

SCUOLA DI SCIENZE

Corso di Laurea Magistrale in Geologia e Territorio

Dipartimento di Scienze Biologiche, Geologiche ed Ambientali

Tesi di Laurea Magistrale

Studio idrogeologico ed isotopico (carbonio e
cloro) del caso di inquinamento delle acque
sotterranee da parte della discarica “I Tre Monti”
(Bussi sul Tirino, Abruzzo)

Candidato:
Alessandra Milazzo

Relatore:
Prof. Alessandro Gargini

Correlatori:
Dott.ssa Maria Filippini
Dott.ssa Lucina Luchetti

INTRODUZIONE	5
1.INQUADRAMENTI.....	7
1.1 <i>INQUADRAMENTO GEOGRAFICO</i>	7
1.2 <i>INQUADRAMENTO GEOLOGICO</i>	8
1.2.1 <i>L'Appennino centro meridionale.....</i>	8
1.2.2 <i>Storia geologica delle Gole di Popoli e della bassa valle del fiume Tirino.</i>	9
1.2.3 <i>Depositi quaternari della bassa valle del Tirino e delle Gole di Popoli.</i>	12
1.3 <i>INQUADRAMENTO GEOMORFOLOGICO.....</i>	14
1.3.1 <i>Geomorfologia della bassa valle del Tirino e del fiume Pescara.....</i>	15
1.4 <i>INQUADRAMENTO IDROGEOLOGICO</i>	15
1.4.1 <i>Acquiferi a porosità per frattura e/o carsismo.</i>	16
1.4.2. <i>Idrogeologia della bassa valle del fiume Tirino e della confluenza nella valle del Pescara.....</i>	18
1.4.3 <i>Modello Idrogeologico.....</i>	20
1.4.4 <i>Geochemica delle acque.....</i>	22
2.STORIA DEL SIN (Sito di Interesse Nazionale) DI BUSSI SUL TIRINO.	23
2.1 <i>STATO DI CONTAMINAZIONE DELLO STABILIMENTO</i>	25
2.1.1 <i>Contaminazione della discarica i tre monti e messa in sicurezza.</i>	26
2.1.2 <i>Campo pozzi di Colle Sant'Angelo.</i>	28
2.1.3 <i>Stato attuale del processo.</i>	30
2.1.4 <i>Gli inquinanti (eteni clorurati)</i>	30
2.1.5 <i>Gli isotopi.....</i>	32
3. MATERIALI E METODI.	34
3.1 <i>Rete dei punti di monitoraggio e del campionamento.</i>	34
3.1.1 <i>Caratteristiche dei piezometri e dei pozzi della rete di monitoraggio.....</i>	36
3.2 <i>Materiali e metodi della piezometria.</i>	41
3.2.1 <i>Misurazione del livello piezometrico e spurgo</i>	43
3.2.2 <i>Campionamento delle acque.....</i>	47
3.3 <i>Metodi di laboratorio</i>	50
3.3.1 <i>Analisi dei contaminanti</i>	50
3.3.1.2 <i>Analisi dei componenti organici. METODO UNI EN ISO 15680:2005</i>	50
3.3.2 <i>Analisi isotopica</i>	50
3.3.2.1 <i>Impiego degli isotopi in idrogeologia e idrogeologia dei contaminanti.</i>	51
3.3.2.2 <i>L'analisi del rapporto isotopico.....</i>	51
3.3.2.3 <i>La Tecnica CSIA (Compound Specific Isotope Analysis).</i>	52
3.3.2.4 <i>Metodo analitico e analisi degli gli isotopi del carbonio e idrogeno</i>	56
3.3.2.5 <i>Analisi per gli isotopi del cloro</i>	60
4. PRESENTAZIONE DEI DATI.....	61
4.1 <i>Misure piezometriche</i>	61
4.2 <i>Parametri fisico-chimici in situ.....</i>	62
4.3 <i>Analisi di laboratorio</i>	64

4.3.1 Presentazione dei risultati delle analisi sui contaminanti.	64
4.3.2 Presentazione dei dati dalle analisi isotopiche	67
4.3.3 Confronto delle analisi isotopiche 2012/2017.....	70
5. ELABORAZIONE E DISCUSSIONE DEI DATI.....	73
5.1 Ricostruzione della superficie piezometrica.....	73
5.2 Parametri fisico-chimici in situ.....	82
5.3 Propagazione degli inquinanti.....	83
5.4 Analisi isotopiche.....	89
5.4.1 Analisi isotopiche del carbonio.....	89
5.4.2 Analisi isotopiche Cloro	94
5.4.2.1 Confronto carbonio-cloro	97
6.CONCLUSIONI	99
BIBLIOGRAFIA	104

INTRODUZIONE

In Italia le superfici terrestri e marine, individuate negli ultimi 15 anni come siti contaminati, sono davvero rilevanti. Secondo il Programma nazionale di bonifica curato dal Ministero dell'ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, il totale delle aree perimetrate come siti di interesse nazionale (SIN) è arrivato negli anni a circa 180 mila ettari di superficie (Dossier Legambiente, "Bonifiche dei siti inquinati", 2014).

L'utilizzo delle risorse idriche e dei relativi acquiferi necessita di una attenta attività di prevenzione dall'inquinamento e di una corretta utilizzazione del territorio; oggi l'alterazione della qualità delle acque, causata dall'immissione da parte dell'uomo di sostanze che ne modificano le caratteristiche fisico-chimiche impedendone il normale utilizzo, è un fenomeno sempre più diffuso: indica che lo sfruttamento incontrollato e insostenibile della risorsa idrica è arrivato ad un punto di non ritorno, che esclude spesso la capacità da parte dell'acqua di rigenerarsi e autodepurarsi; in particolare l'inquinamento di origine industriale è legato in primo luogo ai residui di lavorazione. Si verifica generalmente attraverso lo scarico nei corpi idrici di sostanze tossiche e non biodegradabili provenienti dai processi produttivi (metalli pesanti, oli minerali, idrocarburi, ammoniacali, ed altre ancora). La poca attenzione nei confronti dell'ambiente e la scarsa conoscenza riguardo l'impatto di alcune sostanze inquinanti e nocive per l'essere umano, portano infatti allo sviluppo di acquiferi altamente contaminati in tutto il Paese mettendo a rischio le fonti reali o potenziali di risorse idriche destinate al consumo umano.

L'oggetto di studio di questa tesi è la contaminazione delle acque sotterranee da parte della discarica di Bussi sul Tirino (Regione Abruzzo), che è stata protagonista di uno dei più grandi disastri ambientali mai avvenuti in Italia.

"La più grande discarica di rifiuti chimici di tutta Europa", ecco come viene definita l'area presso il polo chimico di Bussi sul Tirino, in provincia di Pescara, sviluppatasi sulle sponde dell'omonimo fiume. Inserita nel 2008 tra i Siti di Interesse Nazionale (SIN) da bonificare, essa comprende le aree del complesso industriale (appartenute a diverse società, tra le quali la Montedison, fino al 2002, e da qualche anno di proprietà Solvay) e quattro discariche (due delle quali abusive), per un totale di 234 ettari. L'attività produttiva è iniziata alla fine del XIX secolo.

In particolare nel 2007, grazie ad un'indagine del Corpo Forestale dello Stato coordinato dalla Procura di Pescara, è stata scoperta in località "I Tre Monti", una grande discarica abusiva, destinata allo smaltimento di rifiuti industriali di vario tipo (ISPRA, 2009). Soprattutto negli anni '70 la discarica sarebbe stata destinata a smaltire illegalmente oltre centomila tonnellate di scarti di lavorazione contenenti molecole tossiche e cancerogene quali: tetracloroetilene, tricloroetilene,

cloroformio, tetracloruro di carbonio, esacloroetano, piombo, mercurio e molte altre. In seguito a tale scoperta, nel 2010, si è deciso di optare per una messa in sicurezza d'emergenza tramite la realizzazione di una copertura superficiale, il cui scopo era quello di impedire l'infiltrazione dell'acqua meteorica seguita da una palancolatura metallica verticale sospesa, e non continua su tutto il perimetro della discarica, per limitare l'afflusso di acqua di ricarica laterale dal fiume Pescara.

La discarica è situata a monte del campo pozzi di Colle Sant'Angelo, il quale veniva sfruttato, in passato, per l'approvvigionamento idrico destinato al consumo umano di circa 700.000 abitanti di tutta la provincia di Pescara. Nelle acque emunte dal campo pozzi, già a partire dal 1992, sono state riscontrate anomale concentrazioni di solventi clorurati, di poco inferiori ai limiti di legge del tempo anche se superiori ai limiti di potabilità e di contaminazione di un sito successivamente posti in essere. Il campo pozzi venne chiuso solamente nel 2007. Il campo pozzi era comunque attivo dall'inizio degli anni '80.

Lo scopo di questo lavoro è stato effettuare uno studio piezometrico delle Gole di Popoli, sullo stato di contaminazione dell'intera area ed uno studio isotopico sulle unità acquifere della valle del Pescara contaminate dalla discarica I Tre Monti, in particolare applicando allo studio delle molecole contaminanti e degli isotopi la tecnica analitica CSIA ("Compound Specific Isotope Analysis").

Obiettivo è stato ricostruire la relazione fiume falda, definire la distribuzione della contaminazione in uscita dalla discarica e quindi la caratterizzazione dell'hot spot della contaminazione ed applicare il fingerprinting isotopico alle molecole inquinanti. La tesi integra quanto già studiato da Chiarini (2012) avendo a disposizione nuovi piezometri perforati nel 2014 nell'area.

Lo studio di tesi è stato svolto in collaborazione con ARTA-Abruzzo (Agenzia Regionale per la Tutela dell'Ambiente) per il campionamento delle acque di falda e per la rilevazione dei livelli piezometrici della discarica e delle Gole di Popoli; ARTA -Abruzzo ha in seguito effettuato le analisi chimiche dei componenti organici.

La collaborazione con il "*Dipartimento di Biogeochimica Isotopica di Helmholtz-Zentr für Umweltforschung/Helmholtz Centre for Environmental Research – UFZ Lipsia*" (Germania) è stata necessaria per lo svolgimento delle analisi isotopiche effettuate direttamente da me, relativamente al Carbonio; mentre le analisi isotopiche sul Cloro sono state effettuate dal laboratorio Isodetect di Monaco.

1.INQUADRAMENTI

1.1 INQUADRAMENTO GEOGRAFICO

L'area oggetto di studio di questa tesi, Bussi sul Tirino, è un comune localizzato in Italia centrale, in Abruzzo, più precisamente nella provincia di Pescara. Questo territorio si trova localizzato tra il confine meridionale del Parco Nazionale del Gran Sasso e dei Monti della Laga e il confine nord-occidentale del Parco Nazionale della Majella, ai piedi del massiccio del Morrone (fig.1).

Questa zona comprende le Gole di Popoli (Popoli Gorge in Fig.1), porzione del fondovalle del fiume Pescara in cui il fiume scorre fortemente incassato in corrispondenza della confluenza in sinistra idrografica con il corso d'acqua Tirino (Fig.2). Il Colle delle Vacche, prolungamento settentrionale del massiccio del Morrone, sormonta il lato destro della valle ad una quota di 1500 m s.l.m.



Figura 1: Inquadramento geografico.

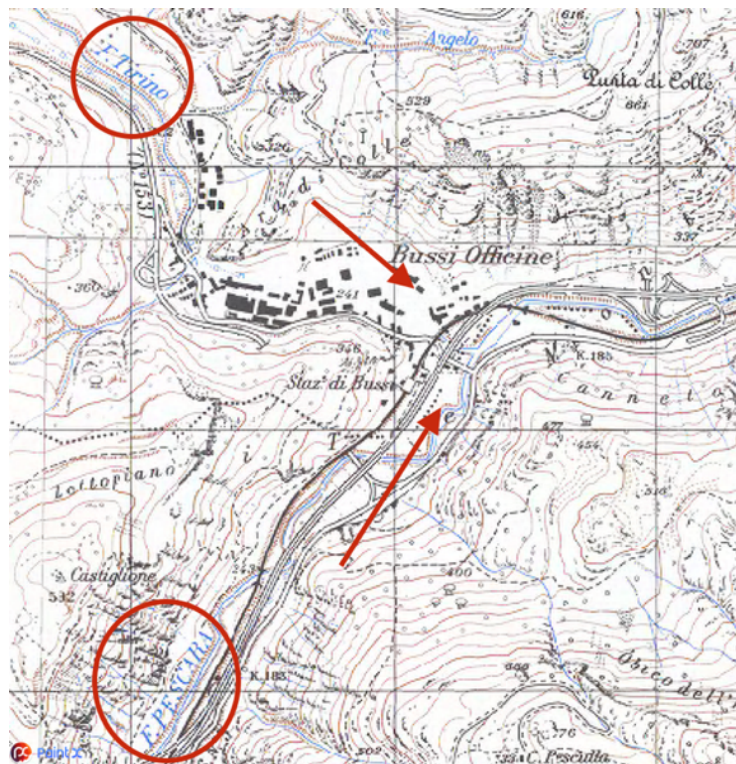


Figura 2: Nei tondi rossi vengono indicati il fiume Pescara e il Tirino; con le frecce rosse si indica il punto in cui il fiume Tirino confluisce nel Pescara in prossimità della discarica I Tre Monti.

1.2 INQUADRAMENTO GEOLOGICO

La geologia dell'area presenta un quadro molto articolato descritto in numerosissime pubblicazioni in quanto risulta essere una zona di contatto e/o di svincolo di diverse unità paleogeografiche e strutturali. L'assetto attuale dell'area, nota come "Gole di Popoli", è il prodotto di una lunga storia geologica legata all'evoluzione di due domini paleogeografici triassico miocenici in facies di piattaforma e rampa carbonatica (Piattaforma Laziale Abruzzese e Piattaforma Morrone-Pizzalto-Rotella) depositisi tra il Triassico e il Miocene e alle fasi tettoniche legate alla costruzione della catena appenninica iniziata a partire dal Messiniano (CENTAMORE et Al., 2006).

