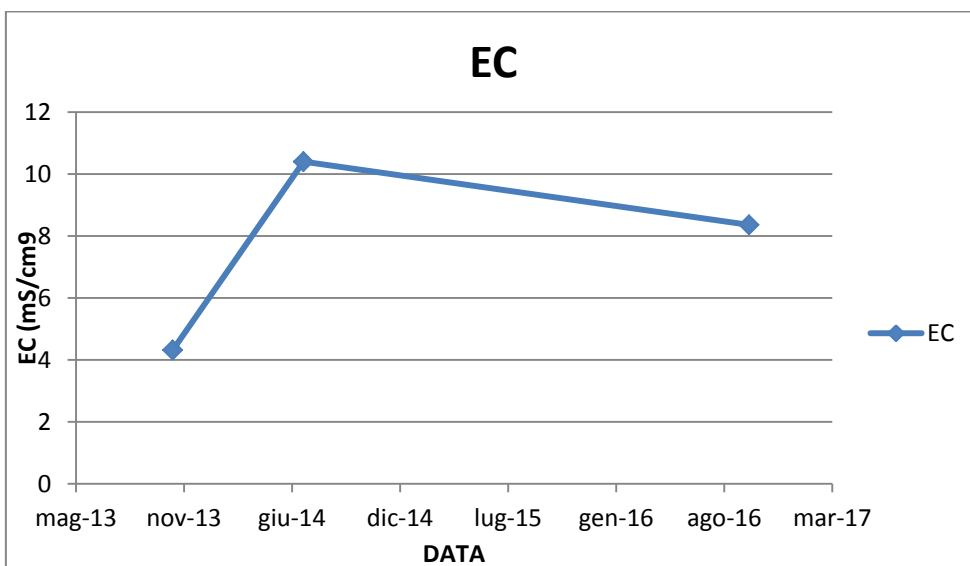


Figura 69. Diagramma a dispersione relativo all'andamento nel tempo della conducibilità elettrica EC. Piezometro CMT3-livello 1.

CMT 3-5:

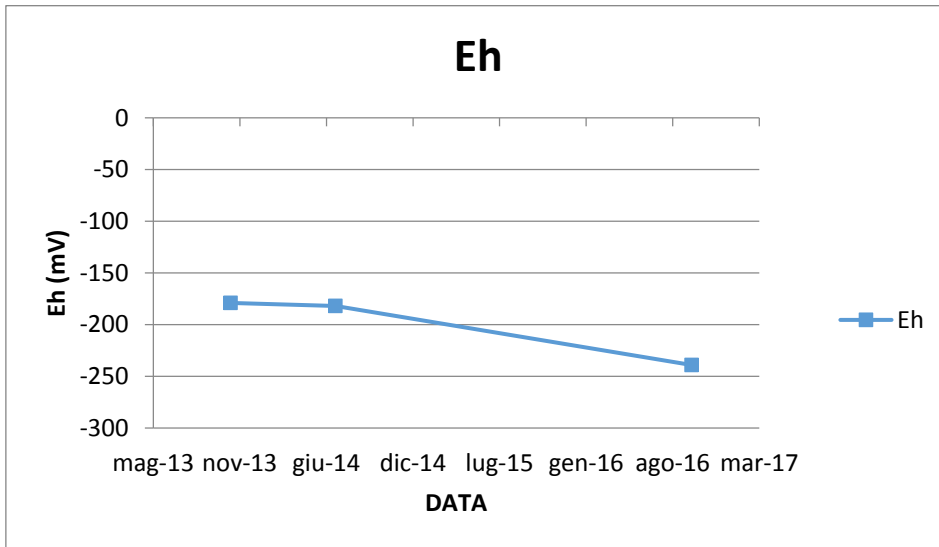


Figura 70. Diagramma a dispersione relativo all'andamento nel tempo del potenziale Eh. Piezometro CMT3 livello 5.

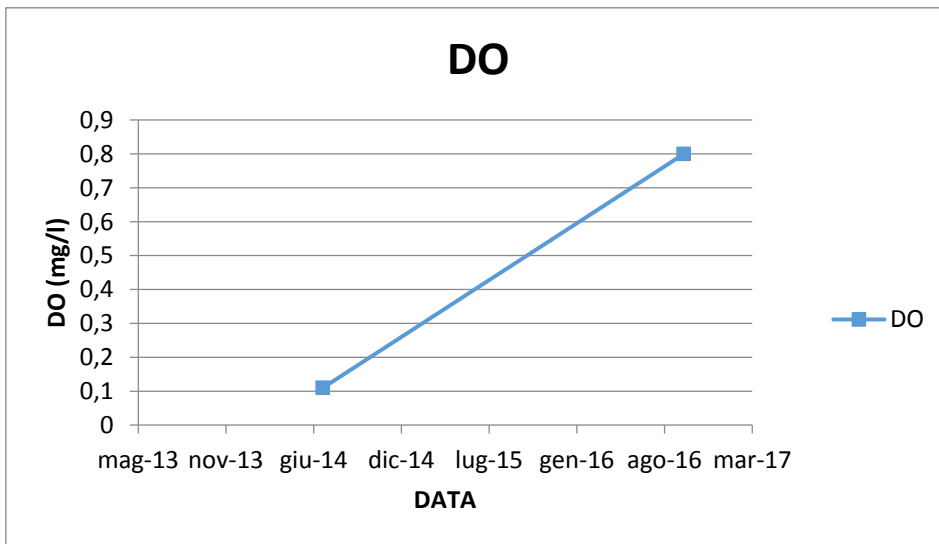


Figura 71. Diagramma a dispersione relativo all'andamento dell'ossigeno disciolto DO nel tempo. Piezometro CMT3 livello 5.

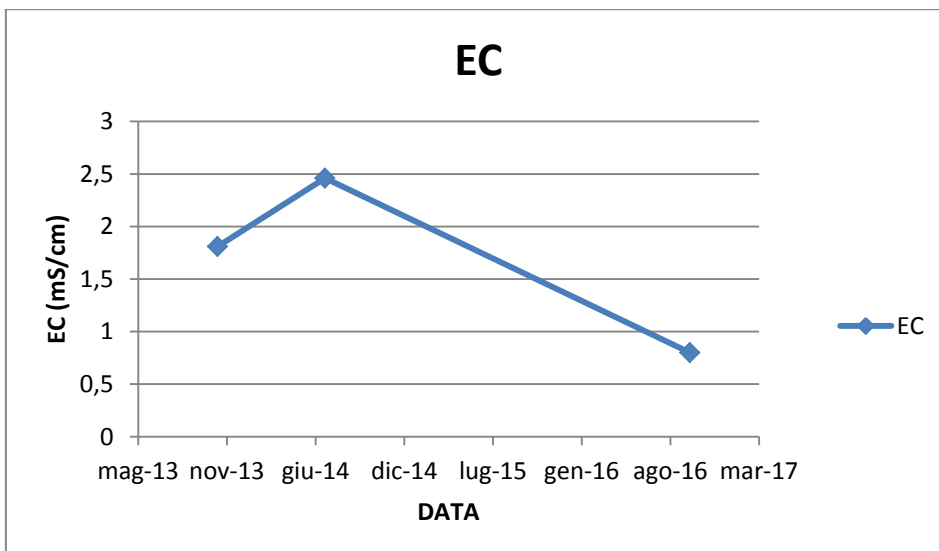


Figura 72. Diagramma a dispersione relativo all'andamento nel tempo della conducibilità elettrica EC. Piezometro CMT3- livello 5.

5.1.2 Discussione dati di campagna

Tenendo conto che:

Eh < 0 indica condizioni riducenti;

DO < 1 indica condizioni anossiche,

possiamo affermare che in tutti i pozzi e piezometri le condizioni prevalenti sono fortemente riducenti e leggermente anossiche. Il valore di Eh più negativo è quello del pozzo P5 sito nella discarica Nord (-336 mV) ciò suggerisce quindi la presenza di condizioni riducenti che vengono confermate dalle analisi dei contaminanti e da quelle isotopiche. Entrambe infatti evidenziano gli effetti della dealogenazione riduttiva (fig.73) le prime attraverso alte concentrazioni di prodotti quali cis-DCE e VC, le seconde attraverso le firme isotopiche di PCE e TCE che sono più arricchite di quelle relative agli altri composti. Volgendo l'attenzione alla discarica Sud notiamo come gli Eh più negativi (-300 mV e -311 mV rispettivamente per P1 e PM1) siano quelli corrispondenti al pozzo e piezometro posti al centro della discarica, spostandosi invece verso Nord (CMT3) il valore diminuisce in corrispondenza del primo livello per poi riaumentare a maggiori profondità (livello 5). L'Eh relativo al piezometro sito in via Veneziani è il più alto di tutti ma comunque negativo.

Le conducibilità elettriche più alte sono quelle relative al pozzo e piezometro in posizione centrale nella discarica Sud, il valore si attenua spostandosi verso Nord. Il valore più basso di conducibilità all'interno del sito Caretti è quello del livello 5 del sistema multilivello CMT3 che è posto a profondità maggiore rispetto agli altri. Per quanto riguarda il piezometro PzA esso, come nel caso del potenziale ossido riduttivo, si discosta dagli altri e presenta la conducibilità più bassa.

I valori di Ossigeno disciolto sono compresi tra 0,34 mg/l e 0,4 mg/l per i pozzi e piezometri più superficiali mentre il livello 5 del CMT3 presenta lo stesso valore del PzA che risulta essere il più basso di tutti (0,22 mg/l). Diversi sono i fattori che influenzano la quantità di Ossigeno disciolto, tra questi la presenza di sostanze biodegradabili fa sì che per la loro digestione venga utilizzato Ossigeno, per tanto un alto tasso di tali composti comporta un incremento di domanda con conseguente abbassamento della % di O₂.

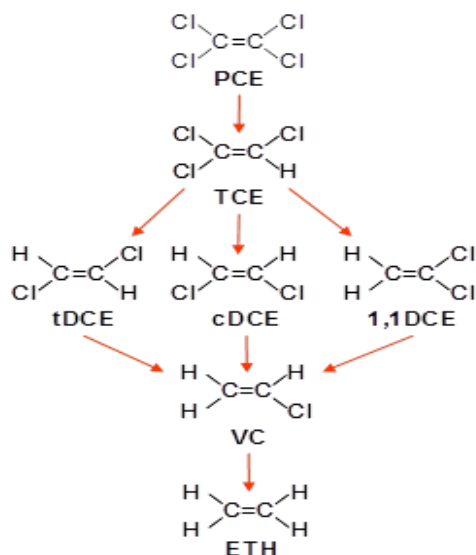


Figura 73. Tipica sequenza di degradazione dei solventi clorurati.

5.2 Dati analisi dei contaminanti

Le analisi dei contaminanti, svolte secondo i metodi e le tecniche sopra elencate (paragrafo 4.3.1), hanno determinato le concentrazioni dei composti alifatici clorurati. Di seguito vengono riportate la concentrazione dei composti; per alcuni analiti al posto del valore di concentrazione, viene riportata la sigla "< RL", ovvero inferiore al *Reporting Limit*, questo parametro coincide con il valore di concentrazione corrispondente al punto più basso della retta di calibrazione dello strumento.

Sono stati utilizzati colori differenti per i diversi ordini di grandezza, il verde indica concentrazioni inferiori alle CSC.

P5

COMPOSTI ORGANOALOGENATI	VALORE/ INCERTEZZA	UNITA' DI MISURA	CONCENTRAZIONE SOGLIA DI CONTAMINAZIONE CSC	RIFERIMENTO
ETILENI				
Tetracloroetilene	157 ± 61	µg/l	<1,1	DL 152/06 TAB2
Tricloroetilene	450 ± 180	µg/l	<1,5	DL 152/06 TAB2
1,1-dicloroetilene	560 ± 170	µg/l	<0,05	DL 152/06 TAB2
Trans-1,2-dicloroetilene	710 ± 230	µg/l		
Cis-1,2-dicloroetilene	9700 ± 3700	µg/l		
Cloruro di vinile	7900 ± 3000	µg/l	<0,5	DL 152/06 TAB2
Tetracloroetilene + tricloroetilene	607 ± 190	µg/l		
METANI				
Clorometano	<RL	µg/l	<1,5	DL 152/06 TAB2
Diclorometano	292 ± 91	µg/l		
Cloroformio	2020 ± 630	µg/l	<0,15	DL 152/06 TAB2
Bromoformio	<RL	µg/l	<0,3	DL 152/06 TAB2
Dibromoclorometano	<RL	µg/l	<0,13	DL 152/06 TAB2
Bromodiclorometano	<RL	µg/l	<0,17	DL 152/06 TAB2
ETANI				
1,1,1,2-tetracloroetano	9,2 ± 3,4	µg/l		

Esacoloroetano	<RL	µg/l		
1,1-dicloroetano	<RL	µg/l	<810	DL 152/06 TAB2
1,1,1-tricloroetano	<RL	µg/l		
Cloroetano	<RL	µg/l		
1,1,2-tricloroetano	1040± 330	µg/l	<0,2	DL 152/06 TAB2
1,2,3-tricloropropano	5,7± 1,9	µg/l	<0,001	DL 152/06 TAB2
1,1,2,2-tetracloroetano	1260 ± 460	µg/l	<0,05	DL 152/06 TAB2
1,2-dicloroetano	43± 13	µg/l	<3	DL 152/06 TAB2
1,2-dibromoetano	<RL	µg/l	<0,001	DL 152/06 TAB2
ALTRI COMPOSTI				
1,2-dicloropropano	<RL	µg/l	<0,15	DL 152/06 TAB2
Esaclorobutadiene	<RL	µg/l	<0,15	DL 152/06 TAB2
Composti organoalogenati totali	2146,9 ± 4851,2	µg/l		
Composti alifatici clorurati cancerogeni totali	11130 ± 3076	µg/l	<10	DL 152/06 TAB2

Figura 74. Analisi delle concentrazioni dei contaminanti per il campione P5.