1.2.1 L'Appennino centro meridionale.

Il sito oggetto di questo lavoro di tesi si colloca nell'Appennino centro-meridionale, separato dall'Appennino settentrionale dalla linea Ancona-Anzio, un allineamento strutturale regionale trascorrente, lungo il quale è avvenuto il movimento tra i due blocchi. L'attuale configurazione dell'Appennino centro-meridionale è il risultato complessivo dei movimenti tettonici che, a più riprese, specialmente nella fase dell'orogenesi appenninica (Mio - Pleistocene), hanno deformato e disarticolato le unità geologiche, complicandone la geometria e contribuendo, successivamente, alla dislocazione dei diversi corpi geologici fino all'individuazione delle unità morfologiche attualmente presenti sul territorio.

L'orogenesi appenninica, iniziata nel tardo Oligocene con la creazione del bacino algero-provenzale-ligure e la rotazione verso est del blocco sardo-corso (Keary & Vine, 1994) è culminata con l'acme orogenico del Miocene superiore e si è protratta fino al tardo Pleistocene, portando all'impilamento delle falde e all'emersione delle piattaforme carbonatiche.

Fra queste si possono riconoscere i monti del Gran Sasso, del Morrone e della Majella. A partire dal tardo Pliocene, l'intera area è stata caratterizzata da distensione causata dalla migrazione verso sud-est dell'arco calabro-peloritano e dall'apertura del bacino tirrenico (Bosellini, 2005).

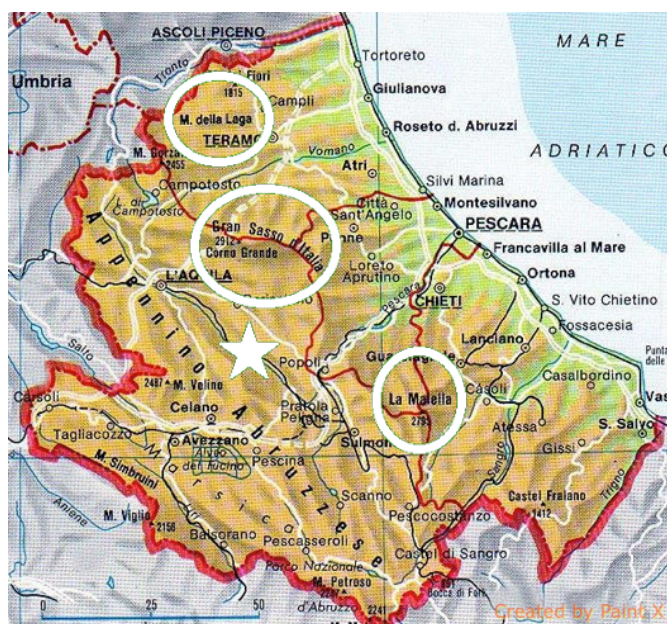


Figura 3: Rappresentazione delle principali vette che circondano la zona oggetto di studio (rappresentata in carta con una stella).

1.2.2 Storia geologica delle Gole di Popoli e della bassa valle del fiume Tirino.

L'area oggetto di studio di questa tesi è localizzata nei fogli 369 e 359 della Carta Geologica d'Italia 1:50.000 ed è caratterizzata da una stretta gola, allungata in direzione E/NE-W/SW, nella quale si immette in sinistra idrografica la valle del fiume Tirino, più ampia e con fianchi meno ripidi. Si tratta di una zona geologicamente complessa al confine tra l'Unità tettono-stratigrafica del Gran Sasso (a nord) e la porzione settentrionale dell'Unità del Morrone a sud (Centamore et al., 2006), tagliata, appunto, dalle Gole di Popoli (Fig. 4).

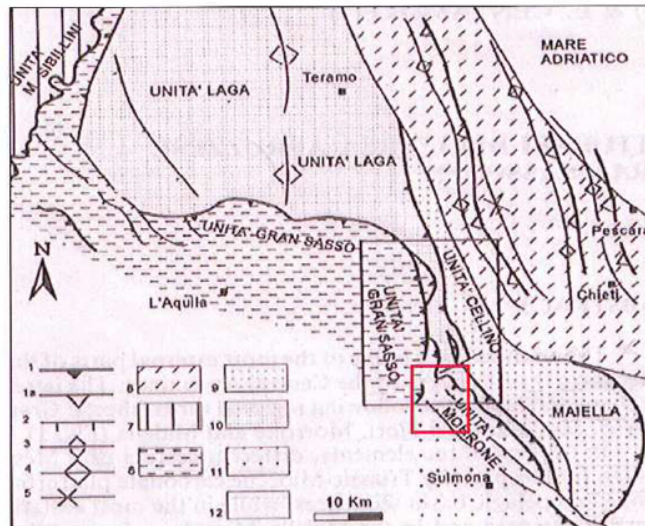


Figura 4: Assetto tettonico-stratigrafico

La prima, facente parte della più vasta Unità tettono-stratigrafica Gran Sasso-Genzana (sensu Calamita & Pizzi in cap. VIII di Centamore et al., 2006), deriva dalla deformazione della piattaforma carbonatica laziale-abruzzese, formata sia da unità con facies di ambiente di mare sottile, sia da depositi sedimentati negli ambienti di transizione ai margini della piattaforma medesima. Nel corso dell'orogenesi appenninica mio-pliocenica, sedimenti marini terrigeni sinorogenici, prevalentemente silico-clastici in facies di flysch, si depositarono sopra le successioni di piattaforma.

In seguito all'emersione della catena, avvenuta nel Pliocene, l'Unità del Gran Sasso-Genzana è stata interessata da intensi fenomeni erosivi e di carsificazione e dalla deposizione di facies fluvio-lacustri all'interno delle depressioni venutesi a creare in seguito alla tettonica distensiva tardo-pliocenica.

Al di sopra dell'Unità del Morrone, attribuita anch'essa alla piattaforma laziale abruzzese (Mostardini & Merlini, 1986; Conese et al., 2001) e caratterizzata da facies carbonatiche di scogliera e depositi di scarpata e transizione ad ambienti bacinali, sono presenti calcareniti del Miocene inferiore-medio e depositi flyschoidi, costituiti da argille siltose e peliti con intercalazioni arenacee e marnose, seguiti da corpi detritici calcarei del Miocene Inferiore e da marne argillose plioceniche. In particolare, nel dettaglio dell'area di studio in corrispondenza della media-bassa valle del Fiume Tirino, che si immette nelle Gole di Popoli presso l'insediamento di Bussi Officine, procedendo da ovest verso est è possibile individuare la sovrapposizione dell'Unità del Gran Sasso, caratterizzata da depositi carbonatici detritici di transizione, sull'Unità tettonica denominata M. Picca-M. Roccatagliata (Fig.5).

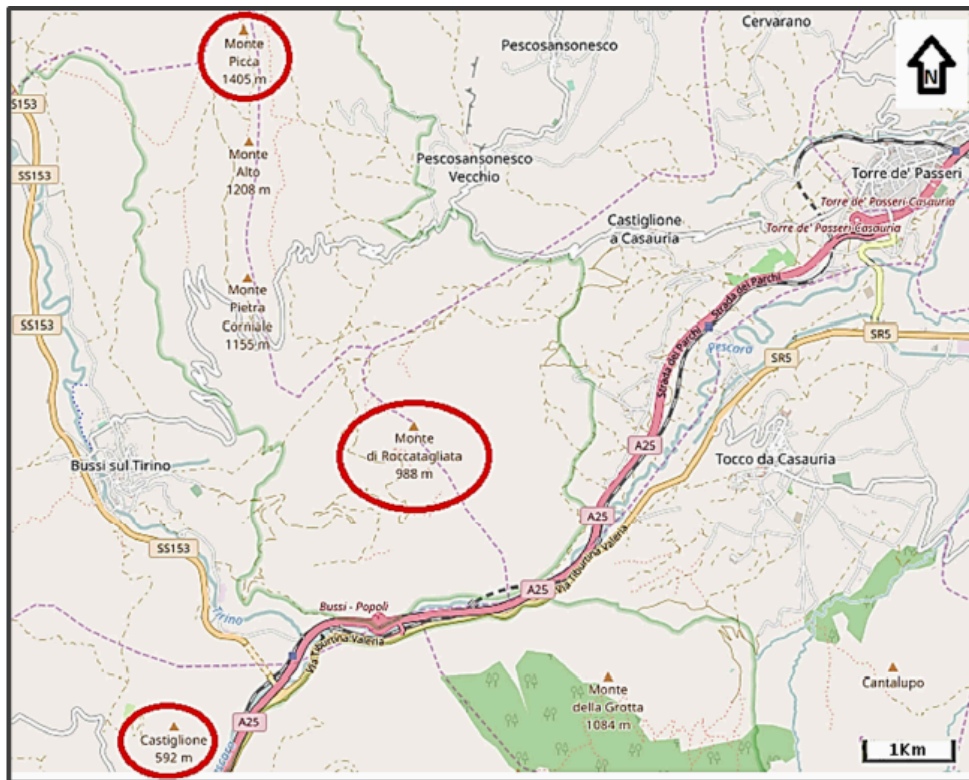


Figura 5: In evidenza il Monte Roccatagliata, il Monte Picca e il rilievo di Monte Castiglione.

Tale unità comprende i rilievi di M. Picca e M. Roccatagliata, disposti in sinistra idrografica del fiume Tirino, e il rilievo di M. Castiglione, localizzato tra Popoli e Bussi Officine in sinistra idrografica del fiume Pescara. L'unità in esame è considerata, da diversi autori, come la prosecuzione a nord delle Gole di Popoli della struttura del Morrone, sia per quanto riguarda la successione sedimentaria che per l'assetto strutturale (Bigi et alii, 1995).

Nei pressi dell'abitato di Bussi sul Tirino è possibile osservare, sul versante destro della valle, il sovrascorrimento del Gran Sasso, una superficie di scorrimento a basso angolo avente un andamento in carta NE-SW.

A partire dal Pliocene superiore, l'intera catena appenninica è stata interessata da eventi tettonici distensivi, in buona parte riconducibili a processi di riattivazione tettonica di precedenti piani di sovrascorrimento. A questi si deve la formazione di bacini intramontani tra cui il Sistema di depressioni del Tirino, responsabile della disarticolazione del settore meridionale dell'Unità del Gran Sasso e riconducibile alla presenza di un sistema di faglie ad andamento NW-SE, N/NW-S/SE e ad un sistema di faglie ad esso trasversale con direzione NE-SW (Giuliani & Sposato, 1995), e la conca di Sulmona. Evidenza di carattere litostratigrafico del sistema di faglie appena descritto è la messa in posto, nelle aree depresse venutesi a creare, di ingenti depositi clastici continentali di età compresa tra il Pleistocene inferiore e l'Olocene (Giuliani & Sposato, 1995).

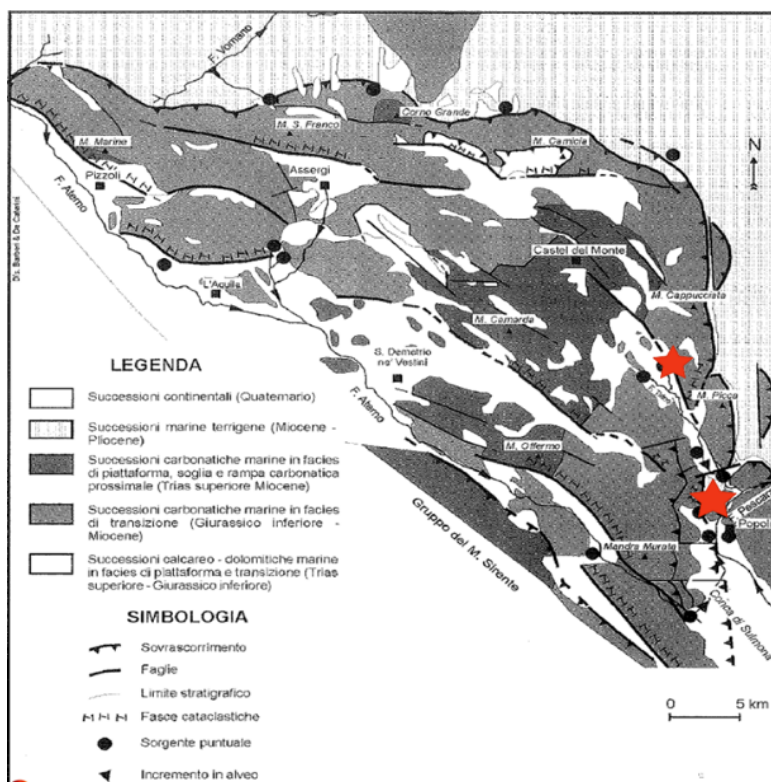


Figura 6: Sistema di faglie del complesso del Gran Sasso; in basso a destra è visibile la Conca di Sulmona. La stella rossa più grande indica l'area di studio, mentre quella più piccola indica il fiume Tirino.

Le gole di Popoli costituiscono la propaggine settentrionale della conca di Sulmona, conca tettonica, parzialmente colmata da una complessa successione sedimentaria continentale, la cui formazione iniziò probabilmente nel Pleistocene (Miccadei et al., 1998).

La successione clastica quaternaria, al di sopra delle breccie calcaree basali, è caratterizzata da termini in facies lacustre-palustre misti a materiale clastico grossolano (Giuliani & Sposato, 1995) riconducibile a depositi di delta conoide che si venivano a formare ai lati delle depressioni. Contemporaneamente, oltre la soglia del bacino a est di Popoli, il Pescara approfondiva la sua gola nei carbonati del Morrone fino a quote che sono di diverse decine di metri più basse dell'attuale fondovalle (Miccadei et al., 1998).

Nella seconda parte del Pleistocene superiore la sedimentazione sarebbe poi ripresa con la deposizione di travertini nella zona settentrionale della conca e nelle Gole di Popoli e, altrove, con una nuova fase di sedimentazione clastica, fluviale e di conoide, probabilmente correlabile con le oscillazioni climatiche in senso freddo-arido della glaciazione würmiana (Demangeot, 1973; Coltorti & Dramis, 1988).

1.2.3 Depositi quaternari della bassa valle del Tirino e delle Gole di Popoli.

La valle del fiume Tirino è caratterizzata dalla presenza di ordini di terrazzi sospesi ai lati della valle. I depositi quaternari della bassa valle del Tirino appartengono a

tre complessi che si differenziano per età e per posizione altimetrica. I due più antichi, risalenti al Pleistocene, sono identificati, rispettivamente, come Complesso di Bussi, costituito da sedimenti fini lacustri, sabbie e ghiaie alluvionali e depositi travertinosi reinciati, e come Complesso di C. Spera, formato da depositi di falda detritica e conoide (Giuliani & Sposato, 1995). Fra questi si incastra il Complesso di Fondovalle, costituito da ghiaie, sabbie e paleo suoli riferiti all'ultimo periodo glaciale sulla base di datazioni radiometriche.

Le Gole di Popoli, solcate dal fiume Pescara, sono caratterizzate da ampiezza limitata e fianchi a forte pendenza. Tale conformazione ha impedito l'accumulo di forti spessori di depositi quaternari come invece è avvenuto nella valle del fiume Tirino. Sono però presenti formazioni quaternarie di fondovalle e corpi di falda detritica e conoide alluvionale ai margini dei fianchi vallivi. Le formazioni di fondovalle sono caratterizzate da depositi fluvio-lacustri e travertini potenti fino a 70 m. In particolare il travertino si riscontra in facies fitoclastiche nel primo tratto delle gole, a partire dall'abitato di Popoli per poi passare, nell'area della stazione di Bussi e oltre, ad un esteso e potente corpo di travertino autoctono che tende ad assottigliarsi a valle, fino a scomparire e lasciare il posto a sedimenti alluvionali (Carrara, 1998). Tale sedimentazione è probabilmente ricollegata alla formazione di sbarramenti di travertino lungo il corso del fiume Pescara creatisi tra 23.000 e 6.000 anni fa (Lombardo et al., 2001). La successione stratigrafica del riempimento di fondovalle può essere desunta dai sondaggi e dagli studi effettuati nell'ambito delle indagini geognostiche svolte per conto di ARTA Abruzzo nel 2007 (Poillucci et al., 2007) oltre che dai sondaggi effettuati sia dalla procura di Pescara nel 2007 sia dal Commissario Straordinario nel 2013-2014 per la caratterizzazione della discarica I Tre Monti ("Piano della Caratterizzazione della Discarica Abusiva situata in località "I TRE MONTI" facente parte del Sito Di Interesse Nazionale 'BUSSI SUL TIRINO', IL COMMISSARIO DELEGATO, 2014).

Secondo la ricostruzione effettuata per conto di ARTA Abruzzo, alla base del riempimento si riscontra la costante presenza di depositi a dominante ghiaiosa, spessi fino a 20 m. Nel primo tratto delle Gole questi depositi sono seguiti da un corpo limoso-argilloso contenente livelli e lenti di sabbie grossolane che, con una potenza massima di circa 30 m, giunge sino in superficie.

Procedendo verso valle, fino a monte del campo pozzi di Colle Sant'Angelo, sul corpo basale ghiaioso sabbioso è presente un banco di travertino spesso fino a 70 m, localmente interrotto da livelli e lenti limoso argillose e caratterizzato da un progressivo assottigliamento verso valle. In corrispondenza del Campo pozzi di Colle Sant'Angelo, terreni prevalentemente ghiaioso-sabbiosi, contenenti intercalazioni limoso-argillose, si sovrappongono a livelli detritici e calcarei (Fig. 7-8).

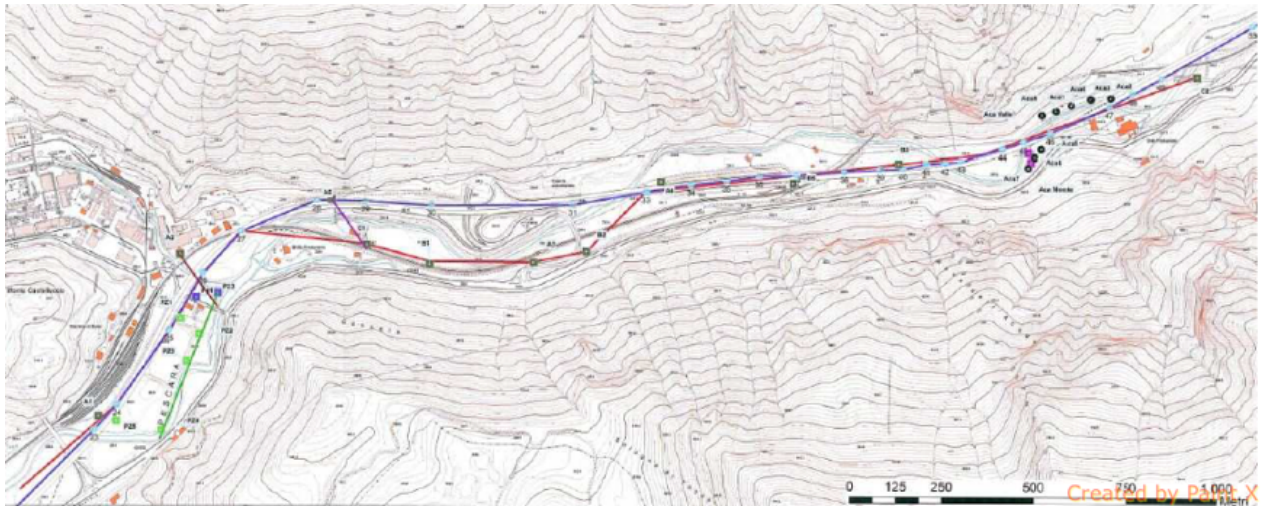


Figura 7: Sezione discarica-campo pozzi.

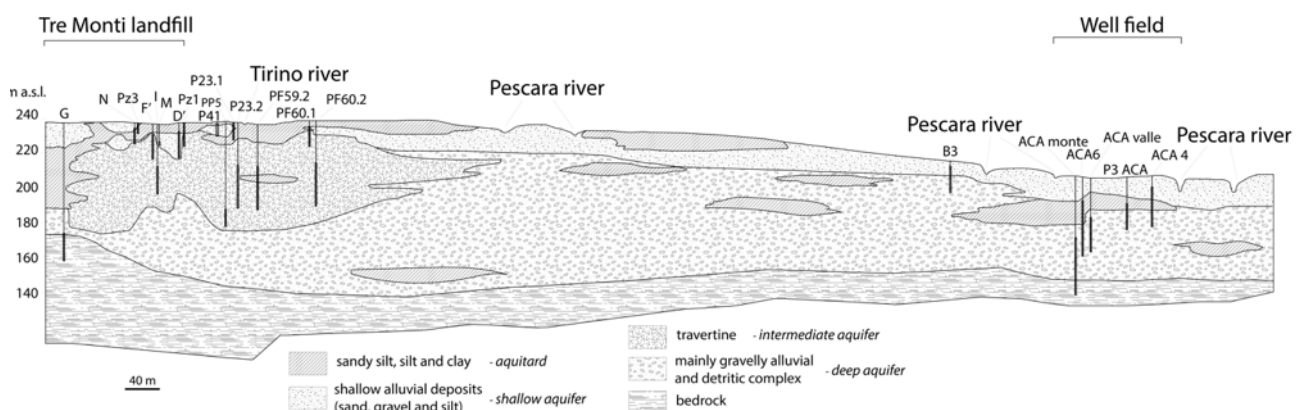


Figura 8: Sezione longitudinale delle Gole di Popoli.

Alla base dei depositi quaternari del fondovalle sono presenti i carbonati dell'Unità del Morrone, fatta eccezione per la porzione terminale delle Gole dove le ghiaie basali poggiano sulle marne plioceniche facenti parte dell'antica avanfossa appenninica.

Un aggiornamento del modello geologico di sottosuolo delle Gole di Popoli è conseguente alle attività di caratterizzazione della discarica i Tre Monti, condotte nel 2013-2014 dal Commissario Straordinario per la Gestione dell'Emergenza nella valle dell'Aterno. Il maggiore dettaglio si è ottenuto in corrispondenza della discarica, da cui emerge la non continuità verticale ed orizzontale dei corpi argillosi. ("Piano della caratterizzazione della discarica abusiva situata in località "I Tre Monti" facente parte del sito di interesse nazionale "Bussi sul Tirino", IL COMMISSARIO DELEGATO).

1.3 INQUADRAMENTO GEOMORFOLOGICO

L'area in esame è situata in una zona condizionata da fenomeni tettonici recenti che hanno interessato l'Appennino centrale a partire dal Pleistocene inferiore-medio. I rilievi sono prevalentemente allungati in direzione appenninica (N/NW-

S/SE) e delimitano bacini colmati da depositi continentali quaternari limitati in corrispondenza di faglie ad attività recente.

Il reticolo idrografico è sviluppato secondo un pattern angolare dovuto all'allineamento dei principali corsi d'acqua lungo elementi strutturali più o meno attivi (sensu Coltorti & Dramis in cap. IV di Centamore et al., 2006).

1.3.1 Geomorfologia della bassa valle del Tirino e del fiume Pescara.

Il territorio della bassa valle del fiume Tirino è caratterizzato da depositi lacustri, fluviali e da falde detritiche di versante; inoltre tra l'abitato di Bussi e l'area dello stabilimento petrolchimico sono localizzati lembi isolati di paleo superfici terrazzate. Nella valle del fiume Pescara, il fiume è caratterizzato da un alveo inciso ad andamento sinuoso e scorre incassato nei sedimenti della valle.

L'area di interesse è caratterizzata, in prossimità della discarica e nel perimetro esterno di questa, da quote topografiche che si aggirano intorno ai 239.58 m s.l.m. Le quote topografiche più elevate sono concentrate tutte all'interno alla discarica, il piezometro "V" presenta la quota massima pari a 242.73 m s.l.m. In direzione del campo pozzi di Colle Sant'Angelo lungo la valle del Pescara, le quote topografiche diminuiscono radicalmente a conferma della maggiore incisione della valle da parte del Pescara. Le quote più basse in assoluto sono state rilevate in prossimità del campo acquedottistico, con valori che si attestano tra i 209.01 (pozzo ACA 5) e i 208.33 pozzo (ACA VALLE) m s.l.m. Dalla discarica fino al campo pozzi è possibile quindi calcolare un gradiente topografico medio pari a $1,2 \times 10^{-2}$.

1.4 INQUADRAMENTO IDROGEOLOGICO

Le Gole di Popoli sono situate al limite di unità tettoniche-stratigrafiche che sono caratterizzate da importanti circolazioni idriche.

I principali acquiferi abruzzesi sono costituiti, nella zona appenninica, dagli imponenti massicci carbonatici e dai depositi fluviolacustri e detritici continentali delle conche intramontane e delle valli alluvionali. Le enormi risorse idriche sotterranee delle dorsali carbonatiche vengono ampiamente utilizzate a scopi potabili, irrigui ed idroelettrici.



Figura 9: Schema idrogeologico dell'Abruzzo (Barbieri et al,2012). 1 - Depositi continentali e marini quaternari (acquitardo); 2 - depositi torbiditici terrigeni di avanfossa e argille varicolori (aquiclude). Idrostrutture carbonatiche: 3 - Gran Sasso; 4 - Velino - Giano - Nuria; 5 - Sirente; 6 - Morrone; 7 - Maiella; 8 - Montagna Grande; 9 - Genzana; 10 - Pizzalto - Porrara - Rotella. 11 – sorgenti

1.4.1 Acquiferi a porosità per frattura e/o carsismo.

A nord-ovest dell'area è presente l'acquifero dei Monti del Gran Sasso-Sirente. Quest'ultimo è posizionato in successioni carbonatiche di età mesozoica ed è delimitato da discontinuità tettoniche e depositi argilloso-arenaceo-marnosi poco permeabili.

L'acquifero dei monti del Gran Sasso-Sirente può essere suddiviso nei due corpi idrici sotterranei secondari dei "Monti del Gran Sasso" e del "Monte Sirente" (Habetswallner, 2008). Questo gruppo alimenta le sorgenti del fiume Tirino (Capo d'Acqua del Tirino, Capestrano, Medio Tirino e Basso Tirino con una portata complessiva di circa 13,4 m3/s).

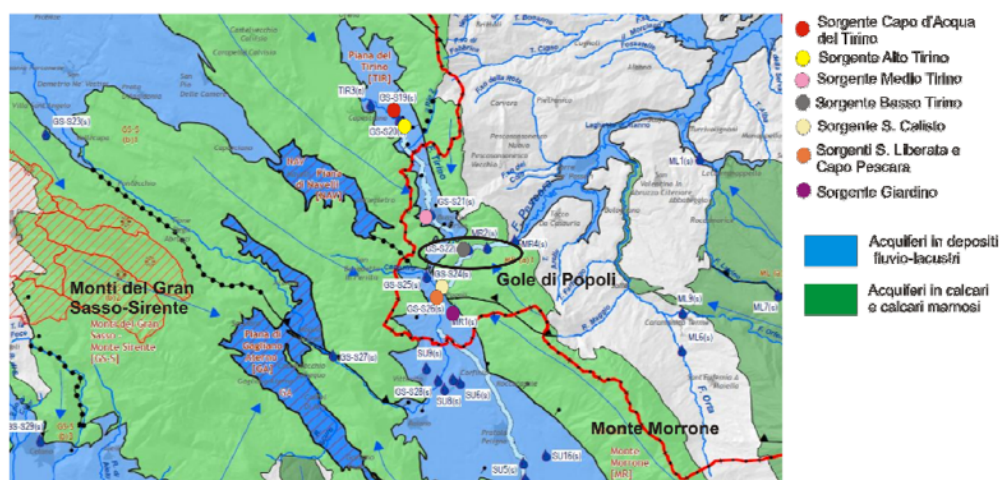


Figura 10: Dettaglio della carta idrogeologica della Regione Abruzzo allegata alla Relazione Idrogeologica per il Piano di Tutela delle Acque (Habetswallner, 2008) e ubicazione delle sorgenti di maggiore interesse per l'area delle Gole di Popoli. Cerchiata in nero l'area delle Gole di Popoli.