P1

COMPOSTI ORGANOALOGENATI	VALORE/ INCERTEZZA	UNITA' DI MISURA	CONCENTRAZIONI SOGLIA DI CONTAMINAZIONE CSC	RIFERIMENTO
ETILENI				
Tetracloroetilene	830 ± 240	µg/l	<1,1	
Tricloroetilene	1710 ± 580	µg/l	<1,5	DL 152/06 TAB2

1,1-dicloroetilene	1030 ± 340	µg/l	<0,05	DL 152/06 TAB2
Trans-1,2-dicloroetilene	3250 ± 960	µg/l		
Cis-1,2-dicloroetilene	98000 ± 29000	µg/l		
Cloruro di vinile	71000 ± 21000	µg/l	<0,5	DL 152/06 TAB2
Tetracloroetilene + tricloroetilene	2540±630	µg/l		
METANI				
Clorometano	<RL	µg/l	<1,5	DL 152/06 TAB2
Diclorometano	1310 ± 450	µg/l		
Cloroformio	7400 ± 2100	µg/l	<0,15	DL 152/06 TAB2
Bromoformio	<RL	µg/l	<0,3	DL 152/06 TAB2
Bromodiclorometano	<RL	µg/l	<0,17	DL 152/06 TAB2
Dibromoclorometano	<RL	µg/l	<0,13	DL 152/06 TAB2
ETANI				
1,1-dicloroetano	11,4 ± 3,2	µg/l	<810	DL 152/06 TAB2
1,1,1-tricloroetano	<RL	µg/l		
Cloroetano	<RL	µg/l		
1,2-dicloroetano	109 ± 31	µg/l	<3	DL 152/06 TAB2
1,1,2-tricloroetano	346 ± 97	µg/l	<0,2	DL 152/06 TAB2
1,2-dibromoetano	<RL	µg/l	<0,001	DL 152/06 TAB2
1,1,1,2-tetracloroetano	2,14 ± 0,77	µg/l		
1,1,2,2-tetracloroetano	660 ± 190	µg/l	<0,05	DL 152/06 TAB2
Esacloretano	<RL	µg/l		
ALTRI COMPOSTI				

1,2-dicloropropano	6,0 ± 1,8	µg/l	<0,15	DL 152/06 TAB2
1,2,3-tricloropropano	41 ± 14	µg/l	<0,001	DL 152/06 TAB2
Esaclorobutadiene	1,94 ± 0,71	µg/l	<0,15	DL 152/06 TAB2
Composti organoalogenati totali	185749,26 ± 35889,98	µg/l		
Composti alifatici clorurati cancerogeni totali	82080,94 ± 21116,83	µg/l	<10	DL 152/06 TAB2

Figura 75. Analisi delle concentrazioni dei contaminanti per il campione P1.

PM1

COMPOSTI ORGANOALOGENATI	VALORE/ INCERTEZZA	UNITA' DI MISURA	CONCENTRAZIONE SOGLIA DI CONTAMINAZIONE CSC	RIFERIMENTO
ETILENI				
Tetracloroetilene	37 ± 11	µg/l	<1,1	DL 152/06 TAB2
Tricloroetilene	6100 ± 2100	µg/l	<1,5	DL 152/06 TAB2
1,1-dicloroetilene	610 ± 200	µg/l	<0,05	DL 152/06 TAB2
Trans-1,2-dicloroetilene	2060 ± 610	µg/l		
Cis-1,2-dicloroetilene	79000 ± 23000	µg/l		
Cloruro di vinile	17700 ± 5200	µg/l	<0,5	DL 152/06 TAB2
Tetracloroetilene + tricloroetilene	6137 ± 2100	µg/l		
METANI				
Cloroformio	2720 ± 750	µg/l	<0,15	DL 152/06 TAB2
Clorometano	<RL	µg/l	<1,5	DL 152/06 TAB2
Diclorometano	950 ± 320	µg/l		
Bromodiclorometano	<RL	µg/l	<0,17	DL 152/06 TAB2
Bromoformio	<RL	µg/l	<0,3	DL 152/06 TAB2
Dibromoclorometano	<RL	µg/l	<0,13	DL 152/06

TAB2				
ETANI				
1,1-dicloroetano	4,9 ± 1,4	µg/l	<810	DL 152/06 TAB2
1,1,1-tricloroetano	<RL	µg/l		
1,2-dicloroetano	31,2 ± 8,8	µg/l	<3	DL 152/06 TAB2
Cloroetano	<RL	µg/l		
1,2-dibromoetano	<RL	µg/l	<0,001	DL 152/06 TAB2
1,1,1,2-tetracloroetano	2,18 ± 0,79	µg/l		
1,1,2-tricloroetano	1000 ± 280	µg/l	<0,2	DL 152/06 TAB2
1,1,2,2-tetracloroetano	6100 ± 1800	µg/l	<0,05	DL 152/06 TAB2
Esacloroetano	<RL	µg/l		
ALTRI COMPOSTI				
1,2-dicloropropano	4,5 ± 1,4	µg/l	<0,15	DL 152/06 TAB2
1,2,3-tricloropropano	64 ± 21	µg/l	<0,001	DL 152/06 TAB2
Esaclorobutadiene	14,5 ± 4,8	µg/l	<0,15	DL 152/06 TAB2
Composti organoalogenati totali	116450,41 ± 23766,49	µg/l		
Composti alifatici clorurati cancerogeni totali	27212,7 ± 5661,5	µg/l	<10	DL 152/06 TAB2

Figura 76. Analisi delle concentrazioni dei contaminanti per il campione PM1.

CMT 3-5

COMPOSTI ORGANOALOGENATI	VALORE/ INCERTEZZA	UNITA' DI MISURA	CONCENTRAZIONE SOGLIA DI CONTAMINAZIONE CSC	RIFERIMENTO
ETILENI				
Tetracloroetilene	4200 ± 1200	µg/l	<1,1	DL 152/06 TAB2
Tricloroetilene	23800 ± 8000	µg/l	<1,5	DL 152/06 TAB2
Trans-1,2-dicloroetilene	870 ± 260	µg/l		
1,1-dicloroetilene	3100 ± 1000	µg/l	<0,05	DL 152/06 TAB2
Cis-1,2-dicloroetilene	60000 ± 18000	µg/l		
Cloruro di vinile	9000 ± 2700	µg/l	<0,5	DL 152/06

				TAB2
Tetracloroetilene + tricloroetilene	28000 ± 8100	µg/l		
METANI				
Clorometano	<RL	µg/l	<1,5	DL 152/06 TAB2
Bromodiclorometano	<RL	µg/l	<0,17	DL 152/06 TAB2
Diclorometano	400 ± 140	µg/l		
Cloroformio	2840 ± 790	µg/l	<0,15	DL 152/06 TAB2
Bromoformio	<RL	µg/l	<0,3	DL 152/06 TAB2
Dibromoclorometano	<RL	µg/l	<0,13	DL 152/06 TAB2
ETANI				
1,1,1-tricloroetano	<RL	µg/l		
1,2-dicloroetano	830 ± 230	µg/l	<3	DL 152/06 TAB2
1,1-dicloroetano	4,1 ± 1,2	µg/l	<810	DL 152/06 TAB2
Cloroetano	<RL	µg/l		
1,2-dibromoetano	<RL	µg/l	<0,001	DL 152/06 TAB2
1,1,2-tricloroetano	3800 ± 1100	µg/l	<0,2	DL 152/06 TAB2
1,1,1,2-tetracloroetano	20,2 ± 6,7	µg/l		
1,1,2,2-tetracloroetano	1850 ± 530	µg/l	<0,05	DL 152/06 TAB2
Esacloroetano	640 ± 190	µg/l		
ALTRI COMPOSTI				
1,2-dicloropropano	3,3 ± 1,0	µg/l	<0,15	DL 152/06 TAB2
1,2,3-tricloropropano	23,8 ± 7,8	µg/l	<0,001	DL 152/06 TAB2
Esaclorobutadiene	259 ± 85	µg/l	<0,15	DL 152/06 TAB2
Composti organoalogenati totali	111710,95 ± 20000,72	µg/l		
Composti alifatici clorurati cancerogeni totali	44029 ± 8626	µg/l	<10	DL 152/06 TAB2

Figura 77. Analisi delle concentrazioni dei contaminanti per il campione CMT3-5.

COMPOSTI ORGANOALOGENATI	VALORE/ INCERTEZZA	UNITA' DI MISURA	CONCENTRAZIONE SOGLIA DI CONTAMINAZIONE CSC	RIFERIMENTO
ETILENI				
Tetracloroetilene	10900 ± 3100	µg/l	<1,1	DL 152/06 TAB2
Tricloroetilene	6800 ± 2300	µg/l	<1,5	DL 152/06 TAB2
1,1-dicloroetilene	4100 ± 1400	µg/l	<0,05	DL 152/06 TAB2
Trans-1,2- dicloroetilene	8700 ± 2600	µg/l		
Cis-1,2-dicloroetilene	193000 ± 57000	µg/l		
Cloruro di vinile	58000 ± 17000	µg/l	<0,5	DL 152/06 TAB2
Tetracloroetilene + tricloroetilene	17700 ± 3900	µg/l		
METANI				
Clorometano	<RL	µg/l	<1,5	DL 152/06 TAB2
Diclorometano	208 ± 71	µg/l		
Cloroformio	8400 ± 2300	µg/l	<0,15	DL 152/06 TAB2
Bromodiclorometano	<RL	µg/l	<0,17	DL 152/06 TAB2
Dibromoclorometano	<RL	µg/l	<0,13	DL 152/06 TAB2
Bromoformio	<RL	µg/l	<0,3	DL 152/06 TAB2
ETANI				
1,1-dicloroetano	4,0 ± 1,2	µg/l	<810	DL 152/06 TAB2
1,1,1-tricloroetano	1,31 ± 0,52	µg/l		
1,2-dicloroetano	269 ± 76	µg/l	<3	DL 152/06 TAB2
1,1,2-tricloroetano	4500 ± 1300	µg/l	<0,2	DL 152/06 TAB2
1,2-dibromoetano	<RL	µg/l	<0,001	DL 152/06 TAB2
1,1,1,2- tetracloroetano	2150 ± 710	µg/l		
Cloroetano	<RL	µg/l		
1,1,2,2- tetracloroetano	10800 ± 3100	µg/l	<0,05	DL 152/06 TAB2
ALTRI COMPOSTI				

1,2-dicloropropano	12,0 ± 3,6	µg/l	<0,15	DL 152/06 TAB2
1,2,3-tricloropropano	122 ± 40	µg/l	<0,001	DL 152/06 TAB2
Esacloroetano	1710 ± 510	µg/l		
Esaclorobutadiene	15,1 ± 5,0	µg/l	<0,15	DL 152/06 TAB2
Composti organoalogenati totali	311560,12 ± 59827,65	µg/l		
Composti alifatici clorurati cancerogeni totali	88484,1 ± 17639,6	µg/l	<10	DL 152/06 TAB2

Figura 78. Analisi delle concentrazioni dei contaminanti per il campione CMT3-1.

PZA

COMPOSTI ORGANOALOGENATI	VALORE/ INCERTEZZA	UNITA' DI MISURA	CONCENTRAZIONE SOGLIA DI CONTAMINAZIONE CSC	RIFERIMENTO
ETILENI				
Tetracloroetilene	1660 ± 640	µg/l	<1,1	DL 152/06 TAB2
Tricloroetilene	1950 ± 750	µg/l	<1,5	DL 152/06 TAB2
Cloruro di vinile	370 ± 140	µg/l	<0,5	DL 152/06 TAB2
Cis-1,2-dicloroetilene	6200 ± 2400	µg/l		
Trans-1,2-dicloroetilene	143 ± 45	µg/l		
1,1-dicloroetilene	62 ± 19	µg/l	<0,05	DL 152/06 TAB2
Tetracloroetilene + tricloroetilene	3610 ± 990	µg/l		
METANI				
Clorometano	<RL	µg/l	<1,5	DL 152/06 TAB2
Diclorometano	8,1 ± 2,5	µg/l		
Cloroformio	29,5 ± 9,2	µg/l	<0,15	DL 152/06 TAB2
Bromoformio	<RL	µg/l	<0,3	DL 152/06 TAB2
Dibromoclorometano	<RL	µg/l	<0,13	DL 152/06 TAB2
Bromodiclorometano	<RL	µg/l	<0,17	DL 152/06 TAB2
ETANI				

1,1-dicloroetano	<RL	µg/l	<810	DL 152/06 TAB2
1,1,1-tricloroetano	<RL	µg/l		
1,1,2-tricloroetano	5,3 ± 1,7	µg/l	<0,2	DL 152/06 TAB2
1,1,2,2-tetracloroetano	11,2 ± 4,0	µg/l	<0,05	DL 152/06 TAB2
Cloroetano	<RL	µg/l		
1,1,1,2-tetracloroetano	0,53 ± 0,20	µg/l		
1,2-dibromoetano	<RL	µg/l	<0,001	DL 152/06 TAB2
Esacloroetano	0,082 ± 0,042	µg/l		
1,2-dicloroetano	0,245 ± 0,078	µg/l	<3	DL 152/06 TAB2
ALTRI COMPOSTI				
Esaclorobutadiene	<RL	µg/l	<0,15	DL 152/06 cTAB2
1,2-dicloropropano	2,17 ± 0,82	µg/l	<0,15	DL 152/06 TAB2
1,2,3-tricloropropano	0,164 ± 0,052	µg/l	<0,001	DL 152/06 TAB2
Composti organoalogenati totali	10442,291 ± 2598,884	µg/l		
Composti alifatici clorurati cancerogeni totali	4071,745 ± 996,065	µg/l	<10	DL 152/06 TAB2

Figura 79. Analisi delle concentrazioni dei contaminanti per il campione PzA.

Tenendo conto delle concentrazioni soglia di contaminazione CSC relative al D.Lgs 152/2006, possiamo affermare che il pozzo P5 risulta non conforme a:

- TRICLOROMETANO
- CLORURO DI VINILE
- 1,2-DICLOROETANO
- 1,2-DICLOROETILENE
- TRICLOROETILENE
- TETRACLOROETILENE
- COMPOSTI ALIFATICI CLORURATI CANCEROGENI TOTALI
- 1,1,2-TRICLOROETANO
- 1,2,3-TRICLOROPROPANO
- 1,1,2,2-TETRACLOROETANO

Il pozzo P1 risulta non conforme a:

- TRICLOROMETANO
- CLORURO DI VINILE

- 1,2-DICLOROETANO
- 1,2-DICLOROETILENE
- TRICLOROETILENE
- TETRACLOROETILENE
- 1,2-DICLOROPROPANO
- 1,1,2-TRICLOROETANO
- 1,1,2,2-TETRACLOROETANO

Il piezometro PM1 risulta non conforme a:

- TRICLOROMETANO
- CLORURO DI VINILE
- 1,2-DICLOROETANO
- 1,2-DICLOROETILENE
- TRICLOROETILENE
- TETRACLOROETILENE
- 1,2-DICLOROPROPANO
- 1,1,2-TRICLOROETANO
- 1,1,2,2-TETRACLOROETANO
- 1,2,3-TRICLOROPROPANO
- ESACLOROBUTADIENE
- COMPOSTI ALIFATICI CLORURATI CANCEROGENI TOTALI

Il livello 1 del CMT3 risulta non conforme a:

- TRICLOROMETANO
- CLORURO DI VINILE
- 1,2-DICLOROETANO
- 1,2-DICLOROETILENE
- TRICLOROETILENE
- TETRACLOROETILENE
- 1,2-DICLOROPROPANO
- 1,1,2-TRICLOROETANO
- 1,1,2,2-TETRACLOROETANO
- 1,2,3-TRICLOROPROPANO
- ESACLOROBUTADIENE
- COMPOSTI ALIFATICI CLORURATI CANCEROGENI TOTALI

Il livello 5 del CMT3 risulta non conforme a:

- TRICLOROMETANO
- CLORURO DI VINILE
- 1,2-DICLOROETANO
- 1,2-DICLOROETILENE
- TRICLOROETILENE
- TETRACLOROETILENE
- 1,2-DICLOROPROPANO
- 1,1,2-TRICLOROETANO
- 1,1,2,2-TETRACLOROETANO

- 1,2,3-TRICLOROPROPANO
- ESACLOROBUTADIENE
- COMPOSTI ALIFATICI CLORURATI CANCEROGENI TOTALI

Il piezometro PzA risulta non conforme a:

- TRICLOROMETANO
- CLORURO DI VINILE
- 1,2-DICLOROETILENE
- TRICLOROETILENE
- TETRACLOROETILENE
- 1,2-DICLOROPROPANO
- 1,1,2-TRICLOROETANO
- 1,1,2,2-TETRACLOROETANO
- 1,2,3-TRICLOROPROPANO
- COMPOSTI ALIFATICI CLORURATI CANCEROGENI TOTALI

Dati relativi ad analisi precedenti

Per comodità si è scelto di prendere in considerazione solo gli analiti per i quali sono state effettuate anche le analisi degli isotopi.