Il corpo idrico secondario del Monte Sirente costituisce invece la porzione meridionale del massiccio. Questo acquifero alimenta prevalentemente il fiume Aterno, a monte dell'abitato di Popoli, e presenta delle perdite idriche diffuse nella coltre fluvio-lacustre della piana di Sulmona e in corrispondenza delle sorgenti S. Liberata-Capo Pescara, con una portata di travaso di 6,3 m³/s (Habetswallner, 2008).

Questo acquifero, che si estende fino a Bussi, è delimitato, verso est, dall'accavallamento della serie carbonatica sul "Flysch della Laga" mediante il sovrascorrimento del Gran Sasso. Si tratta di un limite di tamponamento (soglia di permeabilità sottoposta) con interscambi nulli o trascurabili con gli acquiferi adiacenti (Habetswallner, 2008; Petitta & Brunetti, 2007).

Il corpo idrico sotterraneo del Morrone è invece costituito dai depositi dell'Unità di piattaforma carbonatica abruzzese esterna. Tale acquifero è rappresentato da una dorsale carbonatica che si allunga in direzione NW-SE ed è delimitato da discontinuità tettoniche e da depositi argilloso-arenaceo-marnosi poco permeabili. La falda di base defluisce preferenzialmente verso il settore nord-occidentale, dando origine alla sorgente Giardino (ubicare) e ad incrementi in alveo del fiume Pescara nelle Gole di Popoli. Come nel caso dell'acquifero precedente, il massiccio può essere suddiviso in due corpi idrici sotterranei secondari: Monte Rotondo e Monte Morrone s.s.

Il primo trova recapito nella parte più bassa della struttura, rappresentata dalle Gole di Popoli, portando incrementi al fiume Pescara nell'ordine di 0,96 m³/s prima della confluenza del fiume Tirino.

Il corpo idrico di Monte Morrone s.s corrisponde al settore centro-meridionale del massiccio e dà luogo alle sorgenti Giardino in prossimità dell'abitato di Popoli. Le Gole di Popoli risultano quindi essere il recapito di ingenti quantità d'acqua che potrebbero risultare anche superiori ai 20m³/s (Habetswallner, 2008), contribuendo ad una consistente alimentazione-diluizione del deflusso dei depositi di riempimento del fondovalle.

In conclusione, da un punto di vista idrogeologico, le Gole di Popoli si trovano all'interno dell'idrostruttura del Morrone; le acque del Pescara, pertanto, sono alimentate dalla idrostruttura del Morrone ma, come deflusso di base, anche dalle acque sorgive che provengono da altre idrostrutture (Gran Sasso e, in minore misura, la piana di Sulmona). Di fatto le Gole di Popoli, e quindi il deflusso di base del Pescara, fungono da asse principale di drenaggio di tutta la regione.

1.4.2. Idrogeologia della bassa valle del fiume Tirino e della confluenza nella valle del Pescara.

Valle del Tirino

I sedimenti di colmamento quaternari possono essere raggruppati in tre complessi, rispettivamente dal basso verso l'alto:

- ghiaie basali (spesse fino a 20 m; acquifero);
- alternanza di limi, argille e sabbie potenti fino a 40 m contenenti lenti di ghiaia e corpi travertinici in prossimità della confluenza con la valle del Pescara (acquitardo);
- ghiaie e sabbie sommitali (con uno spessore massimo di 10 m; acquifero).

La zona dell'area di Bussi Officine è stata intensamente studiata negli ultimi anni durante gli interventi di messa in sicurezza della falda del polo industriale e nel corso delle indagini svolte per conto della Procura in seguito alla scoperta della megadiscarica Tre Monti. La successione stratigrafica di dettaglio dell'area di Bussi Officine, studiata da Di Molfetta e Fracassi (2007), nell'ambito del procedimento giudiziario presso il Tribunale di Pescara, dal basso verso l'alto, vede la presenza di (Fig. 11):

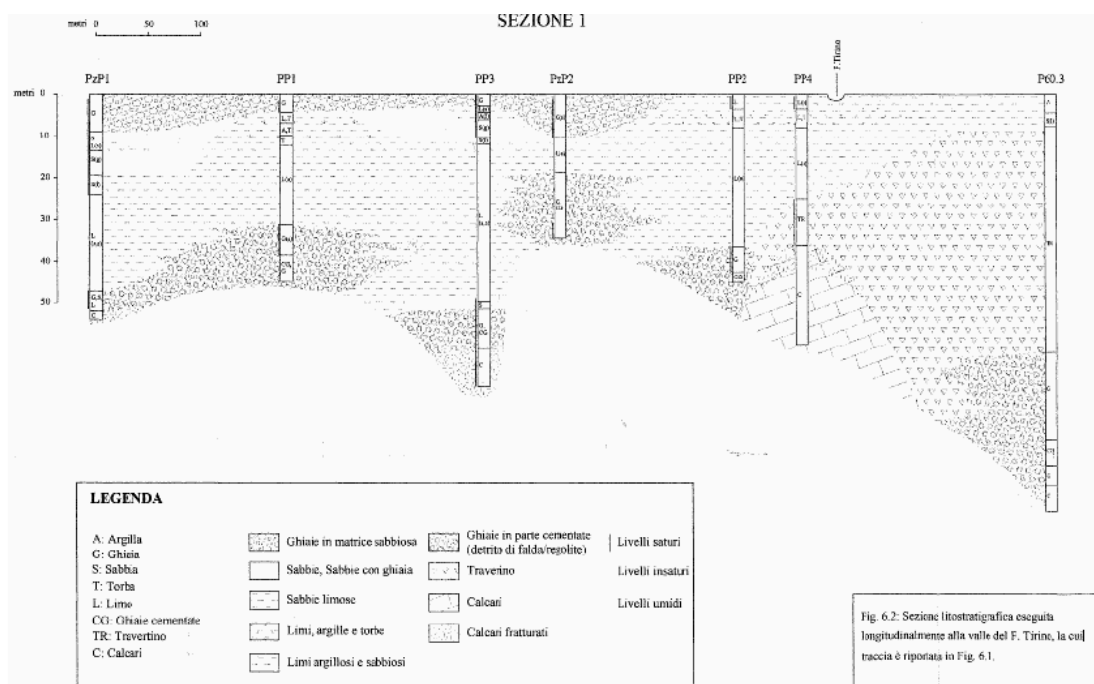


Figura 11: Sezione stratigrafica longitudinale alla valle del Tirino nei pressi dell'area di Bussi.

- substrato carbonatico fratturato oltre i 50 m di profondità;
- depositi ghiaiosi più o meno cementati, attribuiti a depositi di versante, che si sviluppano a profondità superiori a 30 m dal piano campagna (acquifero);

- depositi limosi localmente torbosi, a granulometria estremamente variabile, da sabbiosi ad argillosi, caratterizzati da una potenza media di circa 30 m (acquitardo);
- depositi ghiaioso sabbiosi fino alla profondità di circa 10 m passanti verso valle a limi, limi-sabbiosi (acquifero).

In corrispondenza di Bussi Officine è stata riscontrata, pertanto, la presenza di due unità acquifere: una più superficiale in depositi ghiaiosi-sabbiosi che verso valle passa lateralmente ad acquitardo, diventano limi e limi-sabbiosi, quindi con un evidente e netta diminuzione di conducibilità idraulica. L'unità acquifera più profonda viene invece ospitata in ghiaie che si trovano mediamente ad una profondità di 30 m, attribuibili a depositi di versante (Di Molfetta & Fracassi, 2008).

Si osserva inoltre un progressivo aumento del gradiente idraulico verso valle, al termine della valle del Tirino ed in corrispondenza della confluenza del Tirino nel fiume Pescara, come diretta conseguenza dell'esistenza di una soglia di permeabilità rappresentata da limi e limi sabbiosi poco permeabili.

Valle del Pescara

Il fondovalle del Pescara è occupato da sedimenti quaternari potenti fino a 70 m. Alla base sono presenti corpi ghiaiosi di spessore variabile da 20 a 40 m cui seguono corpi limoso-argillosi e travertini. Presso la superficie vi sono da depositi alluvionali macroclastici.

A valle della discarica I Tre Monti ed in presenza della confluenza fra il Tirino ed il Pescara, sussistono pertanto 3 unità acquifere, con un buon grado di connessione idraulica tra loro: una superficiale, una intermedia ed una profonda. La prima, ospitata in macroclastiti di origine alluvionale, è sostenuta da un livello di limi che si chiudono verso valle mentre le profonde sono rappresentate, rispettivamente, da travertino (intermedia) e da detriti di versante e ghiaie (la profonda).

In particolare l'area occupata dalla discarica Tre Monti è interessata da un corpo limoso-argilloso spesso fino a 30 m (acquitardo), risultato però non continuo sul sedime della discarica all'esito della caratterizzazione del 2014, che poggia sui travertini. Quest'ultimi, aumentando di spessore verso valle, sostituiscono completamente il corpo limoso-argilloso in prossimità della confluenza Pescara-Tirino, raggiungendo spessori di 70 m dal basamento carbonatico fino alla superficie, andando così a costituire un unico corpo ad elevata permeabilità che si estende per circa 1500 m in lunghezza. Infine dalla discarica fino al campo pozzi di Cole Sant'Angelo, quindi fino al termine delle Gole di Popoli, il corpo di travertino si assottiglia fino a scomparire, Le ghiaie del basamento, invece, rivestono anche i fianchi della valle con facies di conoide e falda detritica costituendo un corpo sottoposto e giustapposto in senso trasversale alla valle ai precedenti termini del colmamento sedimentario (Cinque, 2009).

L'area occupata dal campo pozzi (Fig.12) appare invece caratterizzata dall'assenza di travertino compatto e dall'alternanza di corpi detritici e ghiaiosi alluvionali, probabilmente in contatto laterale con i travertini, localizzati a monte (Poillucci et al., 2007), e corpi limoso argillosi. La situazione è molto diversa fra i pozzi completati in sponda destra (pozzi n. 5, 6 e 7) e i pozzi completati in sponda sinistra (pozzi n. 1, 2, 3, 4 e 8).

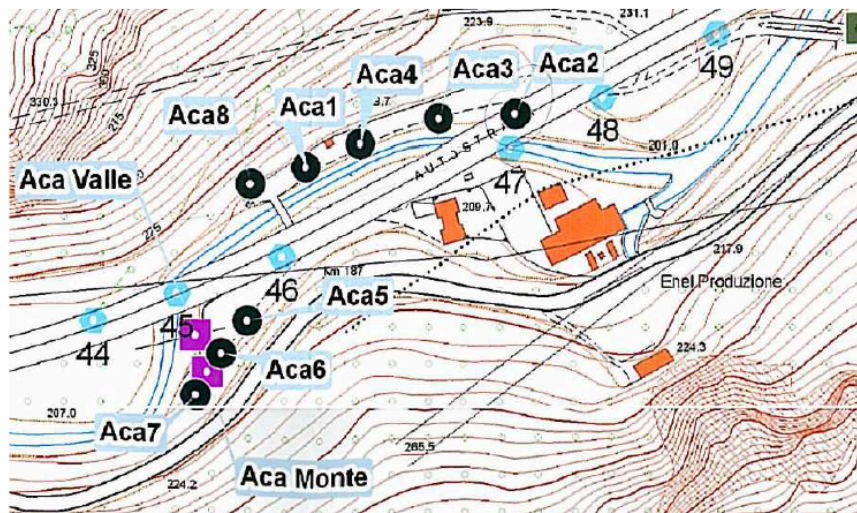


Figura 12: Ubicazione in pianta dei pozzi e dei piezometri del campo pozzi di Colle Sant'Angelo (Poillucci et al., 2007).

I pozzi in sponda destra hanno profondità comprese fra 50 e 62,80 m e intercettano – a partire dalla profondità di 13.50 m dal p.c. – la falda compresa nei detriti ghiaioso-sabbiosi con clasti di origine calcarea, che poggiano sui calcari fratturati (rinvenuti alla profondità di 64,2 m in un sondaggio ACA eseguito nel giugno 2006). I pozzi in sponda sinistra hanno invece profondità comprese fra 32,10 e 44 m da p.c. e mettono in produzione l'acquifero costituito dai detriti calcarei, talora intercalati con sottili lenti limose di spessore massimo decimetrico, che poggiano – alla profondità di circa 30 m da p.c. - su un substrato costituito da marne grigie ad elevata consistenza

1.4.3 Modello Idrogeologico.

Dal modello geologico, costruito sulla base delle indagini raccolte, è stato ricavato un modello idrogeologico. È stata effettuata una caratterizzazione idrodinamica dei complessi acquiferi; è stata quindi dedotta la distribuzione dei valori di conducibilità idraulica e quindi sono state distinte una serie di unità idrogeologiche (o complessi idrogeologici).

Le gole del Pescara, come descritto nell'inquadramento geologico generale, sono strette e dai fianchi molto acclivi e si inseriscono all'interno della struttura carbonatica del M. Morrone. Il fondovalle, nell'area della discarica, è costituito da depositi quaternari formati da falde detritiche e conoidi fluvio-alluvionali provenienti dalla struttura carbonatica incassante, interdigitati con i depositi del

fiume Pescara. La datazione di questo corpo sedimentario è ascrivibile, secondo diversi autori, al Pleistocene superiore (a partire dai 23.000 anni fa) o all'Olocene. Come in quasi tutto il tratto delle gole, a causa della risalita di acque sulfuree, si formano corpi di travertino (travertinous tufa) che hanno in un qualche modo ostruito il corso del fiume e hanno consentito la deposizione di facies limoso argillose fluvio-palustri. All'interno dei limi sotto la discarica e lungo il corso attuale del fiume si incontrano depositi a granulometria grossolana di facies fluviale di barra come si può notare nello schema di Figura 13.

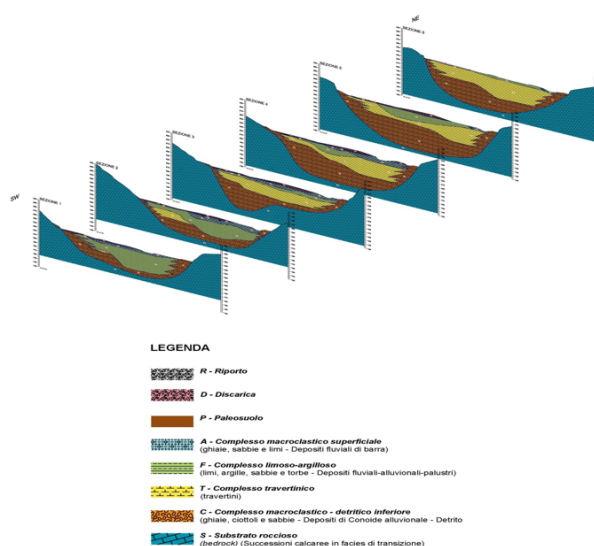


Figura 13: Modello geologico dell'area di studio, in legenda vengono riportati i diversi complessi litologici in cui sono filtrati i piezometri oggetto di studio di questa tesi.

Si distinguono i seguenti complessi idrogeologici o unità idrogeologiche definiti in base a: litologia dominante, distribuzione dello spessore, giacitura del tetto e del letto, tipo e grado di permeabilità (per porosità o per fratturazione; acquifero, acquitardo, aquiclude) e distribuzione dei valori di conducibilità idraulica (derivati dalle prove in situ effettuate) con una stima del valore/range atteso più probabile.

Complesso macroclastico superficiale (A)

Depositi fluviali costituiti da ciottoli, ghiaie e sabbie (macroclastiti) con tenore variabile in matrice sabbio-limosa, intercalate a depositi fini di argine o di esondazione limoso-sabbiosi o sabbiosi. Tali depositi costituiscono un acquifero ad alta permeabilità.

Complesso limoso-argilloso (F)

Depositi palustri e lacustri composti da limi, limi argillosi e subordinati limi sabbiosi, con occasionali intercalazioni sabbiose o sabbioso-limose. Il complesso è da considerarsi un acquitardo a media permeabilità. Tra il complesso limoso-argilloso F e il Complesso Travertinico T sottostante è stato individuato localmente anche un complesso alluvionale (costituito soprattutto da sabbie,

ghiaie in misura minore, con tenore variabile in matrice sabbio-limosa) che è stato denominato Complesso macroclastico intermedio.

Complesso travertinico (T)

Travertini (calcareous tufa) in facies fitoclastica e fitoermale formatisi per risalita di acque sulfuree fredde all'interno di un sistema fluviale. I travertini costituiscono un acquifero con buona permeabilità per porosità primaria e soprattutto per fratturazione e carsismo.

Complesso macroclastico e detritico inferiore (C)

Depositi di conoide, detriti di versante e frane, costituiti da breccie, ciottoli e ghiaie in subordinata matrice sabbiosa talvolta con episodi più fini. Costituisce un acquifero poroso a permeabilità da molto alta a elevata.

Substrato roccioso-Bedrock

Calcarei detritici e calcareniti fratturate, a luoghi intensamente, che generano un acquifero fratturato e potenzialmente carsificabile a permeabilità media.

1.4.4 Geochimica delle acque

In relazione alla storia geologica dell'area ed ai complessi acquiferi sopra descritti le acque dell'area possono essere classificate come bicarbonato alcalino terrose. In particolare, le acque legate al massiccio del Gran Sasso, che alimentano le sorgenti del fiume Tirino e, in parte, anche quelle di Capo Pescara (Popoli), risultano essere chimicamente omogenee con un prevalente arricchimento dello ione calcio (Petitta & Tallini, 2002). Le acque che alimentano le suddette sorgenti sono inoltre caratterizzate da valori relativamente elevati di solfati (dell'ordine di circa 20 ppm) e da un rapporto Ca/SO₄ pressoché costante, ad indicare un contributo di acque circolanti nel substrato evaporitico triassico (Petitta & Tallini, 2002; Fig. 14).

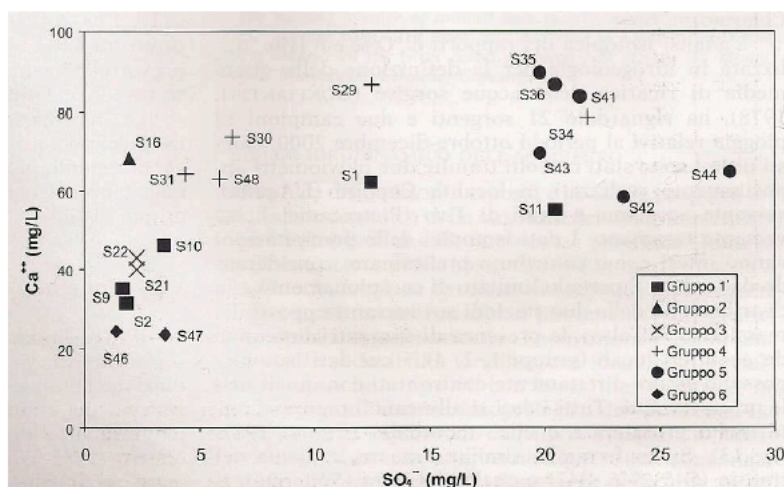


Figura 14: Relazione tra ione calcio e ione solfato nelle acque del sistema idrico del massiccio del Gran Sasso. Il gruppo 5 comprende le sorgenti del Tirino e di Capo Pescara (Petitta & Tallini, 2002).

2. STORIA DEL SIN (Sito di Interesse Nazionale) DI BUSSI SUL TIRINO

Il SIN di Bussi sul Tirino è stato istituito nel 2008, a fronte di un quadro di elevata contaminazione delle acque sotterranee e dei terreni. L'area del SIN comprende le aree del complesso industriale (appartenute nel corso degli anni a diverse società come Montecatini, Montedison, Montefluos e Ausimont fino al 2002 e successivamente di proprietà Solvay), le due aree poste a monte degli stabilimenti, dove erano state autorizzate negli anni '80 due discariche per lo stoccaggio di inerti (discarica 2A e discarica 2B), e due discariche abusive (località Tre Monti e discarica adiacente la discarica 2A) per un totale di circa 234 ha (Dossier Legambiente, "Bonifiche dei siti inquinati", 2014).

Come conseguenza di questa illegale pratica di sversamento e abbancamento di rifiuti su terreni naturali non adeguatamente protetti e impermeabilizzati, le acque di falda non sono più state utilizzabili a fini potabili ed alimentari, solo a partire dal 2007, grazie alle denunce di associazioni e movimenti. Prima di allora il campo pozzi di Colle Sant'Angelo serviva 700 mila persone, compresi gli abitanti di Pescara e Chieti. Fin dal 1992 sono state trovate tracce di organo-clorurati nelle acque del campo pozzi di Colle Sant'Angelo, fatto poi confermato da indagini successive (Di Molfetta e Fracassi, 2008).

Per tutta questa serie di motivi il sito di Bussi sul Tirino è stata definita "la più grande discarica di rifiuti chimici di tutta Europa".

La criticità del sito di Bussi assume rilievo nazionale nel 2007 a seguito della scoperta da parte del Corpo Forestale dello Stato (ora confluito nell'Arma dei Carabinieri) di ingenti quantitativi di rifiuti industriali in una zona adibita a discarica abusiva a stretto contatto con la confluenza tra i fiumi Tirino e Pescara. La contaminazione delle matrici ambientali deriva dalle attività industriali esercitate per oltre un secolo nel polo chimico, inclusa la produzione bellica protrattasi nel corso dei due conflitti mondiali, tra i cui prodotti figurava anche il gas yprite; all'interno del polo operava anche la SIAC, che ha prodotto a lungo piombo tetraetile, additivo di carburanti (Commissione Parlamentare di Inchiesta sugli Ecoreati, 2016).

La discarica abusiva denominata "I tre monti" (zona prospiciente l'omonima stazione ferroviaria) è pertanto localizzata in una posizione estremamente critica, dove si concentra circa un terzo di tutte le acque dell'Abruzzo, con scorrimento sia superficiale (fiume Pescara e fiume Tirino, suo affluente) che sotterraneo e al confine tra il parco nazionale Gran Sasso e il parco nazionale Maiella Morrone. Nella discarica sono stati abbancati rifiuti di diversa origine, in primis scarti di produzione industriale misti a rifiuti di demolizione.

Fu l'abbondanza di acqua e la disponibilità di energia elettrica a favorire, nei primi anni del '900, il primo insediamento industriale nella zona: un impianto di elettrolisi del cloruro di sodio. In seguito tra il 1907 e il 1931 si introdusse la lavorazione dell'alluminio mediante elettrolisi (prima volta in assoluto in Italia), mentre successivamente lo stabilimento stesso si specializzò nella produzione di ferro-silicio, clorati, cloruro di benzile e ioduro, fin quando tra il 1928 e il 1931 la Montecatini rilevò le aziende che si erano sviluppate progressivamente nell'area di Bussi. Lo stabilimento in seguito, durante il periodo della seconda guerra mondiale, venne reso organizzativamente dipendente dal Ministero della Difesa, divenendo così utile per la produzione di esplosivi e altri prodotti bellici, tra cui la "yprite".

Il dopo guerra quindi rappresenta un periodo di stasi per lo stabilimento, che riprende le sue attività solamente nei primi anni '60, con l'avvio degli impianti clorometani, per lo smaltimento del cloro formatosi dall'elettrolisi del cloruro di sodio. I residui della lavorazione e della distillazione dei clorometani (le peci clorurate), cominciarono ad essere scaricati direttamente nel fiume Tirino (fatto sostenuto e provato durante l'inchiesta giudiziaria).

È solamente dal 1963 in poi che la Montedison, comincia ad usufruire della discarica I Tre Monti per lo smaltimento delle peci pesanti, sfruttando il fatto che questa ai tempi fosse costituita da un interrimento nella zona golenale del fiume Pescara (Francani et al., 2010).

Nel marzo 1966 lo stabilimento di Bussi entra a far parte della Montecatini-Edison, poi Montedison.

In questi stessi anni, Bussi Officine, intraprende la produzione di antidetonanti a base di piombo tetraetile per le benzine. Allo stesso tempo viene preparato e successivamente eseguito il progetto per la costruzione dell'autostrada A24 e, nel 1970 vengono costruiti i primi piloni del viadotto che in parte vengono infissi proprio nella discarica divenuta nel tempo abusiva. Contemporaneamente, sempre durante i primi anni '70, il Tirino continua ad essere il luogo prediletto allo sversamento delle sostanze reflue di produzione, in particolar modo di fanghi al piombo.

Gli anni '80 sono contrassegnati da una sostanziale continuità con lievi e continui incrementi dei quantitativi delle produzioni storiche: Soda Caustica, Ipoclorito, Acqua Ossigenata, Clorometani ed altro ancora. Nel periodo 1985-90 la Montedison è interessata da un pesante conflitto per il suo controllo, viene infatti riorganizzata dando vita a diverse società di settore, quali ad esempio: Montedipe, Montefibre, Himont, Ausimont ecc.

Il 18 dicembre 1991, Montefluos e Ausimont si fondono in un'unica società, consolidando così la proprietà e la gestione del sito in un unico soggetto giuridico e tra il 1992 e il 1994, al di fuori dell'area attualmente di proprietà di Solvay, viene realizzata la Turbogas-Edison, che produce energia elettrica a partire da metano.

A seguito di disavventure e tragici avvenimenti (suicidio di Gardini), Montedison passa in mano alle banche creditrici che daranno il via ad un'operazione di ristrutturazione aziendale molto severa. Edison diviene proprietaria dello stabilimento.

Nel 2001, la SOLVAY esercita il suo diritto di prelazione per l'acquisto dell'intera AUSIMONT, operazione che viene perfezionata e conclusa nel maggio del 2002, con il passaggio nel gruppo SOLVAY della fabbrica di Bussi. Dall'1 gennaio 2003 Solvay si trasforma in Solvay Solexis e nel gennaio 2005 viene fondata Solvay Chimica Bussi S.p.A., spin off della Solvay Solexis. La società di spin off è proprietaria degli impianti e dell'attività produttiva mentre la proprietà del sito resta in capo a Solvay Solexis.

Dal 2016 il sito industriale, in fase di quasi dismissione, cambia ancora proprietario passando alla Società Chimica Bussi.

2.1 STATO DI CONTAMINAZIONE DELLO STABILIMENTO

Nel 2004 Solvay ha commissionato a ENSR delle indagini di caratterizzazione ambientale a seguito delle quali è stato riscontrato un elevato grado di inquinamento nelle aree intorno allo stabilimento.

Questa contaminazione è imputabile ad un rilascio diretto nel terreno di sostanze inquinanti da parte degli impianti e all'utilizzo di rifiuti aziendali come materiali di riporto (ISPRA, 2009).

Sono state così individuate quattro diverse zone di contaminazione direttamente correlata alla tipologia di impianto industriale ivi presente. In particolare, dove era situato l'impianto SIAC, che si occupava della produzione di antidetonanti per le benzine, sono state riscontrate elevate concentrazioni di piombo e piombo tetraetile. Nella parte occidentale, dove era attivo l'impianto per la produzione di cloro-soda, sono stati riscontrati alti valori di mercurio. Nella porzione centrale invece, in presenza dell'impianto dei cloro-metani sono state misurate elevate concentrazioni di composti clorurati e mercurio, così come nella restante parte dello stabilimento (ISPRA, 2009).

In seguito alla caratterizzazione del 2004, sono state messe in opera da Solvay due barriere idrauliche di emergenza all'interno del materasso alluvionale di riempimento della bassa valle del Trino: una, areale, costituita da pozzi localizzati in punti distanziati tra loro, riferita all'acquifero superficiale e realizzata nel 2005 all'interno dello stabilimento, potenziata fino al raggiungimento di 16 pozzi; l'altra, lineare, costituita da quattro pozzi di emungimento e riferita all'acquifero profondo, realizzata nel 2008 (ISPRA, 2009).