ANALIT A	UNITA' DI MISUR A	P5 21/01/201 5	P1 21/01/201 5	PM1 21/01/201 5	P5 6/08/201 5	P1 6/08/201 5	PM1 6/08/20 15
VC	ug/l	329	17983	4214	153	1960	25300
1,2 DCE	ug/l				234	7500	17100
TCE	ug/l	733	13605	7319	193	910	510
PCE	ug/l	25,1	5074	26660	17,4	207	39,5

Figura 80. Precedenti analisi delle concentrazioni dei contaminanti per i pozzi P1 e P5 e per il piezometro PM1 (da Comune di Ferrara-Servizio Ambiente,2015)

ANALITA	UNITA' DI MISURA	CMT3-1 11/2013	CMT 3 -5 11/2013	CMT 3-1 7/2014	CMT 3-5 7/2014
VC	ug/l	11500	3300	56000 ± 24000	4600 ± 1900
1,2 DCE	ug/l	96870	11030	245400 ± 100000	29770 ± 12000
TCE	ug/l	31000	21100	40000 ± 17000	32000 ± 14000
PCE	ug/l	82000	12600	71000 ± 30000	9300 ± 3900

Figura 81. Precedenti analisi delle concentrazioni dei contaminanti per il piezometro CMT3, livelli 1 e 5 (da Tonioli,2014)

ANALITA	UNITA' DI MISURA	PzA 4/2011
VC	ug/l	98,5
1,2 DCE	ug/l	92,75
TCE	ug/l	5295,4
PCE	ug/l	2068,8

Figura 82. Precedenti analisi delle concentrazioni dei contaminanti per il piezometro PzA (da Ganzerla,2016).

5.2.1 Confronto grafico analiti

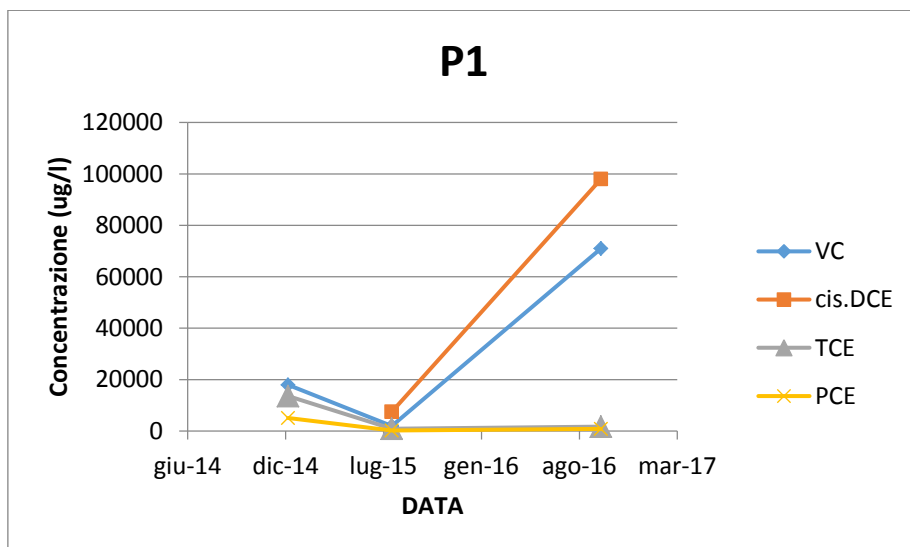


Figura 83. Andamento delle concentrazioni dei contaminanti nel tempo, pozzo P1.

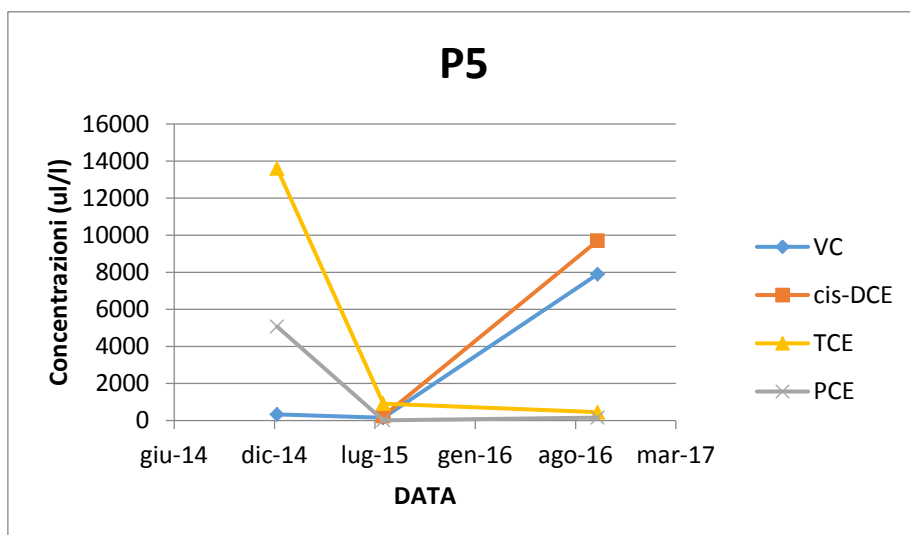


Figura 84. Andamento delle concentrazioni dei contaminanti nel tempo, pozzo P5.

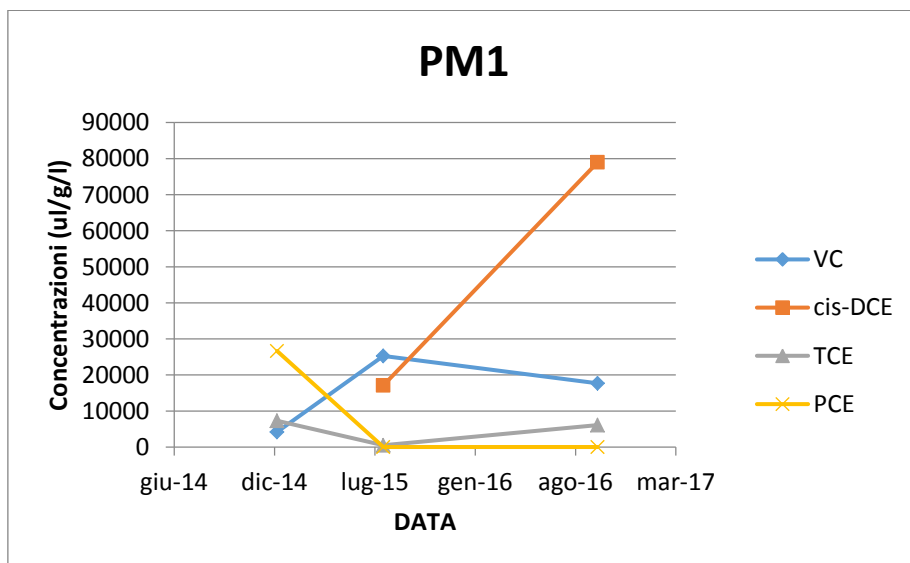


Figura 85. Andamento delle concentrazioni dei contaminanti nel tempo, piezometro PM1.

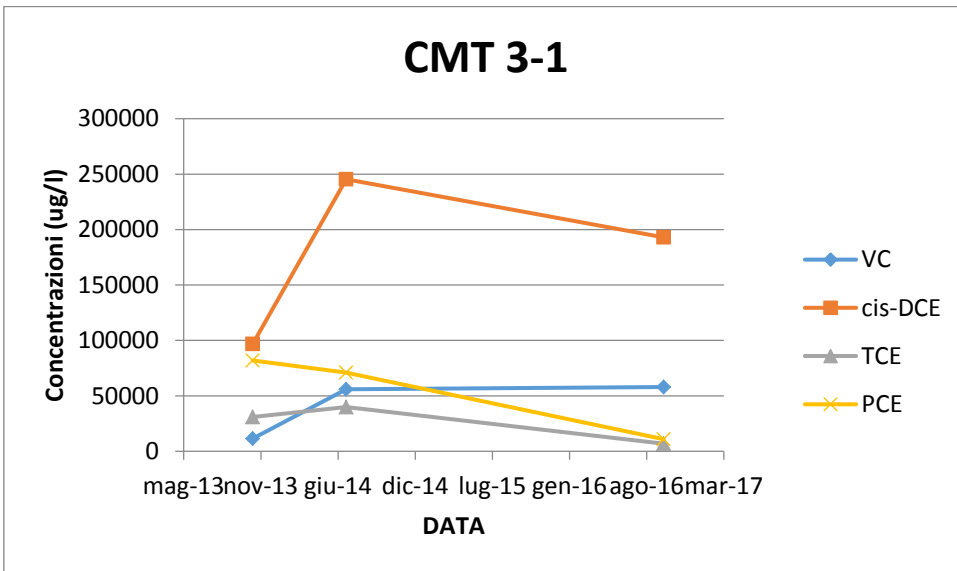


Figura 86. Andamento delle concentrazione dei contaminanti nel tempo, piezometro CMT3 livello 1.

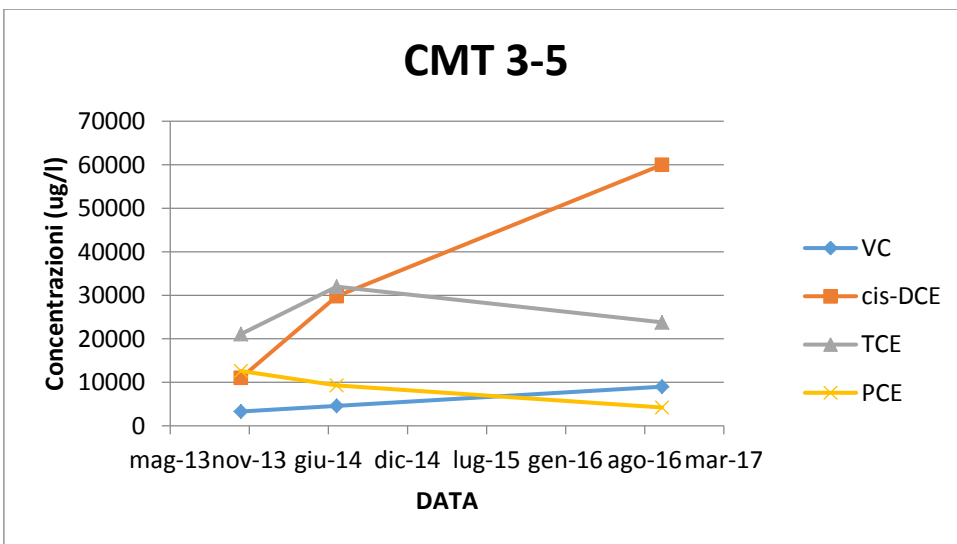


Figura 87. Andamento delle concentrazione dei contaminanti nel tempo, piezometro CMT3 livello 5.

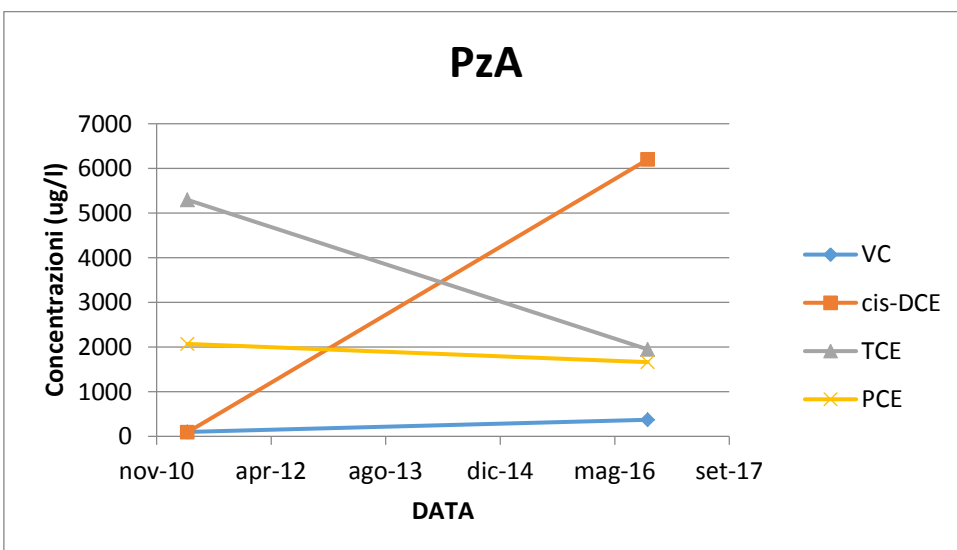


Figura 88. Andamento delle concentrazione dei contaminanti nel tempo, piezometro PzA.

5.2.2 Discussione analisi contaminanti

Tenendo conto di tutti i dati disponibili ed effettuando un confronto tra questi, sia analitico che grafico, si evince che:

PCE - in tutti i pozzi e piezometri viene registrato un abbassamento delle concentrazioni di Tetracloroetilene.

TCE – fatta eccezione per il piezometro PM1, per il quale si registra un primo calo di concentrazione a cui fa seguito un aumento, le concentrazioni di Tricloroetilene diminuiscono nel tempo.

cis-DCE –le concentrazioni di 1,2-Dicloroetilene tendono ad aumentare nel tempo ad eccezione del livello 1 del sistema multilivello in cui si registra un primo aumento seguito da un abbassamento.

VC – le concentrazioni di Cloruro di Vinile risultano crescenti in tutti i punti campionati, fa eccezione il piezometro PM1 in cui inizialmente si assiste ad un aumento a cui poi fa seguito un calo della concentrazione.

Il fatto che le concentrazioni relative a PCE e TCE (tranne PM1) tendano a diminuire nel tempo mentre si registra un aumento di quelle del 1,2-DCE e del VC suggerisce un processo di degradazione dei composti genitori in accordo con le condizioni anossiche precedentemente esposte.

Volgendo l'attenzione ai soli dati relativi al campionamento di Ottobre 2016 notiamo subito come il cis-DCE sia il composto più stabile tra i 4. Esso, infatti, mostra le concentrazioni più alte in tutti i campioni esaminati. Questo ci suggerisce che la degradazione dei composti originari quali PCE e TCE avvenga più facilmente rispetto alla sua.