2.1.1 Contaminazione della discarica i tre monti e messa in sicurezza.

In località I Tre Monti, sulla sponda sinistra del fiume Pescara, a monte della confluenza del fiume Tirino, in terreni che sono stati di proprietà delle società che hanno gestito lo stabilimento di Bussi Officine, nel 2005, nell'ambito di un'indagine ambientale diretta dalla Procura della Repubblica di Pescara, è stata scoperta una discarica abusiva, priva di qualsiasi tipo di impermeabilizzazione, di circa 33.000 m² utilizzata in passato per lo smaltimento di rifiuti provenienti prevalentemente dall'impianto di produzione dei cloro-metani (ISPRA, 2009). Tutti i punti di campionamento dell'area presentano alti tassi di inquinamento fino alla profondità media di 3,7 m dal piano campagna equivalenti a circa 138.600 m³ di terreno contaminato o potenzialmente contaminato (ISPRA, 2009).

Sulla base delle indagini effettuate e considerando la scoperta di rifiuti interrati di diversa origine, in particolare (come descritto nel paragrafo precedente) scarti di produzione industriale misti a rifiuti di demolizione, si rese necessario predisporre un progetto di Messa in Sicurezza d'Emergenza (MISE), con l'obiettivo di evitare un'ulteriore migrazione delle sostanze nocive dal sito verso zone non colpite dalla contaminazione e soprattutto per impedirne il contatto con la popolazione (Napoleoni et al., 2010) oltre che per eliminare o attenuare l'effetto della ricarica, sia diretta che laterale del fiume Pescara verso il sottosuolo della discarica.

La decisione dunque è stata quella di realizzare una barriera superficiale di copertura (*capping*). Tale barriera superficiale è stata posta al di sopra della superficie, rimodellata e regolarizzata per conferire delle pendenze tali da favorire il deflusso spontaneo delle acque di ruscellamento, convogliate mediante un sistema di canalette perimetrali e pozzetti di raccolta delle acque. Tale barriera ha lo scopo anche di impedire la fuoriuscita di gas e vapori, che in ogni caso vengono collettati e fatti sfogare, previa filtrazione, con un sistema di tubazioni di drenaggio del biogas dotati di cappellotti di sfiato in sommità, muniti di sistema filtrante a carboni attivi.



Figura 15: Foto area della discarica allo stato attuale. In blu viene mostrato l'andamento del fiume Pescara in prossimità della discarica; con le stelle rosse vengono invece rappresentati i piezometri sottoposti a campionamento per le analisi chimiche ed isotopiche; con i cerchi neri vengono invece rappresentati: la confluenza tra il fiume Pescara e Tirino, la stazione ferroviaria di Bussi sul Tirino e l'autostrada A24.

In particolare, l'intervento per la realizzazione del *capping* è consistito in:

- Posa di un geotessile non tessuto con la funzione di separare il materiale contaminato dal terreno di nuovo apporto;
- Regolarizzazione della superficie con materiale di nuovo apporto;
- Posa in opera di un geotessile filtro accoppiato ad una georete tridimensionale, al fine di intercettare eventuali gas;
- Posa in opera di una geomembrana in HDPE (polietilene ad alta densità) di spessore 1,5 mm, con adeguata resistenza allo strappo e alle forature;
- Posa di geotessile antipunzonamento;
- Posa di geocomposito antierosivo (sulle sole superfici inclinate);
- Strato finale in materiale drenante con funzione di zavorratura e drenaggio.

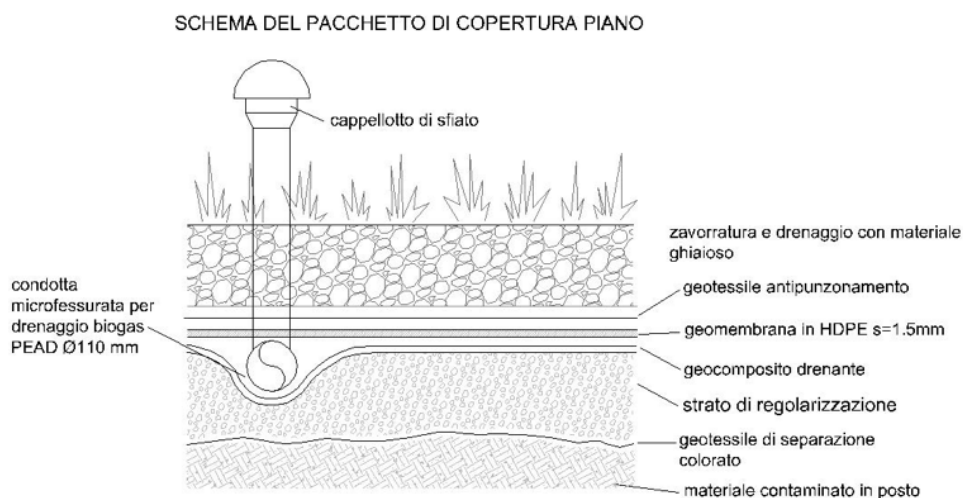


Figura 16: Schema dell'opera di *capping*

Il completamento della MISE è stato integrato dalla messa in opera di un palancoleto metallico verticale con giunti a tenuta (barriera fisica sospesa), spinto fino a profondità massima di 22 metri, che isola il corpo dei rifiuti sia verso monte che sul lato della ferrovia.

Tale opera permette di eliminare o attenuare il fenomeno del dilavamento del corpo dei rifiuti a causa del continuo scambio idraulico sotterraneo che avviene tra le falde superficiali e profonde e le acque del fiume Aterno-Pescara, adiacente al sito oltre che per diminuire l'apporto di ricarica dal massiccio carbonatico del Monte Castelluccio da nord. Prima dell'infissione delle palancole è stato predisposto un piano di investigazioni supplementari rispetto a quelle già disponibili con lo scopo di verificare puntualmente l'eventuale presenza di trovanti o di lenti di terreno particolarmente addensato e/o litoide che avrebbero potuto costituire un problema all'infissione delle palancole.

Tale opera, come vedremo nella tesi, ha determinato anche una diminuzione dell'apporto di ossigeno all'acqua di ricarica con effetti evidenti sulla dinamica di degradazione delle molecole dei clorurati.

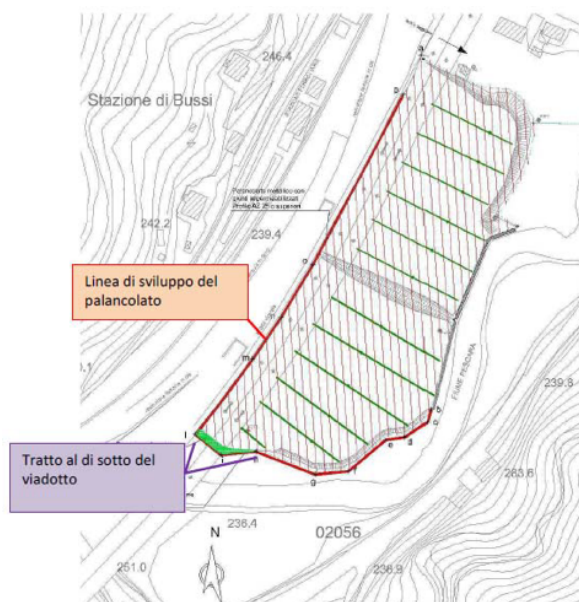


Figura 17: Tracciato del palancoleto metallico (evidenziato in rosso)

2.1.2 Campo pozzi di Colle Sant'Angelo

Il campo pozzi di "Colle S. Angelo" è ubicato nei territori comunali di Castiglione a Casauria e Tocco di Casauria, in corrispondenza delle Gole di Popoli, lungo la fascia di subalveo del Pescara.

Il campo pozzi si è sviluppato a partire dagli anni '80 e fin dalla sua origine è stato gestito dalla Azienda Comprensoriale Acquedottistica (ACA) con sede a Pescara: il suo ruolo è di primaria importanza nell'approvvigionamento idropotabile dei comuni della Val Pescara, compreso il capoluogo, in quanto forniva all'Acquedotto "Giardino" una portata di circa 440 l/s, a fronte di una potenzialità massima di oltre 700 l/s. Gli abitanti complessivamente serviti arrivavano al massimo a circa 700.000.

Il campo pozzi di Colle Sant'Angelo è localizzato a 2,2 km a valle di Bussi Officine e della discarica I Tre Monti ed è costituito da 8 pozzi, di cui 5 localizzati in sinistra idrografica rispetto al fiume Pescara e 3 in destra idrografica. I pozzi, presentano diametri variabili tra i 400 e 500 mm e raggiungono una profondità compresa tra 32,10 e 62,80 m da p.c.

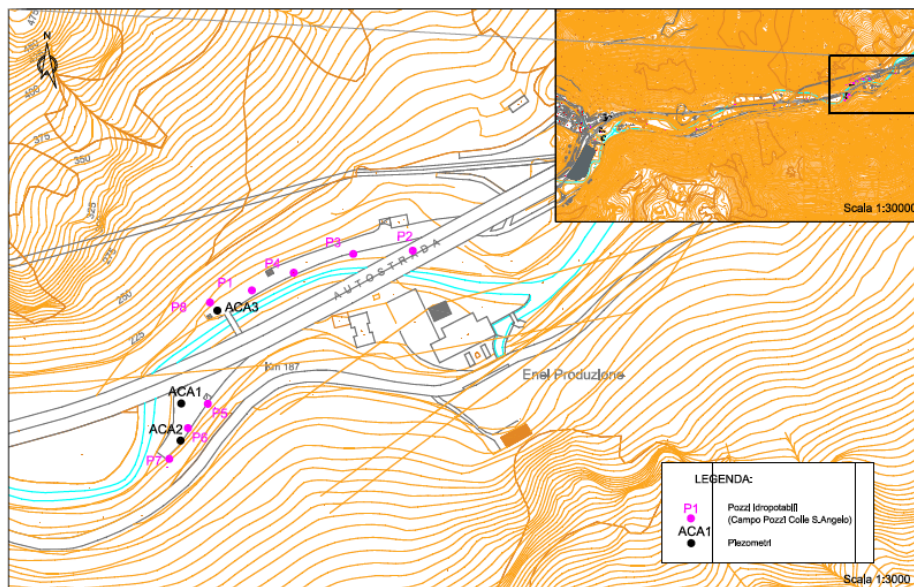


Figura 18: Campo pozzi Colle S. Angelo

Tutti i pozzi, ad eccezione del numero 6, che filtra anche la falda superficiale, filtrano prevalentemente la falda profonda del materasso di riempimento delle Gole di Popoli.

Nel 1986 il geologo Molinari, sotto incarico della Montefluos, effettua nell'area una relazione ambientale-geologica riscontrando un possibile inquinamento ambientale, data la presenza di discariche a monte e svariate contaminazioni.

Nel 1992 viene per la prima volta acclarato l'inquinamento al campo pozzi di Colle Sant'Angelo per la presenza di sostanze organo alogenate totali pari a 16 µg/l, valore inferiore ai limiti di legge del tempo, corrispondente a 30 µg/l (DPR 236/88).

Entrano in vigore, il 25/12/2003 nuovi limiti di legge (ai sensi del D. Lgs 31/2001) per la potabilità delle acque, che abbassano il precedente limite di 30 µg/l a 10 µg/l per la sommatoria di tetracloroetilene e tricloroetilene e l'anno successivo ARTA Abruzzo, nell'ambito di un monitoraggio delle acque del fiume Pescara, scopre la presenza di inquinamento in tutti gli 8 pozzi del Campo Sant'Angelo. In particolare, tra il 2004 e il 2007, si attesta la concentrazione massima di **12,8 µg/l** di tricloroetilene (la concentrazione soglia di contaminazione "CSC" è invece pari a **1,5 µg/l**) e tetracloroetilene (CSC pari a **1,1 µg/l**), superiori ai limiti di legge (Colombo, 2009).

Nel 2007 il campo pozzi di Colle Sant'Angelo viene chiuso.

2.1.3 Stato attuale del processo.

Il processo per disastro ambientale ed avvelenamento di acque destinate al consumo umano, in Corte d'Assise di Chieti, si è concluso in primo grado (dicembre 2014) con l'assoluzione dei 19 imputati. La sentenza non ha riconosciuto l'avvelenamento doloso delle acque e ha derubricato il reato di disastro ambientale in disastro colposo e giudicato gli imputati non colpevoli per sopraggiunta prescrizione.

Nello scorso febbraio la Corte d'Assise d'Appello dell'Aquila ha ribaltato la sentenza di primo grado ed ha riconosciuto 10 imputati colpevoli di disastro ambientale colposo aggravato ed avvelenamento di acque colposo aggravata. I comportamenti aggravati sul disastro colposo impediscono la prescrizione del reato. Le condanne inflitte sono comprese fra 2 e 3 anni. Il giudizio è attualmente pendente in Cassazione.

L'obiettivo finale resta comunque la bonifica del territorio e l'applicazione del sacrosanto principio: "inquina paga" ("polluter pays principle"). La società Edison, oltre ad avere in carico l'obbligo della bonifica della discarica I Tre Monti, ha dovuto sborsare una cifra notevole in danno al Ministero dell'Ambiente ed alla Regione Abruzzo: i soldi saranno impiegati nella bonifica e protezione ambientale del SIN di Bussi sul Tirino.

2.1.4 Gli inquinanti (eteni clorurati)

I solventi clorurati (detti anche idrocarburi clorurati o organo clorurati), inquinanti di interesse per questo studio, sono composti di sintesi derivanti da idrocarburi con l'aggiunta di un alogeno, il Cloro (Cl); si tratti quindi di molecole composte da atomi di carbonio, idrogeno e cloro (Fig.19).

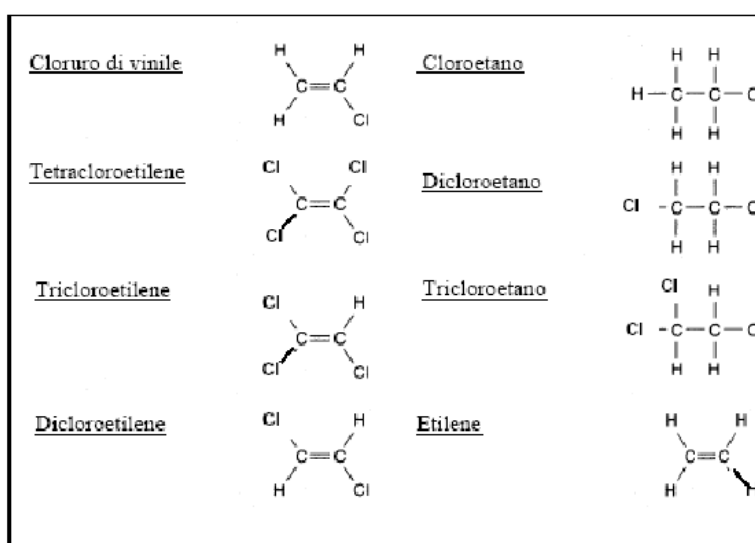


Figura 19: Formule di strutture di alcuni alifatici eteni ed etani clorurati.

Gli idrocarburi alifatici (a catena aperta) possono essere alcani o alcheni. Tra i primi ricordiamo l'1,1,1 e l'1,1,2 Tricloroetano e l'1,1 e l'1,2- Dicloroetano i quali,

a seguito di degradazione in molecole più semplici, possono dare luogo a Etano. Tra gli alcheni ricordiamo il Tetracloroetilene (PCE) e il Tricloroetilene (TCE), i quali, degradandosi, portano alla formazione di prodotti secondari quali trans-1,2-Dicloroetilene, cis-1,2-Dicloroetilene, 1,1-Dicloroetilene, Cloruro di Vinile Monomero (CVM) e, infine, Etilene (idrocarburo alcheno capostipite). Sono stati utilizzati per anni come sgrassanti e solventi di processo in vari settori industriali.

I solventi clorurati hanno una particolare stabilità indotta dal legame Carbonio-Cloro che conferisce loro una notevole persistenza nel mezzo poroso: ciò comporta che, una volta penetrati nell'ambiente, essi vengano degradati con molta difficoltà con conseguente accumulo degli stessi nell'ambiente. Inoltre la maggior parte di essi risulta idrofoba o comunque a bassa solubilità, il che comporta una forte tossicità dell'inquinante. Essendo poco miscibili in acqua, tendono a depositarsi nelle porzioni più basse dell'acquifero come fluidi a sé (NAPL). Infatti la loro alta densità (maggiore di quella dell'acqua) consente loro, oltre che di spostarsi lateralmente, di sprofondare nell'acquifero defluendo nel senso del gradiente morfologico del fondo e non nella direzione del flusso idrico. Tali composti rientrano tra gli elementi definiti DNAPLs (*Dense Non Aqueous Phase Liquids*).

Recenti ricerche hanno dimostrato che i solventi clorurati, come il Tetracloroetilene (PCE) o il Tricloroetilene (TCE), possono essere prodotti a seguito di processi industriali completamente differenti tra loro:

- 1) Sintesi industriale di prodotti commerciali: PCE e TCE, sin dagli anni '30, vengono sintetizzati tramite processi industriali petrolchimici, prima tramite clorurazione della molecola dell'acetilene e poi tramite clorurazione della molecola dell'etilene;
- 2) Sottoprodotto di rifiuto alto-bollente, da processi di sintesi di altri tipi di prodotti clorurati chiamati cloro-metani (molecola del metano a cui si sostituiscono atomi di cloro ad uno o più degli atomi di idrogeno) e in questo caso PCE e TCE, formano delle masse semi-fluide chiamate peci clorurate.

I solventi clorurati sono soggetti, come tutti i composti che si vengono a trovare a contatto con il mezzo poroso, alla naturale degradazione microbica in ambiente sia aerobico (falde libere) sia anaerobico (falde confinate). Il principale meccanismo di degradazione microbica anaerobica è la dealogenazione riduttiva, ovvero la sostituzione degli atomi di cloro con atomi di idrogeno, che porta alla formazione di prodotti di degradazione. Pertanto PCE, TCE, 1,1,1-TCA possono degradarsi in composti meno clorurati quali DCE (vari isomeri), VC ed Etilene; il percorso riduttivo della molecola è schematizzato in Fig.20. La conoscenza delle catene di degradazione risulta fondamentale al fine di determinare lo spettro

della sostanza da ricercare, nell'ipotesi, per esempio, che il VC sia prodotto di una degradazione di precursori maggiormente clorurati.

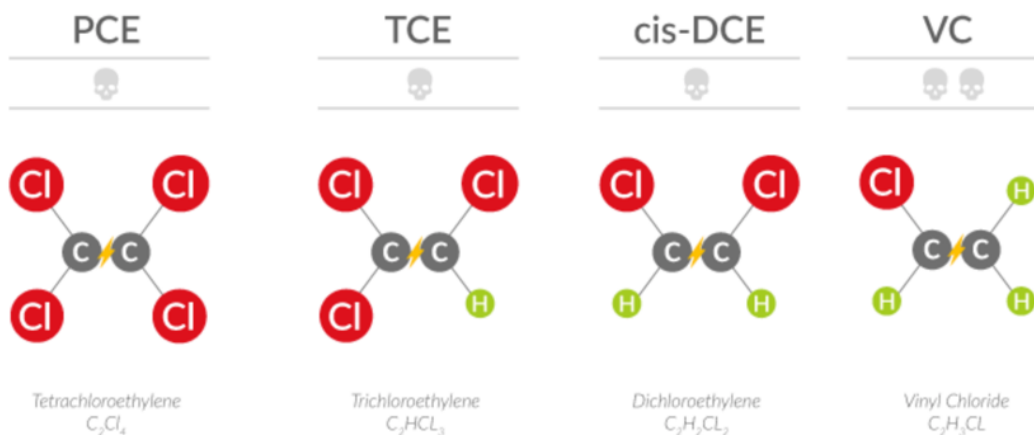


Figura 20: Sequenza di degradazione del PCE.

Per lo svolgimento di questo lavoro di tesi, si è deciso di applicare, come esposto nell'introduzione, le tecniche di analisi isotopiche per la caratterizzazione isotopica dell'area di indagine.

L'analisi sugli isotopi stabili del carbonio è stata realizzata attraverso l'approccio CSIA (*Compound Specific Isotope Analysis*), secondo il quale la composizione isotopica dei prodotti industriali, come una sorta di impronta digitale, può dipendere dalla composizione isotopica del materiale di partenza (materia prima impiegata nella produzione) e dai processi di produzione (Ertl et al., 1998; Beneteau et al., 1999; Elsner, 2010). Ciò significa che una stessa sostanza, caratterizzata da una determinata formula chimica, se prodotta con differenti processi industriali può presentare una composizione isotopica diversa, indicativa delle specifiche reazioni chimiche a cui è stata sottoposta durante il processo di sintesi. In questo modo, studiando i rapporti isotopici del ^{13}C dei singoli composti inquinanti, si è in grado di individuare la sorgente di contaminazione, se singola, o di individuare un caso di inquinamento diffuso.

La Compound Specific Isotope Analysis, applicata a questo studio, verrà in seguito approfondita.

2.1.5 Gli isotopi

Gli atomi di un particolare elemento hanno lo stesso numero di protoni e di elettroni ma possono avere un numero diverso di neutroni.

Un isotopo è un atomo di uno stesso elemento chimico, caratterizzato da stesso numero atomico "Z" (numero di protoni nel nucleo e di elettroni attorno al nucleo) ma da differente numero di massa "M" (cioè la somma di protoni e di neutroni nel nucleo) per un numero variabile di neutroni.

Se due nuclei contengono lo stesso numero di protoni, ma diverso numero di neutroni, i due nuclei avranno lo stesso comportamento chimico (con minime differenze nei tempi di reazione e nell'energia di legame, denominate collettivamente "effetti isotopici"), ma avranno comportamenti fisici, ed anche biochimici, differenti, essendo uno più pesante dell'altro; essi possono essere isotopi pesanti, se presentano un numero di massa più elevato di quello dell'atomo più abbondante in natura, o isotopi leggeri, se hanno un numero di massa più basso.

La differenza di massa dei nuclei degli isotopi di un dato elemento determina diverse proprietà chimico-fisiche e quindi diversi comportamenti nelle reazioni chimiche, fisiche e biologiche a cui l'elemento è sottoposto. Gli isotopi sono suddivisi in "isotopi stabili" (circa 340 in natura) e non stabili o meglio "isotopi radioattivi" (circa 3000 conosciuti ed altri 6000 ipotizzati). Questi ultimi hanno il nucleo che decade nel tempo emettendo particelle ed energia sotto forma di radiazioni.

Al contrario quelli stabili non subiscono alcun decadimento, mantenendo infatti una configurazione energetica e di massa stabile nel tempo.

Ad esempio l'Idrogeno (H) è formato da una miscela di 3 isotopi: il più abbondante, con un solo protone nel nucleo e quindi con numero di massa pari a 1 (^1H); il deuterio, stabile, con un protone ed un neutrone nel nucleo e perciò con un numero di massa pari a 2 (^2H); il trizio, radioattivo, con un protone e due neutroni nel nucleo e quindi con numero di massa pari a 3 (^3H) (figura 21).

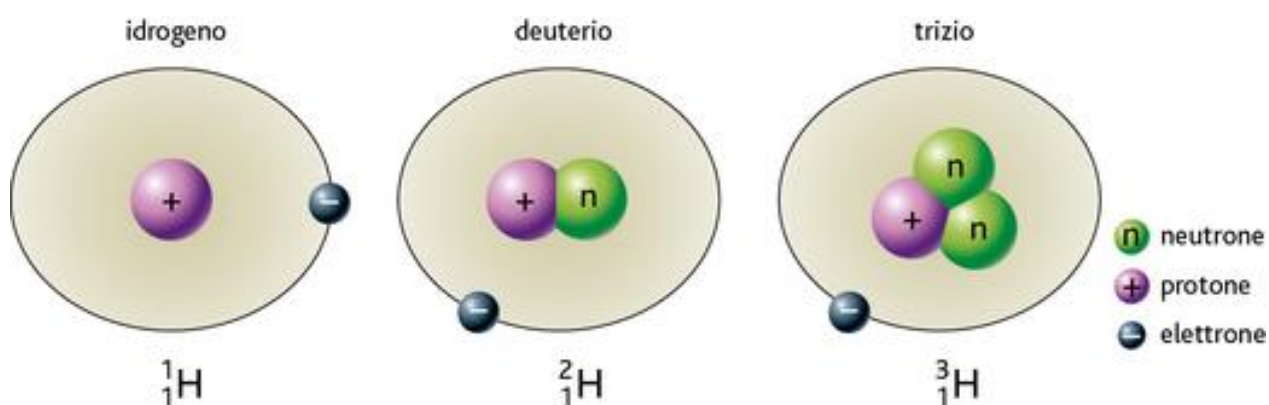


Figura 21: Isotopi dell'idrogeno.

3. MATERIALI E METODI

3.1 Rete dei punti di monitoraggio e del campionamento.

Nella fase iniziale del lavoro di tesi, è stato necessario individuare una rete di monitoraggio tenendo in considerazione tutti i piezometri e tutti i pozzi precedentemente installati durante il corso delle varie campagne d'indagini che si sono svolte nel tempo. Quindi sono stati considerati tutti i piezometri presenti nell'area indagata, ma in particolare l'attenzione si è focalizzata su quelli che sono stati installati durante la caratterizzazione della discarica I Tre Monti, effettuata dal Commissario Straordinario per l'emergenza nel bacino dell'Aterno-Pescara (IL COMMISSARIO DELEGATO, 2014) con un'indagine condotta nel 2013-2014 e non solo.

Sfruttando gli esiti di quella indagine e delle precedenti sono stati scelti alcuni piezometri di maggiore interesse, localizzati in corrispondenza del nucleo principale di contaminazione da peci clorurate (hot spot), nella parte orientale della discarica ed immediatamente a valle flusso. Sono anche stati scelti altri piezometri che potevano presentare un interesse specifico per la determinazione della sorgente di contaminazione rispetto ad altre potenziali sorgenti (stabilimento petrolchimico).

La raccolta dati e il campionamento delle acque di falda, è stata quindi svolta nel periodo compreso tra il 3 e il 6 aprile 2017, durante il quale sono stati misurati tutti i livelli piezometrici relativi alla rete di monitoraggio di cui sopra e allo stesso tempo sono stati prelevati 8 campioni di acqua di falda da altrettanti piezometri, di cui 4 posti all'interno della discarica I Tre Monti e 4 posti al di fuori. I piezometri che sono stati analizzati sono i seguenti:

- Pz-N (interno alla discarica); in prossimità della sorgente;
- Pz-M (interno alla discarica); in prossimità della sorgente;
- Pz-I (interno alla discarica); in prossimità della sorgente;
- Pz-D' (subito a valle della discarica); posizionato a valle flusso della sorgente;
- Pz-F' (subito a valle della discarica); posizionato tra la discarica e il fiume Pescara;
- Pz-G (interno alla discarica); posizionato a monte della discarica;
- B3 (lungo la valle); punto disponibile più vicino al campo pozzi di Colle S'Angelo;
- Pz-1 (subito a valle della discarica).

La scelta è ricaduta sui punti prima elencati in quanto sono quelli in cui, a seguito di passati studi, sono state rinvenute le maggiori concentrazioni di contaminanti, in particolare: "Pz-G" poiché filtrato nel substrato e caratterizzato da un alto tenore di VC (Cloruro di Vinile); il piezometro "B3" in quanto punto più disponibile vicino al campo pozzi con le maggiori concentrazioni rilevate a seguito delle indagini svolte nel 2012.

Nella tabella 1 sono stati raggruppati tutti i piezometri e tutti i pozzi che sono stati esaminati durante lo svolgimento di questo lavoro di tesi; sono stati suddivisi tenendo conto delle unità acquifere che i tratti filtrati di ogni piezometro e pozzo intercettano.