Le alte concentrazioni di PCE e TCE per i campioni relativi al sito Caretti suggeriscono la presenza di una fase DNAPL sul fondo della discarica che induce ad una contaminazione da solventi (Nijenhuis et al, 2013). Le concentrazioni maggiori sono quelle relative al pozzo e piezometro siti al centro della discarica Sud; la sorgente di contaminazione con molta probabilità è dunque rappresentata dal pozzo P1 e poiché il *plume* si muove in accordo con il flusso dell'acquifero, che risulta essere SSW-NNE, ci si aspetterebbe un calo delle concentrazioni spostandosi verso Nord. Le 2 porte del sistema multilivello rappresentano però un'anomalia, essendo poste in direzione Nord rispetto alla sorgente, secondo quanto appena detto, dovrebbero mostrare concentrazioni più diluite e invece registrano concentrazioni di PCE e TCE molto elevate se confrontate con quelle di P1 e PM1. Una spiegazione a tale anomalia potrebbe essere la dimensione delle porte che essendo sottili provocherebbero un'apparente aumento delle concentrazioni.

Il pozzo P5 presenta valori di concentrazioni più o meno simili a quelli della discarica Sud ma molto più diluiti probabilmente in relazione ad un carico di contaminazione originario minore.

L'altra sorgente è rappresentata dal piezometro PzA: le concentrazioni dei composti originari sono molto elevate discostandosi da quelle del sito Caretti, e difatti sappiamo che la contaminazione in via Veneziani è legata alla produzione dei solventi stessi e non allo smaltimento improprio di questi ciò risulta infatti evidente dalle analisi isotopiche.

Nell'area di intervento denominata Quadrante Est (discarica Nord e discarica Sud) dal 2013 è in atto un sistema per la rimozione del percolato, di conseguenza, ci si aspettava una diminuzione delle concentrazioni totali di tutti i contaminanti, come risultato dell'effetto di bonifica. Tale diminuzione al momento non è ancora visibile ma, al contrario, risulta un aumento delle concentrazioni; ciò potrebbe essere imputabile al sistema di pompaggio che causerebbe una mobilitazione dei contaminanti adsorbiti con conseguente aumento delle concentrazioni.

Per quanto riguarda il piezometro situato in Via Veneziani, dal Maggio 2014 è operativa nel sito un'azione di bonifica delle acque con sistema *pump and treat*, anche in questo caso non si assiste ad una diminuzione delle concentrazioni; ciò può essere spiegato con lo stesso discorso sopra citato.

Per entrambi i siti l'effetto della bonifica non è ancora visibile ma, senza ombra di dubbio, è palese l'effetto della biodegradazione che comporta una trasformazione dei composti: i prodotti aumentano mentre i composti originari diminuiscono.

Inoltre, prima di effettuare le analisi isotopiche sui campioni, abbiamo deciso di sottoporre quello che, tra questi, presentava le concentrazioni di contaminanti maggiori ad analisi tramite GC-MS. Il risultato viene presentato di seguito:

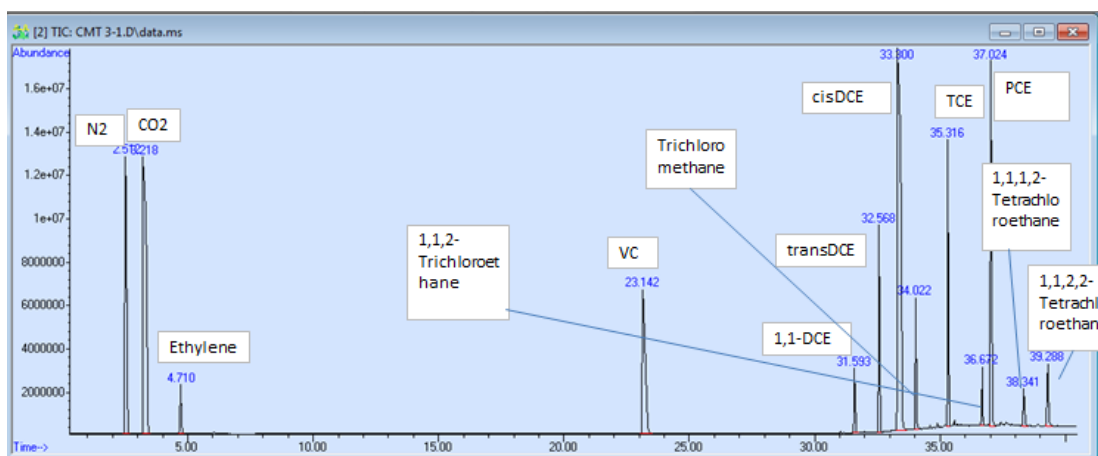


Figura 89. Spettro di massa ottenuto tramite gc-ms relativo al campione CMT 3-5.

Tra i vari composti spiccano l'1,1,2-Tricloroetano, il Triclorometano, l'1,1,2,2-Tricloroetano, il VC, TCE, PCE e così via (fig. 89). Lo spettro ottenuto è in accordo quindi con le analisi chimiche dei contaminanti sopra elencate.

5.3 Analisi isotopiche

5.3.1 Analisi Peci clorurate

Come spiegato nel paragrafo precedente, è stato analizzato, tramite GC-MS, anche un campione proveniente dal petrolchimico di Porto Torres. Sono stati fatti vari tentativi ma nessuno ha prodotto risultati soddisfacenti.

Di seguito verranno presentati gli spettri di massa relativi ai 3 tentativi:

1)

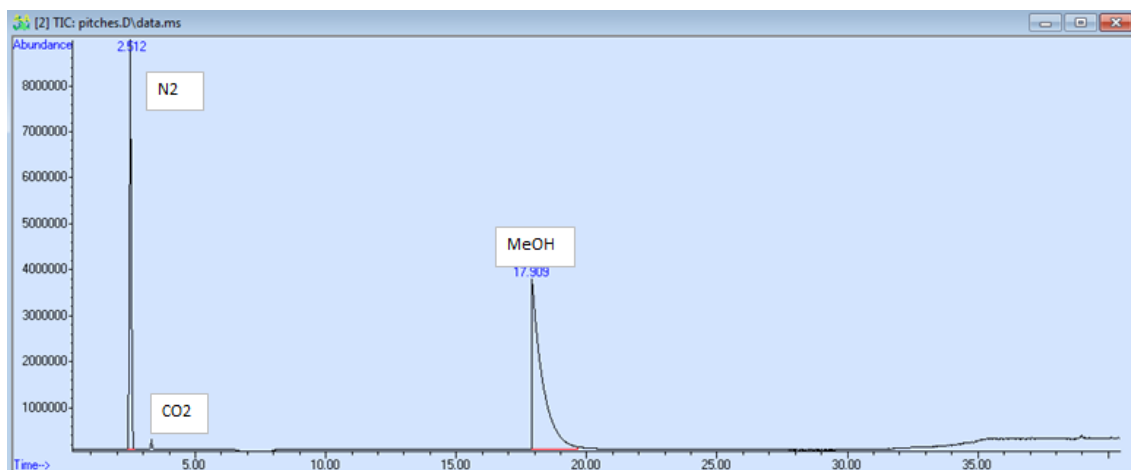


Figura 90. Spettro di massa relativo al campione di Peci pure (fig.49). I picchi fanno riferimento rispettivamente a:Azoto, Anidride carbonica e Metanolo.

2)

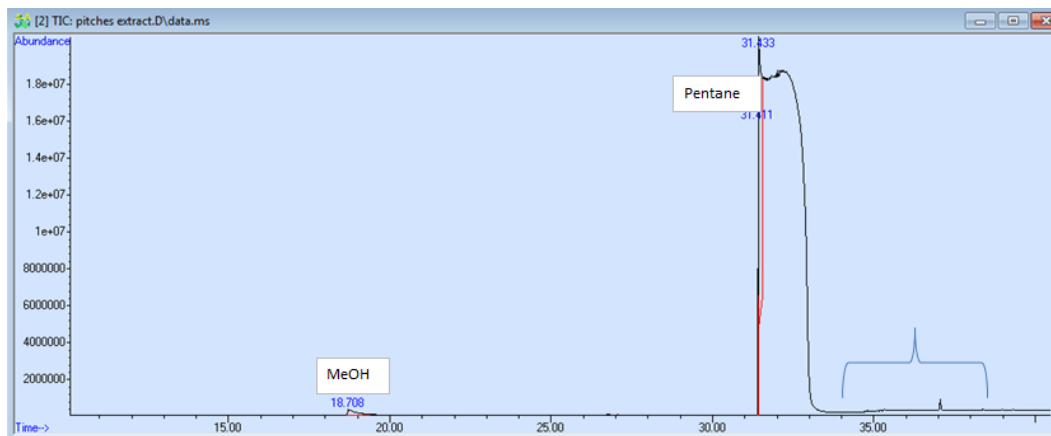


Figura 91. Spettro di massa relativo all'estratto ottenuto con il pantano (fig. 50.) I picchi osservabili sono quelli di Metanolo e Pentano, sono inoltre presenti due picchi quasi invisibili all'interno della parentesi graffa.

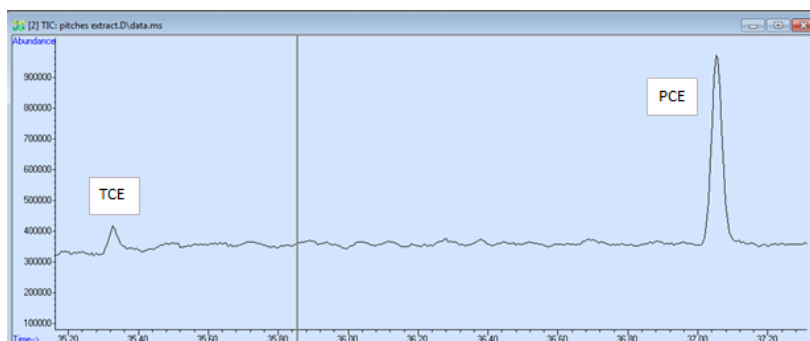


Figura 92. Zoom della parentesi graffa in fig. 91. Sono visibili i picchi relativi a TCE e PCE.

3)

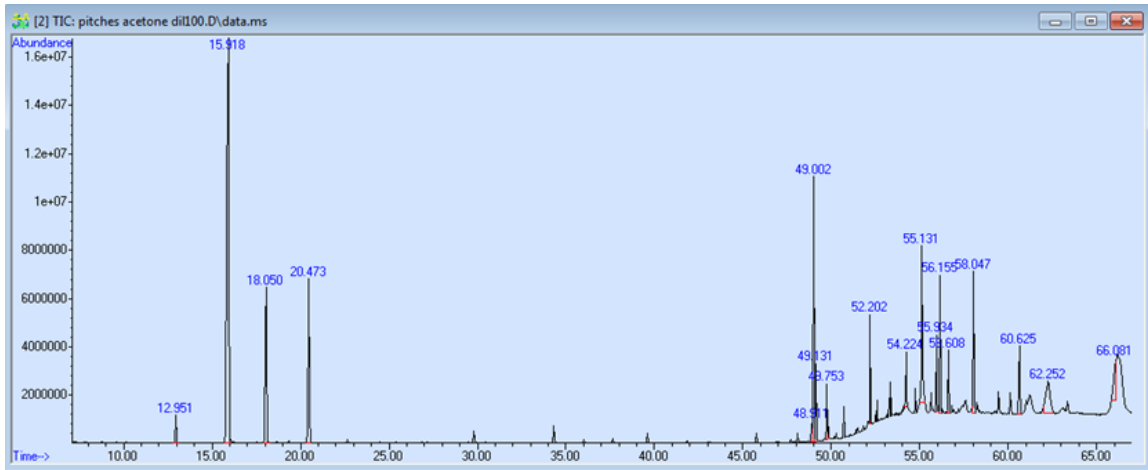


Figura 93. Spettro di massa ottenuto dall'analisi dell'estratto con acetone (fig. 51).

Le Peci Clorurate sono un prodotto di rifiuto ottenuto dalla realizzazione di cloro-metani; si tratta di morchie liquide oleose ricche in PCE-TCE- ESACLOROETANO eccccc... Esse determinano una firma isotopica peculiare, aspetto essenziale nel *source apportionment* in siti complessi. Come spiegato nel riassunto, obiettivo di questo lavoro di tesi eri quello di confrontare le firme di rifiuti ottenuti dalla produzione di solventi con quelle dei solventi stessi.

Sfortunatamente, come si evince dai vari *screen*, i picchi relativi al PCE e TCE o non sono presenti o se presenti sono quasi invisibili, di conseguenza si è ritenuto inutile effettuare analisi isotopiche sul campione disponibile.

5.3.2 Analisi Carbonio

	P5		P1		PM1	
	d13C/12C	Stdev	d13C/12C	Stdev	d13C/12C	Stdev
VC	-65,8	0,4	-72,8	0,1	-73,0	0,0
cDCE	-61,8	0,2	-60,0	0,5	-65,4	0,1
TCE	-52,6	0,7	-67,1	0,3	-68,6	0,9
PCE	-44,1	0,7	-62,8	0,6	-68,3	0,0

	CMT 3-1		CMT 3-5		PzA	
	d13C/12C	Stdev	d13C/12C	Stdev	d13C/12C	Stdev
VC	-70,8	0,0	-70,6	0,0	-39,2	0,5
cDCE	-69,8	0,1	-73,7	0,2	-25,4	0,1
TCE	-68,7	0,4	-73,2	0,4	-22,6	0,2
PCE	-73,8	0,2	-71,8	0,4	-18,2	0,5

Figura 94. Risultati analisi isotopiche Carbonio.

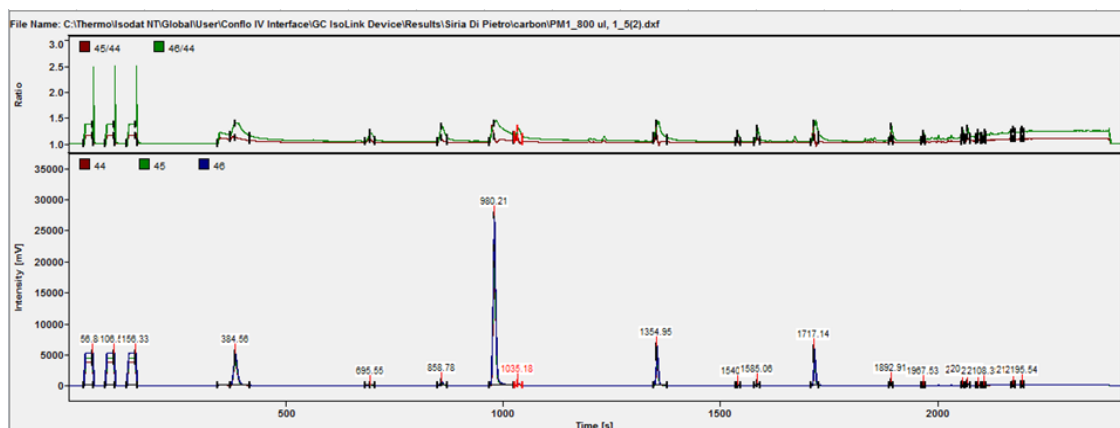


Figura 95. Spettro di massa isotopico del campione PM1. Il picco con tempo di ritenzione 384s è quello del VC, segue poi il cis-DCE con TR 980s, poi il TCE con TR 1354s e infine il PCE con TR 1717s.

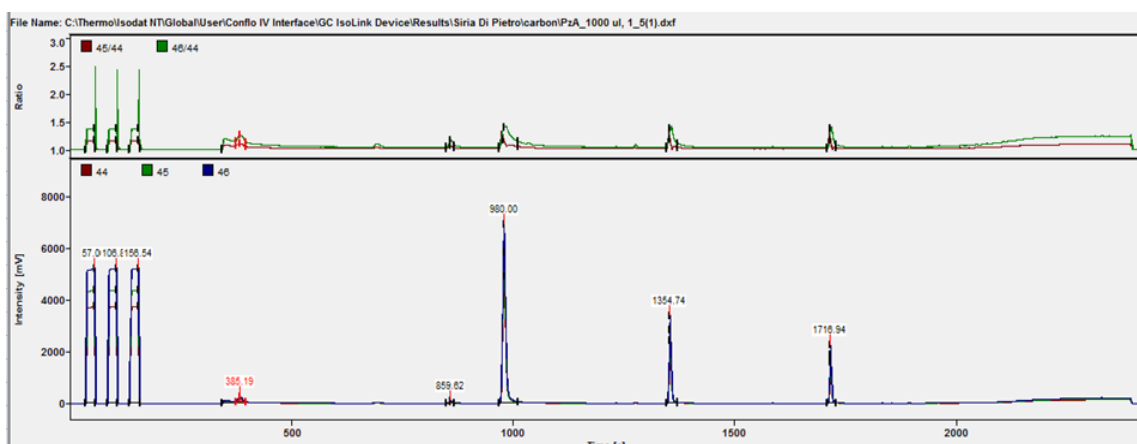


Figura 96. Spettro di massa isotopico del campione PzA. Il VC presenta TR di 384s, il cis-DCE di 980s, il TCE di 1354s e infine il PCE di 1717s.

5.3.3 Analisi Idrogeno

	P1		PM1		CMT 3-1		CMT 3-5	
	d2H/1H	Stdev	d2H/1H	Stdev	d2H/1H	Stdev	d2H/1H	Stdev
VC	-147,1	3,9	-	-	-131,5	2,9	-	-
cDCE	-118,8	0,6	-165,9	6,9	-159,7	0,2	-184,7	1,0
TCE	-	-	-	-	-	-	-196,9	4,6

Figura 97. Risultati analisi isotopiche Idrogeno.

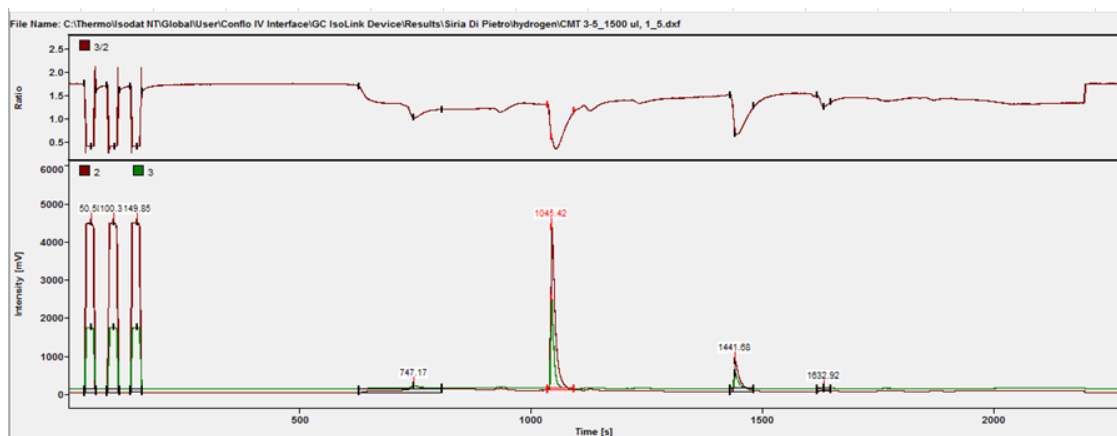


Figura 98. Spettro di massa isotopico relativo al campione CMT 3-5. Il cis-DCE presenta TR di 1045s mentre il TCE di 1441s.

5.3.4 Analisi Cloro

	P5		P1		PM1	
	d 37Cl/35Cl	Stdev	d 37Cl/35Cl	Stdev	d 37Cl/35Cl	Stdev
cis-DCE	5,36	0,05	7,03	0,01	7,34	0,02
TCE	1,69	0,54	4,41	0,12	5,2	0,4
PCE	-42,22	1,66	6,77	1,42	1,39	0,5

	CMT 3-1		CMT 3-5		PZA	
	d 37Cl/35Cl	Stdev	d 37Cl/35Cl	Stdev	d 37Cl/35Cl	Stdev
cis-DCE	6,41	0	5,18	0	2,23	0,02
TCE	3,95	0,82	4,56	0,12	1,97	0,02
PCE	-4,88	0,44	-9,48	0,37	-1,41	0,1

Figura 99. Risultati analisi isotopiche Cloro.

5.3.5 Confronto grafico dei dati

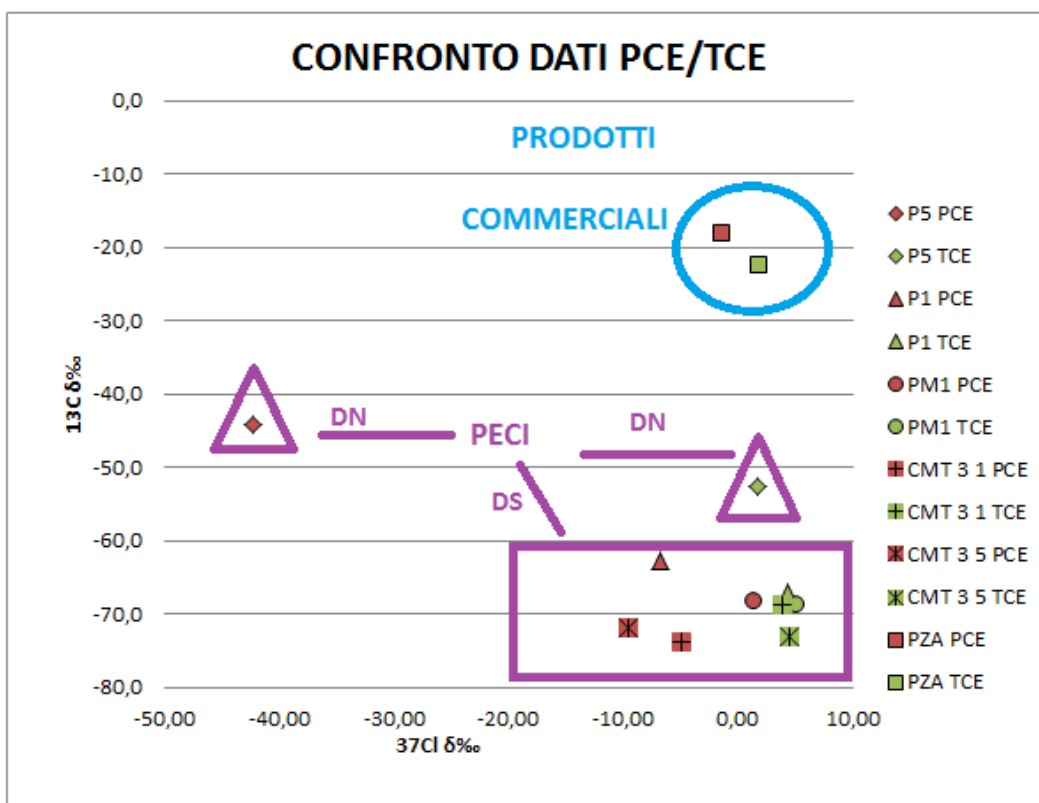


Figura 100. Composizioni isotopiche di $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{37}\text{Cl}$ per i composti PCE e TCE provenienti dai 6 punti di campionamento.

I risultati delle analisi del Cloro mostrano alte deviazioni standard di PCE e TCE e al fine di evidenziare tali variazioni si è scelto di utilizzare delle barre di errore. Esse rappresentano graficamente l'intervallo di errore potenziale relativo a ogni punto dati consentendo di individuare a colpo d'occhio le deviazioni standard (fig. 101).

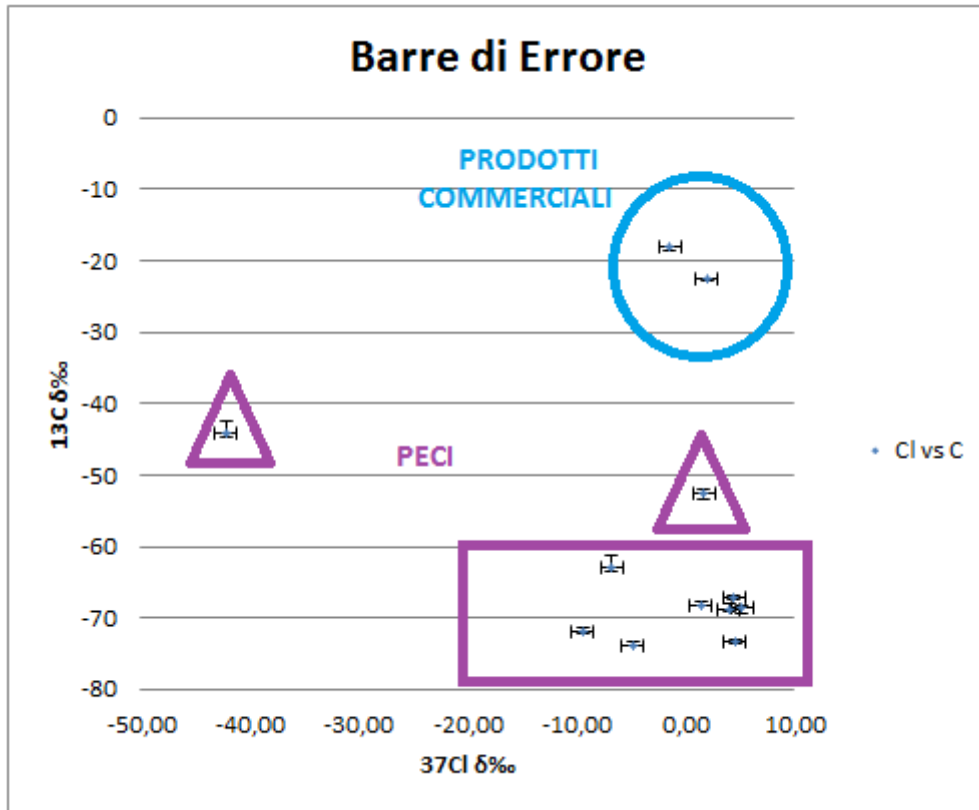


Figura 101. Barre di errore rappresentanti le deviazioni standard di Carbonio e Cloro per PCE e TCE.

Il grafico in fig. 101 evidenzia come, per la maggior parte dei campioni, le deviazioni standard del Cloro (barre orizzontali) risultino molto più ampie rispetto a quelle del Carbonio (barre verticali). Tale variabilità pone dei limiti di interpretazione di conseguenza si è scelto di realizzare un grafico simile a quello in fig. 100 ma per il solo cis-DCE poiché esso presenta deviazioni standard basse o addirittura nulle (fig. 102).

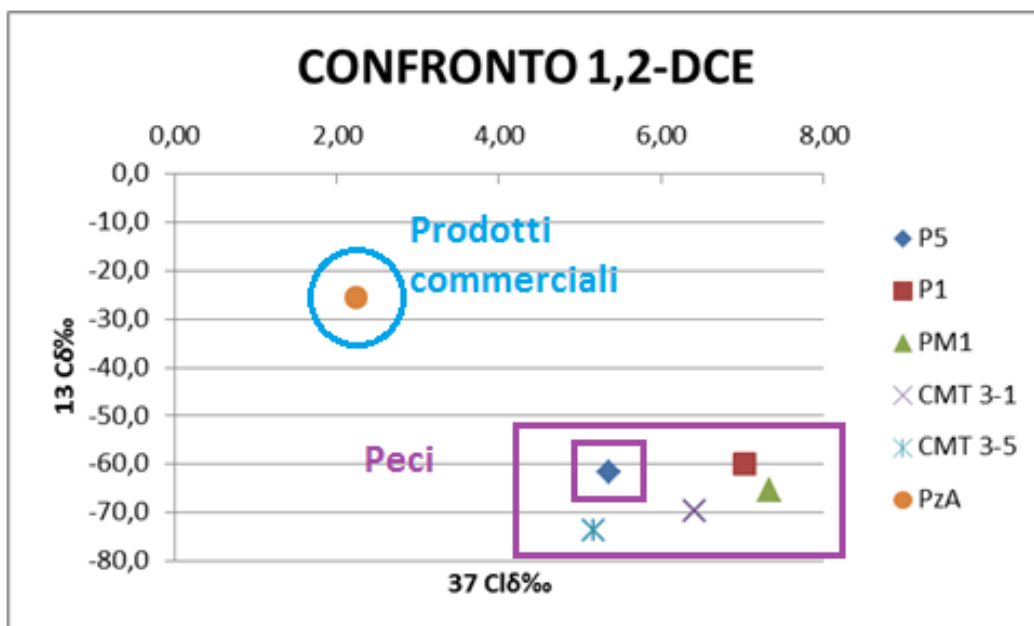


Figura 102. Composizioni isotopiche di $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{37}\text{Cl}$ per cis-DCE proveniente dai 6 punti di campionamento.

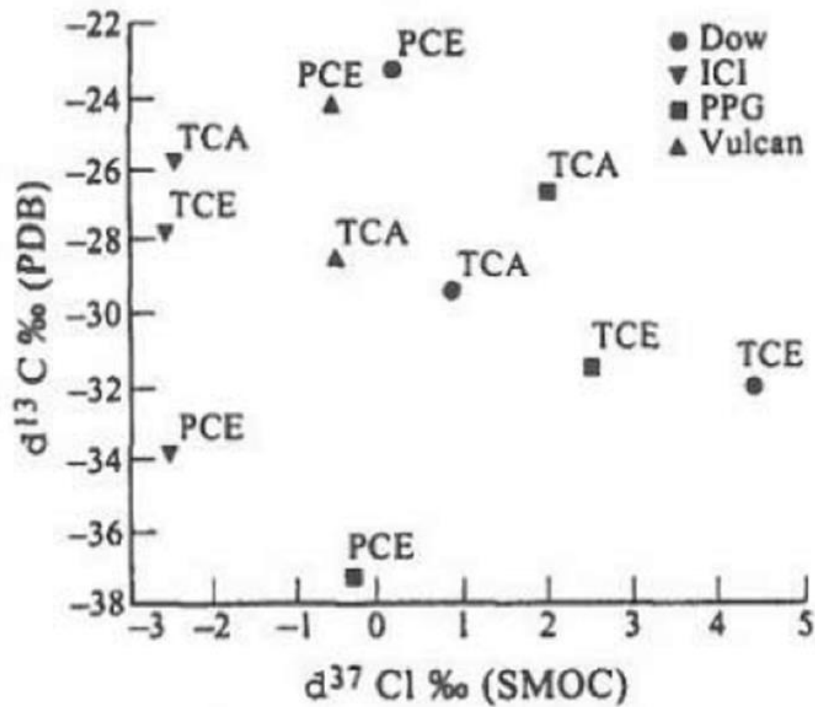


Figura 103. Composizioni isotopiche di $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{37}\text{Cl}$ per i composti PCE, TCE e TCA provenienti da 4 quattro diversi marchi di produzione (Warmerdam et al., 1995).

I grafici ottenuti plottando i risultati relativi alle analisi isotopiche di Carbonio e Cloro (fig. 100 -102) mostrano l'evidenza di 2 famiglie distinte:

- la prima caratterizzata da firme isotopiche più impoverite ascrivibili quindi ad una produzione che faceva uso di materie impoverite in Carbonio e Cloro;
- l'altra invece molto più arricchita, sia in Carbonio che in Cloro.

I grafici realizzati sono :

- uno con firme di Carbonio e Cloro relativo a PCE e TCE (fig.100)
- uno con le stesse firme (Carbonio e Cloro) relativo al cis-DCE (fig.102).

Non sono stati inseriti i dati relativi all' Idrogeno poiché gli unici disponibili erano per il TCE nel transetto 5 del piezometro multilivello CMT3.

Si è scelto di realizzare anche un grafico relativo al cis-DCE poiché, come già detto in precedenza, esso risulta il composto più stabile; basti pensare che le analisi dell'Idrogeno hanno prodotti risultati solo per il composto in questione e che esso mostra le deviazioni standard più basse di tutte. Il grafico (fig. 102) mostra ancor meglio rispetto a quello realizzato per PCE e TCE (fig. 100) l'esistenza di due famiglie ben distinte (Peci e Prodotti commerciali). Non sono stati inseriti i dati relativi all'Idrogeno poiché non disponibili per tutti i campioni esaminati.

Inoltre è stato inserito un grafico con in cui sono riportate le composizioni isotopiche di solventi clorurati provenienti da diverse produzioni manifatturiere (fig. 103); esso mostra un'ampia variabilità del valore $\delta^{37}\text{Cl}$ per il TCE e del valore $\delta^{13}\text{C}$ per il PCE.

5.3.6 Discussione dati analisi isotopiche

5.3.6.1 Carbonio

Il segnale isotopico del Carbonio, relativo al PCE, in tutti i punti di campionamento del sito Caretti risulta sensibilmente impoverito, con valori variabili tra -73,8 ‰ e -44,1 ‰ ; soltanto nel piezometro di Via Veneziani il valore è molto più arricchito e risulta essere -18,2 ‰. Tali dati per il sito Caretti non concordano con i valori disponibili in letteratura per il PCE prodotto industrialmente, a differenza del valore disponibile per il PzA che rientra nel range ($-37\text{‰} < \delta^{13}\text{C} < -23 \text{‰}$) (van Warmerdam et al. 1995; Hunkeler and Aravena 2000; Sherwood Lollar et al. 2001; Shouakar-Stash et al. 2003).

Analogamente, la composizione isotopica $\delta^{13}\text{C}$ del TCE in tutti i pozzi e piezometri del sito Caretti è sensibilmente impoverita con valori tra -52,6 ‰ e -73,2 ‰ a differenza di quella del PzA che risulta essere di -22,6‰ .

Considerando i soli dati relativi al Carbonio possiamo subito effettuare una differenziazione in 2 famiglie:

- la prima caratterizzata da una composizione isotopica nell'intervallo compreso tra $\delta^{13}\text{C}$ -23,3 e -37,2 ‰ ossia lo stesso in cui rientrano le sostanze chimiche commerciali di recente produzione (van Warmerdam et al.,1995) e può essere connessa a *plume* formati dopo lo sversamento di alti composti clorurati come PCE e TCE o 1,2-DCA.
- La seconda famiglia comprende gli eteni clorurati con composizioni isotopiche maggiormente impoverite suggerendo l'utilizzo di metano impoverito in ^{13}C per la produzione.

Inoltre, secondo Filippini et al., le firme isotopiche del Carbonio possono essere connesse a facies differenti:

- In caso di facies di palude i composti genitori mostrano una firma compresa nel *range* $-56 \text{‰} < \delta^{13}\text{C} < -50 \text{‰}$ e i prodotti della degradazione $-76 \text{‰} < \delta^{13}\text{C} < -61 \text{‰}$.
- Nel caso di altre facies i composti originari mostrano una firma compresa tra -75 ‰ e -68 ‰ e assenza o concentrazioni veramente basse dei composti originati per degradazione.

Il fatto che in tutti i pozzi e piezometri siano stati rinvenuti composti prodotti dalla degradazione ci riconduce alla presenza di facies di palude, anche perché, le loro firme rientrano nel *range* precedentemente indicato. Per quanto riguarda la firma dei composti genitori, in alcuni casi, questa risulta più impoverita se confrontata con quelle sopra indicate, questo come risultato dell'effetto della degradazione che viene incentivata dalla presenza di materia organica.

5.3.5.2 Cloro

I rapporti isotopici del Cloro relativi al PCE mostrano un *range* molto ampio, da -42,22‰ per il pozzo P5 a +1,39‰ per il piezometro PM1. Per quanto riguarda il TCE e il cis-DCE i rapporti si presentano tutti positivi e compresi tra 1,69 ‰ e 5,20‰ per il TCE e tra 2,23‰ e 7,34‰ per il cis-DCE. I valori di Cloro relativi al cis-DCE presentano un maggiore arricchimento se confrontati con quelli del TCE e ciò, come suggerito da Lojkasek-Lima et al. (2012), può essere imputabile a processi biodegradativi. Analisi isotopiche sulla composizione isotopica $\delta^{37}\text{Cl}$, hanno, infatti, evidenziato come durante la biodegradazione riduttiva dei Cloroetileni anche gli isotopi del Cloro (^{35}Cl e ^{37}Cl) siano soggetti a frazionamento, tale da determinare un arricchimento del valore di $\delta^{37}\text{Cl}$ nel reagente primario, con fattori di arricchimento ϵ sensibilmente inferiori rispetto a quanto osservato per il Carbonio $\delta^{13}\text{C}$. Un'ulteriore evidenza attraverso cui individuare i processi di degradazione è la correlazione delle composizioni isotopiche di più elementi presenti all'interno della stessa molecola (fig. 100-102). Tale correlazione si rivela un ottimo strumento anche per discriminare sorgenti differenti.

5.3.5.3 Idrogeno

Le analisi dell'Idrogeno non hanno prodotto risultati per il pozzo P5 e per il piezometro PzA, per i restanti pozzi e piezometri la quantità dei dati non è sufficiente poiché, fatta eccezione per il cis-DCE, i dati relativi al VC sono disponibili solo per il pozzo P1 e per il livello 1 del CMT3 mentre quelli del TCE sono disponibili solo per il livello 5 del multilivello CMT3. I risultati sono compresi tra -131,5‰ e -147,1‰ per il VC, tra -118,8‰ e -184,7‰ per il cis-DCE e infine l'unico valore relativo al TCE è di -196,6‰. I dati disponibili, anche se pochi, mostrano rapporti marcatamente negativi.

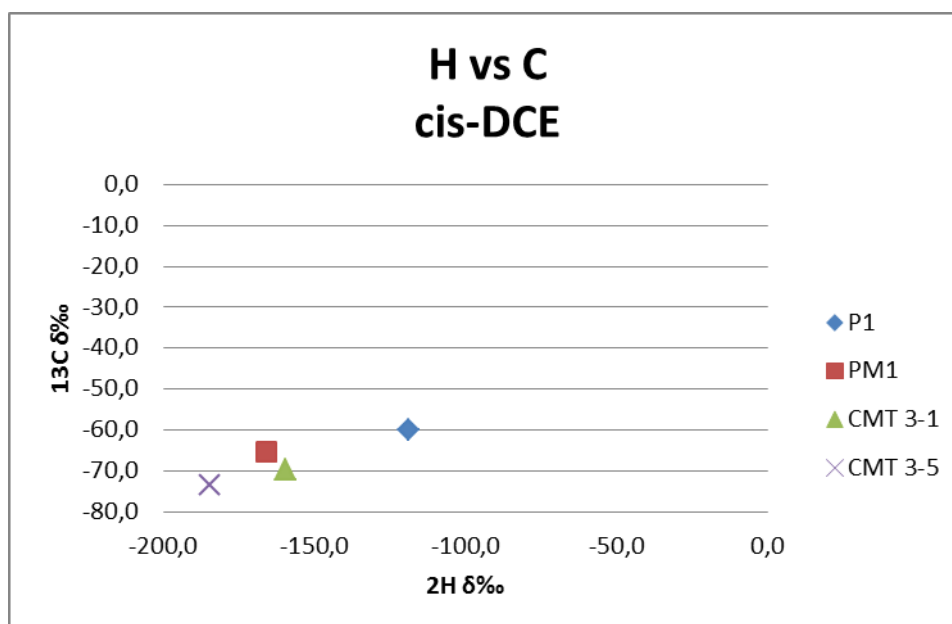


Figura 104. Composizioni isotopiche di $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^2\text{H}$ per cis-DCE proveniente dai 4 punti di campionamento per cui erano disponibili i risultati delle analisi.

Il grafico in fig. 104 mostra una relazione lineare tra i valori di $\delta^{13}\text{C}$ e quelli di $\delta^2\text{H}$: ad un maggiore impoverimento in Idrogeno corrisponde un maggiore impoverimento in Carbonio. Il $\delta^2\text{H}$ risulta più arricchito in relazione alla sostituzione H-Cl ciò potrebbe

indurre a pensare che sono in atto processi di degradazione come mostrato dalle firme di Carbonio e Cloro ma che comunque tali processi avvengano molto lentamente. Oppure, più semplicemente, rapporti isotopici così impoveriti sono imputabili all' incorporazione da parte della falda di atomi di H.

Le analisi dell'Idrogeno non hanno prodotto risultati molto soddisfacenti così, al fine di ottenere maggiori informazioni sui pochi dati disponibili, si è deciso di effettuare un confronto con quelli di un sito nella città di Orlando (Florida) (fig. 105).

Le firme di Carbonio e Cloro relative a PCE e TCE sono state inserite all'interno del grafico presente in fig. 100 (fig. 105) .

Sono stati realizzati, inoltre, altri 3 grafici:

- Uno con i valori di Carbonio e Cloro relativi al PCE (fig. 106);
- Uno con i valori di Carbonio e Cloro relativi al TCE (fig. 107);
- Uno con i valori di Carbonio e Idrogeno relativi al TCE (fig.109).

Tutti i grafici realizzati (da fig. 105 a fig. 109) suggeriscono che i campioni prelevati nella città di Orlando siano caratterizzati da una storia simile a quella di via Veneziani: essi si collocano al di sotto dei dati di via Veneziani, risultando quindi arricchiti in Carbonio e Cloro. Sono stati confrontati anche i pochi dati disponibili per l'Idrogeno (fig. 109) i quali hanno confermato che l'unica firma disponibile per il TCE (sito Caretti) è completamente diversa da quelle che caratterizzano il sito Americano.

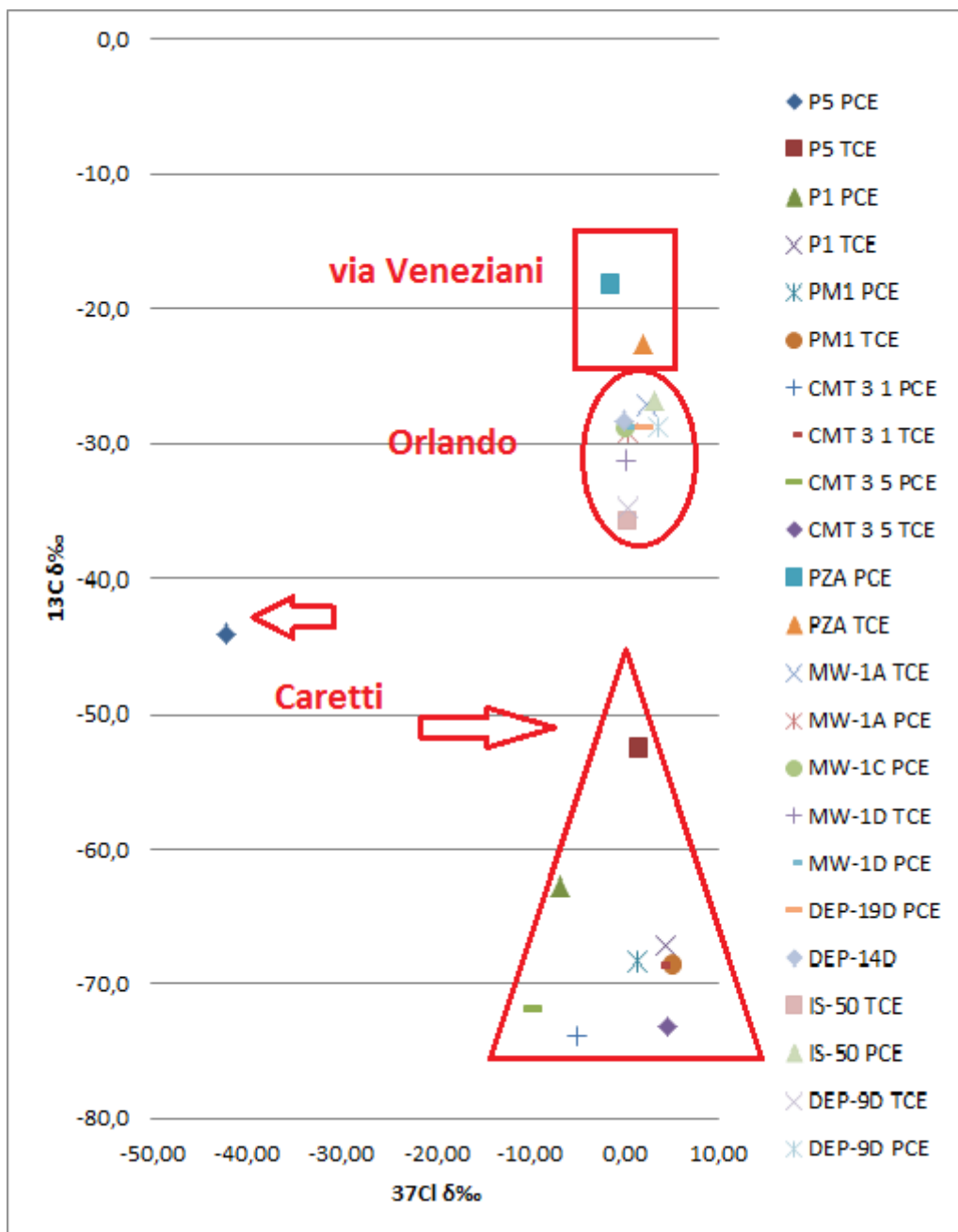


Figura 105. Composizioni isotopiche di $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{37}\text{Cl}$ per i composti PCE e TCE provenienti dai siti di Ferrara e di Orlando.

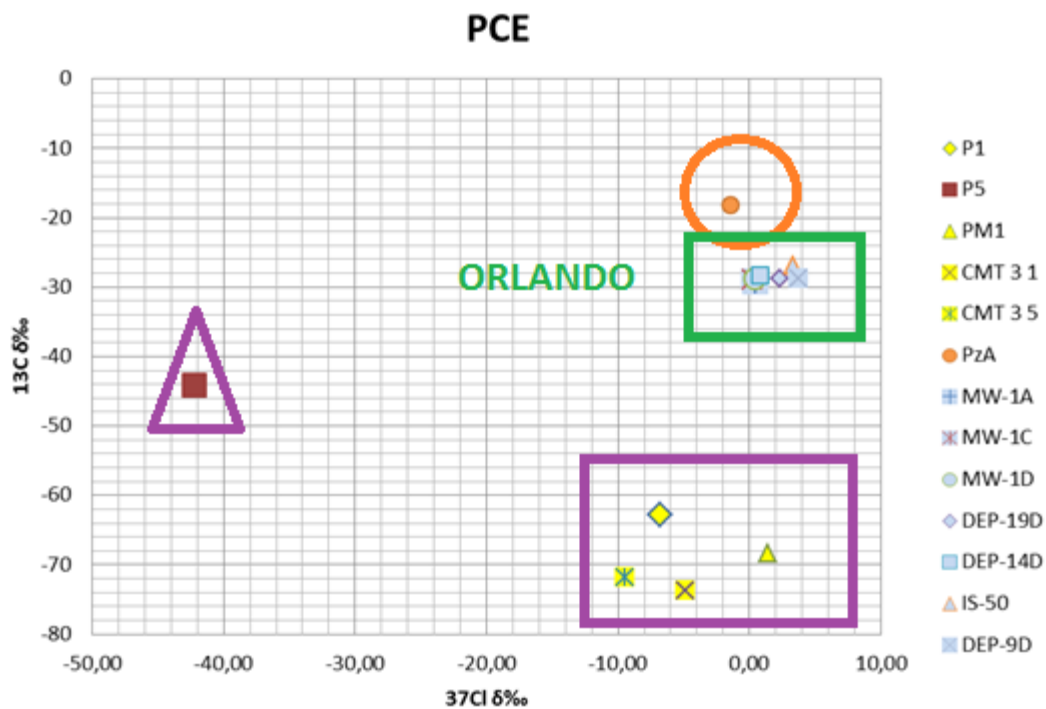


Figura 106. Confronto dati PCE per i siti di Ferrara e Orlando.

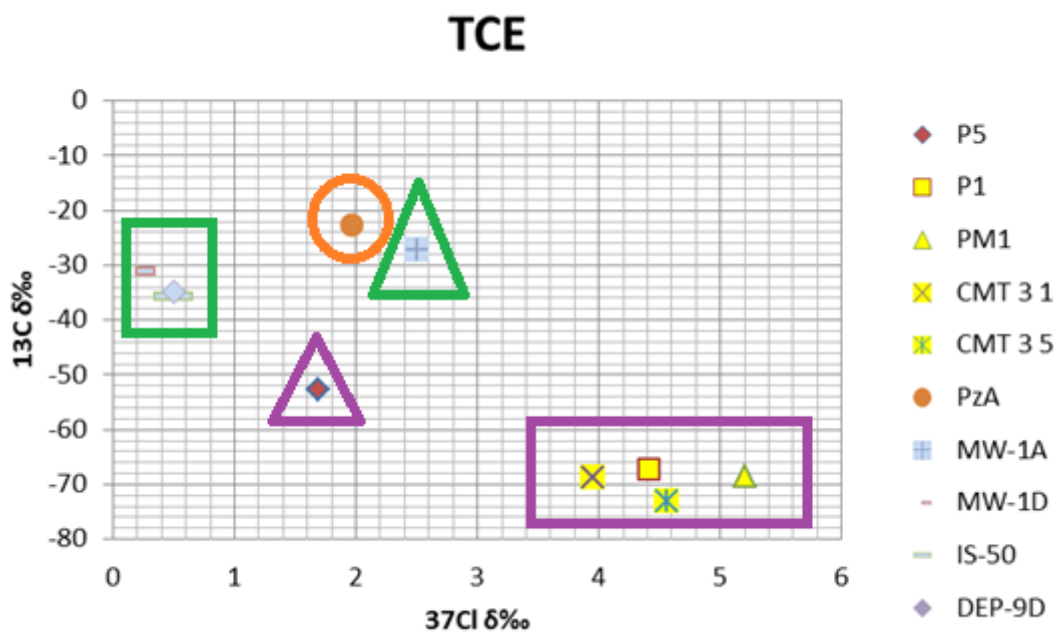


Figura 107. Confronto dati TCE per i siti di Ferrara e Orlando.

3D-CSIA Isotopic Signatures for Chlorinated Hydrocar						
Sample IDs	$\delta^{13}\text{C}$ (VPDB)			$\delta^{37}\text{Cl}$ (SMOC)		$\delta^2\text{H}$ (VSMOW)
	cDCE (‰)	TCE (‰)	PCE (‰)	TCE (‰)	PCE (‰)	TCE (‰)
MW-1A	-29.9	-27.2	-29.2	2.5	0.5	+429
MW-1C	ND	ND	-28.9	ND	0.2	ND
MW-1D	-29.7	-31.2	-28.8	0.2	0.4	-78
DEP-19D	ND	ND	-28.8	ND	2.3	ND
DEP-14D	ND	ND	-28.3	ND	0.8	ND
IS-50	ND	-35.8	-26.9	0.5	3.3	+128
DEP-9D	ND	-34.8	-28.8	0.5	3.7	+161

Figura 108. Tabella relativi ai dati di Orlando.

I campioni prelevati nella città di Orlando mostrano firme dell'Idrogeno abbastanza arricchite, fatta eccezione per il campione MW-1D per il quale il rapporto isotopico è di -78‰. L'unica firma ottenuta dalle nostre analisi per il TCE (campione CMT 3-5) è molto impoverita e insieme ad essa anche quelle disponibili per il cis-DCE. Le analisi dell'Idrogeno non hanno prodotto risultati per il piezometro di via Veneziani e quindi non è possibile effettuare un confronto diretto ma poiché le firme di Carbonio e Cloro del sito di Orlando sono circa le stesse ci si aspetterebbero anche firme simili di Idrogeno. Possiamo quindi utilizzare anche i pochi dati relativi all'Idrogeno per affermare in maniera univoca che firme così impoverite non possono essere associabili a sorgenti tipo quella di via Veneziani e che quindi, anche in questo caso, siamo in presenza di due sorgenti distinte.

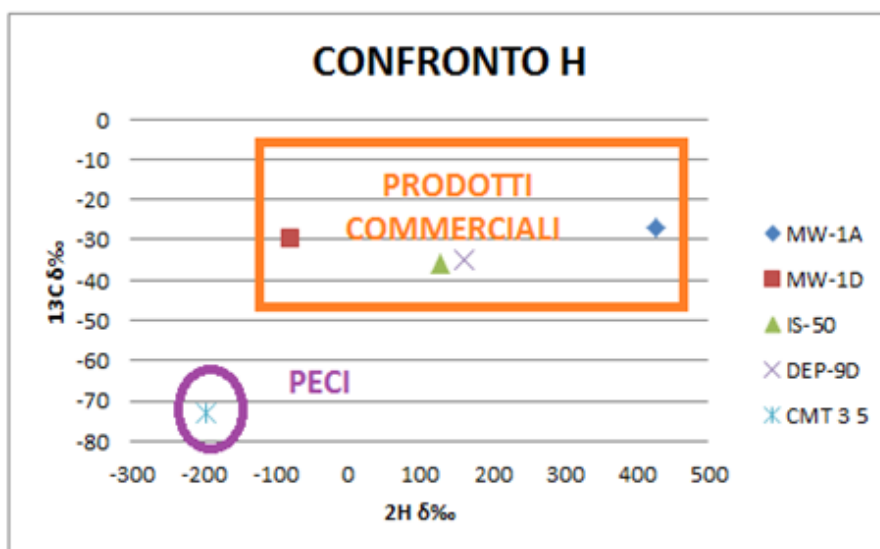


Figura 109. Confronto valori $\delta^2\text{H}$ per i siti di Ferrara e Orlando.

6. CONCLUSIONI

Il presente lavoro di tesi ha mostrato le potenzialità di un *fingerprinting* isotopico integrato per differenziare sorgenti di contaminazione di solventi clorurati in acque sotterranee. Il valore dello studio è l'impiego degli isotopi del Cloro e dell'Idrogeno in aggiunta al Carbonio, comunemente impiegato in tale approccio di ricerca.

La determinazione dei rapporti isotopici $\delta^{13}\text{C}$ (Carbonio), $\delta^{37}\text{Cl}$ (Cloro) e $\delta^2\text{H}$ (Idrogeno) di un contaminante disciolto in falda rappresenta infatti uno strumento efficace nell'individuazione delle sorgenti di contaminazione e quindi risulta essere di rilevante importanza al fine di risalire ai responsabili della contaminazione delle acque sotterranee e del suolo.

Sono stati confrontati 2 siti: un sito di discariche non controllate con smaltimento abusivo di Peci clorate, rifiuti prodotti della sintesi di clorometani (sito Caretti); un sito di una ex-galvanotecnica con contaminazione da prodotti commerciali (sito via Veneziani).

Ambedue i siti sono nella città di Ferrara. In ambedue i siti, i contaminanti indice sono Tetracloroetilene (PCE) e Tricloroetilene (TCE).

Sono state condotte 2 campagne di campionamento nel mese di Ottobre 2016 che hanno permesso di raccogliere 6 campioni i quali sono stati sottoposti ad analisi dei contaminanti, presso il laboratorio "Chelab" (TV), prima ed isotopiche, presso il centro "Helmholtz Centre for Environmental Research" (Germania), dopo.

Mentre nel sito di via Veneziani non si assiste ad un processo degradativo, nel sito di Caretti i dati raccolti in situ hanno evidenziato la presenza di condizioni fortemente riducenti e leggermente anossiche favorevoli all'innescio di processi di dechlorinazione riduttiva; ciò è stato confermato dalle analisi delle concentrazioni dei contaminanti che hanno mostrato come composti originati da processi di questo tipo (1,2-Dicloroetilene, Cloruro di vinile) avessero concentrazioni maggiori rispetto a quelle dei composti originari. La composizione isotopica dei prodotti, comunque, rimane affine a quella dei capostipiti, non inficiando il valore dell'analisi.

Le analisi isotopiche hanno ben evidenziato la differenza tra i campioni prelevati nel sito Caretti e quelli prelevati in via Veneziani.

I 2 siti sono riconducibili a storie differenti:

- l'inquinamento di via Caretti è legato alla presenza di discariche i cui rifiuti hanno indotto la percolazione di masse liquide di DNAPL attraverso gli acquitardi o direttamente nell'acquifero superficiale,
- quello di via Veneziani è invece connesso allo sversamento di solventi di recente produzione in ambito industriale.

In particolare le firme di Carbonio e Cloro hanno permesso di identificare 2 famiglie:

- una avente firma più impoverita e connessa quindi all'utilizzo di materie prime impoverite in C e in Cl (metano, cloruro di sodio), utilizzate per la produzione dei clorometani e realizzata attraverso processi di distillazione;
- l'altra avente firma più arricchita, per il Carbonio, legata quindi a prodotti derivati dal carbone utilizzato per la sintesi di prodotti "commerciali".

L'analisi dell'Idrogeno ha prodotto risultati solo per 4 campioni su 6 e solo in riferimento al cis-DCE e in maniera minore al TCE e VC. Al fine di utilizzare i pochi dati disponibili si è

deciso di prendere in considerazione i dati di $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{37}\text{Cl}$ disponibili per un sito nella città di Orlando (Florida) e confrontarli con quelli ottenuti dalle nostre analisi.

Il confronto ha confermato quanto detto fino ad ora ossia la presenza di 2 famiglie e due sorgenti ed ha inoltre evidenziato come il sito di Orlando fosse riconducibile ad una sorgente simile a quella di via Veneziani. I dati di $\delta^2\text{H}$ disponibili per la cittadina Americana mostrano valori molto arricchiti mentre i nostri, al contrario, sono impoveriti e ciò permette di affermare che anche in questo caso è possibile effettuare una differenziazione di sorgenti tra prodotti commerciali e residui di peci.

I dati raccolti in situ e le analisi dei contaminanti, inoltre, hanno permesso di ipotizzare la presenza di 2 sorgenti:

- una connessa alle discariche;
- quella di via Veneziani

Si è cercato di analizzare direttamente un campione di peci clorurate fornito dal gestore di una discarica a Porto Torres (SS) ma non è stato possibile sottoporlo ad analisi tramite GC-IRMS poiché quella tramite GC-MS ha messo in luce le bassissime concentrazioni di PCE e TCE.

In conclusione l'utilizzo delle indagini isotopiche risulta particolarmente efficace in aree industriali o urbane caratterizzate da sorgenti multiple di medesimi contaminanti nelle acque sotterranee, soprattutto per composti quali solventi clorurati (EPA, 2008).

L'utilizzo combinato della composizione isotopica del Cloro ($\delta^{37}\text{Cl}$) abbinata a quella del Carbonio ($\delta^{13}\text{C}$) ("*dual isotope approach*") ed integrata con l'idrogeno ha permesso di arrivare alle seguenti conclusioni:

- I residui di Peci clorurate (PCE, TCE), assieme ai loro prodotti di degradazione cis-1,2DCE e VC, hanno una firma isotopica molto impoverita in Carbonio e ben differenziata dalla firma di PCE e TCE da prodotto commerciale (come già evidenziato da Nijenhuis et al., 2013);
- Nelle discariche vi sono processi biodegradativi intensi che, in alcuni casi, fanno "appesantire" la firma isotopica in Carbonio dei prodotti primari (caso della discarica Nord di Caretti) anche se tale anomalia, da confermare, non inficia l'appartenenza alle peci clorurate;
- Il Cloro del TCE appare differenziato fra TCE da pece e TCE da solvente; tale differenziazione non si nota per il PCE;
- L'Idrogeno associato alle Peci sembra ben differenziato rispetto all'Idrogeno associato ai solventi.
- I risultati relativi a Cloro ed Idrogeno andranno confermati su altri siti.

La tesi fornisce un contributo all'identificazione di sorgenti di contaminazione multiple in aree urbane ed aumenta l'opportunità di usare la CSIA per il *source apportionment* in molti siti italiani con la possibilità di identificare i responsabili della contaminazione.

7. BIBLIOGRAFIA

AGIP MINERARIA, 1959. Campi gassiferi padani. Atti Convegno Giacimenti Gassiferi dell'Europa Occidentale. Acc. Naz. Lincei, 2, pp. 45-497.

Amorosi A., Bruno L., Rossi V., Severi P., Hajdas I., 2014. Paleosol architecture of a late Quaternary basin–margin sequence and its implications for high-resolution, non-marine sequence stratigraphy. *Global and Planetary Change*, 112(0): 12-25.

Amorosi A. & Colalongo M.L., 2005. The linkage between alluvial and coeval nearshore marine succession: evidence from the Late Quaternary record of the Po River Plain, Italy. In: M. Blum and S. Marriott (Eds.) *Fluvial Sedimentology*, IAS Special Publication.

Amorosi A., Colalongo M.L., Pasini G., Preti D., 1999. Sedimentary response to Late Quaternary sea-level changes in the Romagna coastal plain (Northern Italy), *Sedimentology*, 46, pp. 99- 121.

Amorosi A., Colalongo M.L., Fusco F., Pasini G., Fiorini F., 1999a. Glacio-eustatic control of continental-shallow marine cyclicity from Late Quaternary deposits of the southeastern Po Plain (Northern Italy), *Quaternary Research*, 52, pp. 1-13.

Amorosi A., Colalongo M.L., Fiorini F., Fusco F., Pasini G., Vaiani S.C., Sarti G., 2004. Palaeogeographic and palaeo-climatic evolution of the Po Plain from 150-ky core records. *Global and Planetary Change*.

Amorosi A., Farina M., Severi P., Preti D., Caporale L., Di Dio G., 1996. Genetically related alluvial deposits across active fault zones: an example of alluvial fan-terrace correlation from the upper Quaternary of the southern Po Basin, Italy, *Sedimentary Geology*, 102, pp. 275-295.

Amorosi A., Marchi N., 1999b. High-resolution sequence stratigraphy from piezocone tests: an example from the late Quaternary deposits of the southeastern Po plain. *Sediment. Geol.* 128 (1-2), pp. 67–81.

Amorosi, A., Pavesi, M., 2010. Aquifer stratigraphy from the middle-late Pleistocene succession of the Po Basin. *Mem. Descr. Carta Geol. d'It.* XC: 7-20.

AQUATER (GEOTENECO), 1976. Elaborazione dei dati geofisici relativi alla Dorsale Ferrarese. Rapporto inedito per ENEL.

AQUATER (GEOTENECO), 1977. Elaborazione dei dati geofisici relativi alla struttura di Trino Vercellese. Rapporto inedito per ENEL.

AQUATER (GEOTENECO), 1978. Interpretazione dei dati geofisici delle strutture plioceniche e Quaternarie della Pianura Padana e Veneta. Rapporto inedito per ENEL.

AQUATER, 1980. Studio del nannoplancton calcareo per la datazione della scomparsa di *Hyalinea baltica* nella Pianura Padana E Veneta. Rapporto inedito per ENEL.

AQUATER-ENEL, 1981. Elementi di neotettonica del territorio italiano. Volume speciale, Roma 1981.

Argand E. , 1924. La tectonique de l'Asie. *Comptes Rendus Congrès Géologique International*, XIII Belgique 1922, 1, pp. 171–372.

- Astori A., Castaldini D., Burrato P., Valensise G., 2002. Where the Alps meet the Apennines, active tectonics and seismicity of central Po Plain; Progetto SAFE, semestral meeting, Mantova, 20-23 September, 2002.
- Bender F., 1985. *Angewandte Geowissenschaften*, Vol. 11, Ferdinand Enke Verlag, pp. 492-548.
- Boccaletti M., Bonini M., Corti G., Gasperini P., Martelli L., Piccardi L., Tanini C., Vannucci G., 2004 – Carta Sismotettonica della Regione Emilia-Romagna in scala 1:250.000. Regione Emilia-Romagna-Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli – C.N.R.-I.G.G., sezione di Firenze. S.EL.CA., Firenze.
- Bondesan M., 2003. Quadro conoscitivo, Comune di Ferrara. Altimetria tav. 1/02.14.
- Bradley P.M., 2000. Microbial degradation of chloroethenes in groundwater systems. *Hydrogeology Journal*, 8, pp. 104-111.
- Castiglioni G.B. & Pellegrini G.B. (Eds.), 2001- Illustrative notes of the geomorphological map of the Po Plain, *Suppl. Geogr. Fis. Dinam. Quat.*, IV, 2001.
- Castiglioni G.B., Ajassa R., Baroni C., Biancotti A., Bondesan M., Brancucci G., Castaldini D., Cavallin A., Cortemiglia F., Cremaschi M., Da Rold O., Elmi C., Fasani D., Favero V., Gasperi G., Giorgi G., Marchetti G., Marchetti M., Meneghel M., Motta M., Nesci O., Orombelli G., Paronuzzi P., Pellegrini G.B., Pellegrini L., Tellini C., Toniello V., Turrini M.C., Zecchi R. e Zorzin R., 1997a. Carta altimetrica e dei movimenti verticali del suolo della Pianura Padana a scala 1:250.000. Selca, Firenze.
- Castiglioni G.B., Ajassa R., Baroni C., Biancotti A., Bondesan A., Bondesan M., Brancucci G., Castaldini D., Castellaccio E., Cavallin A., Cortemiglia F., Cortemiglia G.C., Cremaschi M., Da Rold O., Elmi C., Favero V., Ferri R., Gandini F., Gasperi G., Giorgi G., Marchetti G., Marchetti M., Marocco R., Meneghel M., Motta M., Nesci O., Orombelli G., Paronuzzi P., Pellegrini G.B., Pellegrini L., Rigoni A., Sommaruga M., Sorbini L., Tellini C., Turrini M.C., Vaia F., Vercesi P.L., Zecchi R. e Zorzin R., 1997b. Carta geomorfologia della Pianura Padana a scala 1:250.000. SELCA, Firenze.
- Channel J.E.T., D'Argenio B., Horvath F., 1979. Adria, the African promontory, in *Mesozoic Mediterranean paleogeography: Earth Sciences Reviews*, v.15, pp. 213-292.
- Comune di Ferrara- Servizio Ambiente, 2015. Relazione sul Sistema di estrazione del percolato nelle aree ex discariche del Quadrante Est. Periodo: febbraio- luglio 2015.
- De Bruin W.P., Kotterman J.J., Posthumus M.A., Schraa G. e Zehnder A.J.B., 1992. Complete biological transformation of tetrachloroethene to ethane". *Appl. Environ. Microbiol.* Vol. 58(6), pp. 1996-2000.
- Dercourt J., Zonenshain L.P., Ricou L.E., Vrielynck B., 1986. Geological evolution of the Tethys belt from the Atlantic to the Pamirs since the Lias. *Tectonophysics*, 123, pp. 241-315.
- Doherty R. E., 2000. A History of the Production and Use of Carbon tetrachloride, Tetrachloroethylene, Trichloroethylene and 1,1,1-Trichloroethane in the United States: Part 1 – Historical Background; Carbon Tetrachloride and Tetrachloroethylene. *Journal of Environmental Forensics*, 1, pp. 69-81.

- Einarson M.D. & Cherry J.A., 2002 - A New Multilevel Ground Water Monitoring System Using Multichannel Tubing. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 22, pp. 52–65. Novembre 2002.
- Eni, 2010. *Enciclopedia degli Idrocarburi, Volume I - Esplorazione, Produzione e Trasporto*, pp. 233-234.
- EPA – United States Environmental Protection Agency, 1984. Locating and estimating air emissions from source of chloroform.
- EPA – United States Environmental Protection Agency, 2008. *A Guide for Assessing Biodegradation and Source Identification of Organic Ground Water Contaminants using Compound Specific Isotope Analysis (CSIA)*.
- Filippini M., Amorosi A., Campo B., Herrero-Martin S., Nijenhuis I., Parker L. B., Gargini A., 2016. Origin of VC-only plumes from naturally enhanced dechlorination in a peat-rich hydrogeologic setting. *Journal of Contaminant Hydrology* 192 (2016), pp. 129-139.
- Ganzerla D., 2016. *Studio sulla distribuzione dell'inquinamento da idrocarburi clorurati nelle falde della Provincia di Ferrara. Tesi di laurea.*
- Gargini A., Pasini M., Picone P., Stefani M., Dall'olio L., 2010. Acquiferi contaminati da cloruro di vinile sotto un asilo nido: strategie di investigazione e rischio sanitario. *EngHydroEnv Geology* 2010, 13, pp. 15-31 - doi: 10.1474/EHEGeology.2010-13.0-2.0278
- Gargini A., Pasini M., Picone P., Rijnaarts H., Van Gaans P., 2011. Chlorinated hydrocarbons plumes in a residential area. site investigation to assess indoor vapor intrusion and human health risks. *Vapor Emission to Outdoor Air and Enclosed Spaces*. Nova Science Publishers, Inc. 2010.
- Giusti R., 2013. *Caratterizzazione multilivello di un sistema multifalda contaminato da alifatici clorurati. Tesi di Laurea.*
- Hunkeler D. e Aravena R., 2000. Determination of Compound-Specific Carbon Isotope Ratios of Chlorinated Methanes, Ethanes, and Ethenes in Aqueous Samples. *Environ. Sci. Technol.*, 34, pp. 2839-2844.
- Komatsu T., Momonoi K., Matsuo T. e Hanaki K., 1994. "Biotransformation of cis-1,2-dichloroethylene to ethylene and ethane under anaerobic conditions". *Water Sci. Technol.*, Vol.30, pp. 75-84.
- Lojkasek-Lima P., R. Aravena B.L. Parker Cherry J. A., 2012. Fingerprinting TCE in a Bedrock aquifer using compound-specific isotope analysis. *Ground Water* 50, n 5, pp. 754–764.
- Mariotti A. , Germon J. C. , Hubert P. , Kaiser P. , Letolle R. , Tardieux A. , Tardieux P., 1981. Experimental determination of nitrogen kinetic isotope fractionation: Some principles; illustration for the denitrification and nitrification processes. *Plant and Soil*, 60(3).
- Molinari F.C., Boldrini G., Severi P., Dugoni G., Rapti Caputo D. e Martinelli G., 2007. *Risorse idriche sotterranee della Provincia di Ferrara. Parte Prima, Ferrara*, pp.1-60.
- Morrison R. D., 2009. Use of Environmental Forensics In Drycleaning Investigations. *State Coalition for Remediation of Drycleaners, 2009 Annual Meeting (San Antonio, Texas)*.

Nijenhuis I., Renpenning J., Kümmel S., Richnow H. H., Gehre M., 2016. Recent advances in multi-element compound-specific stable isotope analysis of organohalides: Achievements, challenges and prospects for assessing environmental sources and transformation. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* 11 (2016), pp 1–8.

Nijenhuis I., Schmidt M., Pellegatti E., Paramatti E., Richnow H.H., Gargini A., 2013. A stable isotope approach for source apportionment of chlorinated ethene plumes at a complex multicontamination events urban site. *Journal of Contaminant Hydrology*, 153(0): 92-105.

Numata M., Nakamura N., Koshikawa H., Terashima Y., 2002. Chlorine Isotope Fractionation during Reductive Dechlorination of Chlorinated Ethenes by Anaerobic Bacteria. *Environ. Sci. Technol.*, 36, pp. 4389-4394.

Parson F, Wood P.R., DeMarco J., 1984. Transformations of tetrachloroethylene and trichloroethylene in microcosms and groundwater. *JAWWA*. 76: 56–59.

Pasini M., Gargini A., Aravena R., Hunkeler D., 2008. Use of hydrogeological and geochemical methods to investigate the origin and fate of vinyl chloride in groundwater in an urban environment, Ferrara, Italy. In: Tefry M.G. ed.; *Groundwater Quality: Securing Groundwater Quality in Urban and Industrial Environments*, IAHS Publication 324, ISSN 0144-7815, pp.102-109.

Pavesi M., 2008. Architettura stratigrafica dei depositi medio e tardoquaternari del bacino padano, finalizzata alla caratterizzazione geometrica degli acquiferi. Tesi di dottorato.

Pieri M. & Groppi G., 1981. Subsurface geological structure of the Po Plain, Italy. CNR, Prog. Final. *Geodinamica*, pubbl. n. 414, Napoli.

Poulson S. R., Drever J. I., 1999. Stable Isotope (C, Cl, and H) Fractionation during Vaporization of Trichloroethylene. *Environ. Sci. Technol.*, 33, pp. 3689-3694.

REGIONE EMILIA-ROMAGNA & ENI – AGIP, 1998. Riserve idriche sotterranee della Regione Emilia-Romagna. A cura di G. DI DIO. S.EL.CA. (Firenze).

Ricci Lucchi F., Colalongo M.L., Cremonini G., Gasperi G., Iaccarino S., Papani G., Raffi S. e Rio D., 1982. Evoluzione sedimentaria e paleogeografia nel margine appenninico. In: G. Cremonini and F. Ricci Lucchi (Eds.), *Guida alla Geologia del margine appenninico-padano*, Guida Geol. Reg., S.G.I., pp. 17-46.

Sherwood Lollar B., Slater G. F., Sleep B., Wit M., Klecka G. M., Harkness M., Spivack J., 2001. Stable carbon isotope evidence for intrinsic bioremediation of tetrachloroethene and trichloroethene at area 6, Dover Air Force Base. *Environ. Sci. Technol.*, 35, pp. 261–269.

Shouakar-Stash O., Frapce A. K., Drimmie R. J., 2003. Stable hydrogen, carbon and chlorine isotope measurements of selected chlorinated organic solvents. *Journal of Contaminant Hydrology*, 60, pp. 211- 228.

Tonioli D., 2014. Analisi multilivello e multiacquifero della contaminazione da alifatici clorurati nel sito di via Caretti (Ferrara). Tesi di laurea.

van Warmerdam E.M., Frapce S.K., Aravena R., Drimmie R.J., Flatt H., Cherry J.A., 1995. Stable chlorine and carbon isotope measurements of selected chlorinated organic solvents. *Applied Geochemistry*, 10, pp. 547- 522.

Vogel T. M. e McCarty P. L., 1987. "Biotransformation of tetrachloroethylene to trichloroethylene, dichloroethylene, vinylchloride, and carbondioxide under methanogenic conditions". *Appl. Environ. Microbiol.*, Vol. 49, pp. 1080-1083.

Wang Y.,2013. Chlorinated Hydrocarbon–Contaminated Site Investigation With Optimized 3D-CSIA Approach. Wiley periodicals, pp. 111-120.