Id	Coordinate Assolute		Acquifero Filtrato	Id	Coordinate Assolute		Acquifero Filtrato	Id	Coordinate Assolute		Acquifero Filtrato
Pz-A'	13.847	42.192	Acquifero Superficiale	Pz-B'	13.848	42.193	Travertino	Pz-A	13.847	42.191	Acquifero Profondo
Pz-Z	13.851	42.194		Pz-P'	13.850	42.194		Pz-B	13.848	42.192	
Pz-E'	13.849	42.191		Pz-1	13.850	42.194		Pz-O	13.849	42.193	
Pz-Q'	13.848	42.191		Pz-D'	13.850	42.195		Pz-O'	13.849	42.193	
R	13.848	42.192		Pz-F'	13.851	42.193		Pz-P	13.849	42.194	
N	13.851	42.193		Pz-3	13.850	42.193		Pz-D	13.850	42.194	
M	13.852	42.194		Pz-4	13.850	42.192		Pz-C	13.851	42.194	
A2	13.850	42.196		S	13.849	42.192		Pz-F	13.851	42.193	
P 41	13.851	42.195		L	13.849	42.192		Pz-E	13.849	42.191	
P 23.1	13.851	42.195		Z	13.850	42.193		Pz-Q	13.848	42.191	
PF 59.1	13.851	42.195		T	13.849	42.193		H	13.849	42.192	
				V	13.850	42.193		B3	13.874	42.198	
				I	13.850	42.194		ACA 7	13.878	42.198	
				A5	13.855	42.197		ACA 8	13.878	42.199	
			A3	13.862	42.196	ACA MONTE	13.878	42.198			
			PP5	13.851	42.195	ACA VALLE	13.878	42.199			
			PF 59.2	13.851	42.195	ACA 6	13.878	42.198			
			PF 60.1	13.852	42.196	ACA 4	13.879	42.200			
			P 23.2	13.851	42.195	P3 ACA	13.879	42.199			
						C2	13.884	42.200			
						B5	13.870	42.198			
						C1	13.856	42.196			
						ACA 2	13.881	42.200			
						ACA 3	13.880	42.200			
						ACA 5	13.878	42.199			
						PF 60.3	13.852	42.196			
						PF 60.2	13.852	42.196			

Tabella 1: Suddivisione e presentazione dei piezometri oggetto di studio di questa tesi; le coordinate assolute sono riferite al sistema WGS-1984.

Nella figura 22 viene mostrata l'ubicazione dei piezometri sottoposti a campionamento per le analisi dei contaminanti e per quelle isotopiche, mentre nelle figure 3 e 4 viene mostrata l'ubicazione di tutti i punti della rete di monitoraggio analizzati nell'aprile del 2017.

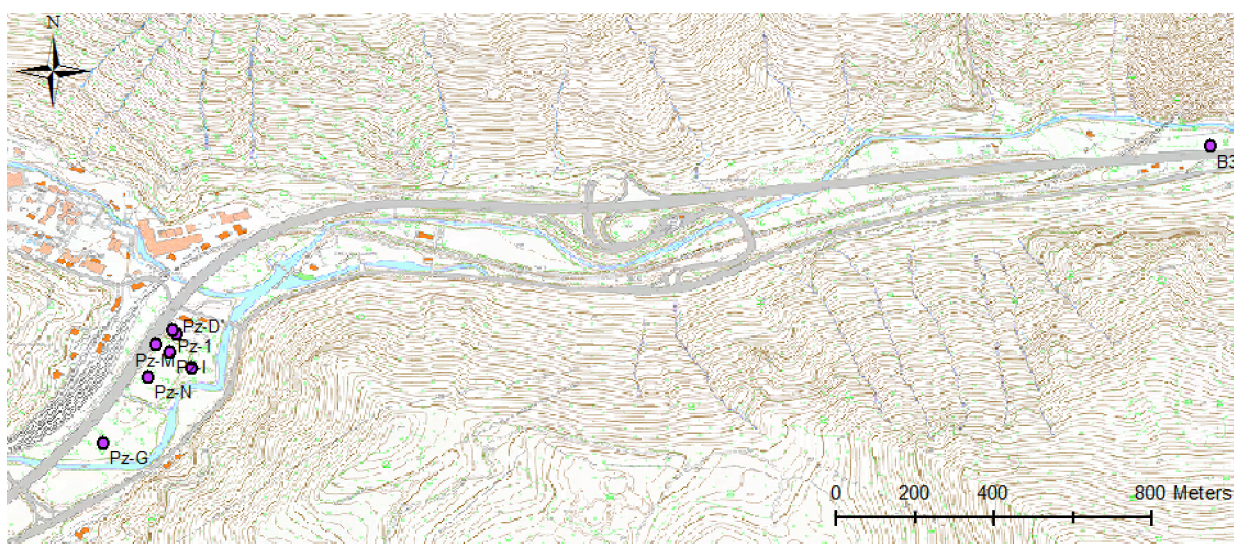


Figura 22: Ubicazione dei piezometri sottoposti a campionamento per le analisi dei contaminanti e degli isotopi.

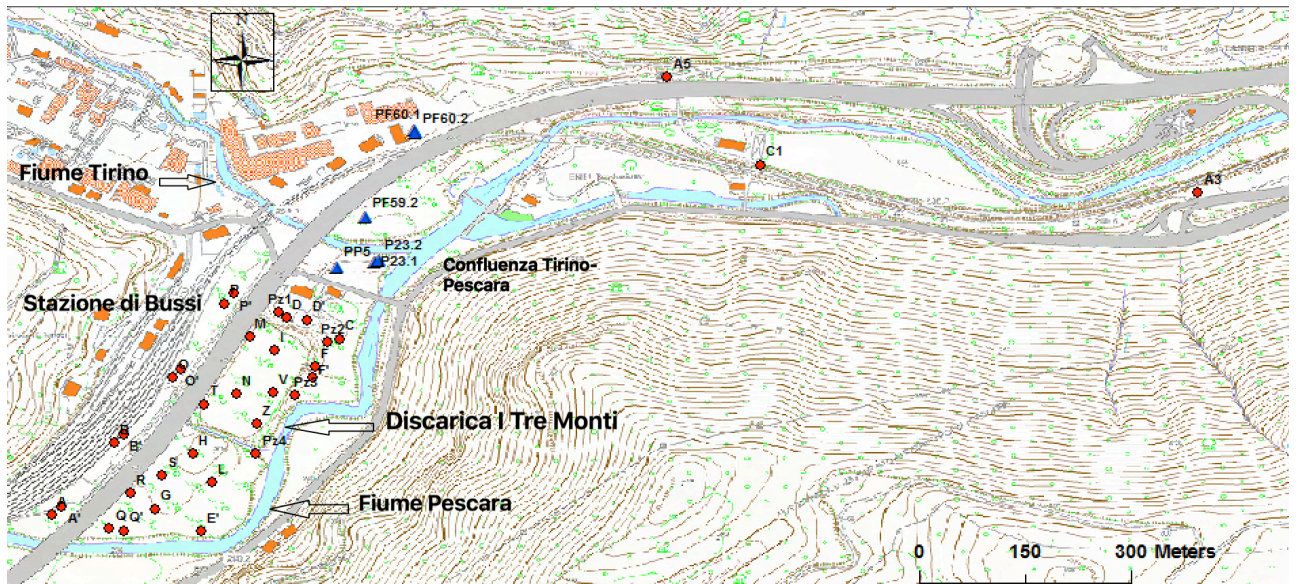


Figura 23: Ubicazione di tutti i piezometri esaminati presenti nell'area della discarica.

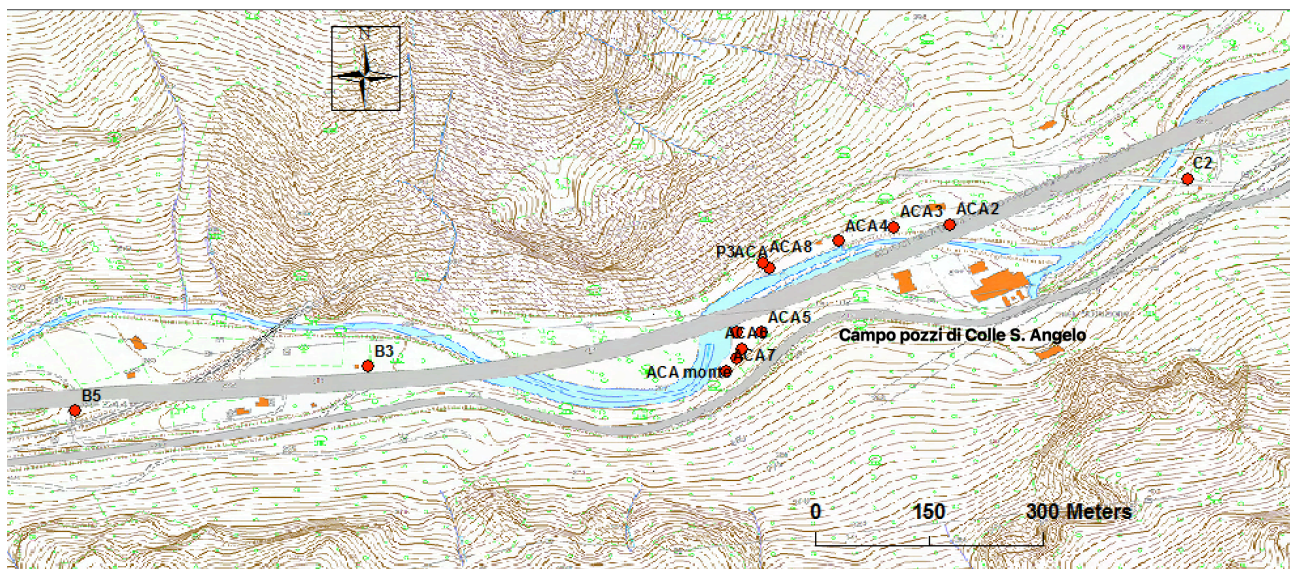


Figura 24: Ubicazione di tutti i piezometri e pozzi presenti lungo la valle del Pescara e al campo pozzi di Colle S. Angelo.

3.1.1 Caratteristiche dei piezometri e dei pozzi della rete di monitoraggio

I piezometri e i pozzi selezionati, sono stati installati a seguito di varie indagini che si sono susseguite nel corso degli anni.

La maggior parte dei piezometri sono stati installati durante la caratterizzazione effettuata dal Commissario Straordinario per l'emergenza nel bacino dell'Aterno-Pescara durante il 2013-2014. Altri sono invece stati installati dal Corpo Forestale come il piezometro "B3" ed altri ancora, come il Pz-1 durante l'indagine tenuta dalla Procura della Repubblica di Pescara nel 2007.

I piezometri che sono stati sottoposti al campionamento per l'analisi dei contaminati e per le analisi isotopiche vengono mostrati nella tabella seguente dove vengono riportate le principali caratteristiche di ogni punto, mentre nella

tabella 2 vengono riportati tutti i piezometri e tutti i pozzi che sono stati oggetto di studio di questa tesi suddivisi per unità acquifera.

ID	G	M	N	I	D'	F'	Pz1	B3
Profondità [m da p.c.]	80	12	12	40	20	20	13.5	18
Tratto filtrato [m da p.c.]	64-80	10-12	3-12	24-40	4.6-20	6-20	0-13.5	7-18
Metà tratto filtrato [m da p.c.]	72	11	7.5	32	12.3	13	6.75	12.5
Acquifero filtrato	Bedrock	Acquifero Superficiale	Acquifero Superficiale	Travertino	Travertino	Travertino	Travertino	Acquifero Profondo
Anno di perforazione	2014	2014	2014	2014	2014	2014	2007	2012

Tabella 2: Presentazione delle principali caratteristiche dei piezometri sottoposti a campionamento.

Di seguito quindi verranno espone le motivazioni per cui sono stati selezionati proprio i piezometri presenti nella tabella 2.

In particolare:

- **Pz-G:** questo piezometro è filtrato nel bedrock, come descritto nella tabella 2, è situato a monte della discarica ed è stato scelto in quanto caratterizzato da un alto tenore di VC (Cloruro di Vinile) con un valore pari a 61,6 µg/L, valore ben superiore alla concentrazione soglia di contaminazione (CSC) pari a 5 µg/L.
- **Pz-M:** questo piezometro (Fig.25) è filtrato nell'acquifero superficiale; si è deciso di analizzare le acque di questo piezometro in quanto i valori di concentrazione dei principali contaminanti erano piuttosto superiori rispetto al valore limite, in particolare il PCE presentava un valore di 10900 µg/L (CSC pari a 1,1 µg/L), il TCE aveva un valore di 12800 µg/L (CSC pari a 1,5 µg/L), in più dalle analisi è risultato un valore alto anche di Esacloroetano 298 µg/L (CSC pari a 0,05 µg/L) e di VC con una concentrazione pari a 1040 µg/L (CSC pari a 5 µg/L).
- **Pz-N:** anch'esso filtrato in corrispondenza dell'acquifero superficiale e interno alla discarica. I valori di concentrazione per il PCE, TCE, Esacloroetano e VC venivano di gran lunga superati rispetto alle concentrazioni soglia di contaminazione. In particolare è stato riscontrato un alto valore in TCE (7780 µg/L a fronte di una CSC pari a 1,5 µg/L).



Figura 25: Pz-M

- **Pz-I**: appartenente alla famiglia dei piezometri filtrati nel complesso del Travertino, si trova all'interno della discarica ed i suoi valori di contaminanti superavano in tutti i casi (PCE, TCE, Esacloroetano e VC) i limiti di concentrazione soglia.

- **Pz-D'**: come Pz-I è filtrato nell'unità del Travertino (Fig.26); si trova subito a valle flusso rispetto alla zona sorgente di contaminazione e nei suoi campioni sono stati riscontrati valori superiori alla CSC per i principali contaminanti.



igura 26: Pz-D'

- **Pz-F'**: anche questo piezometro è filtrato nel Travertino (Fig.27), si trova in sinistra idrografica rispetto al fiume Pescara e nei suoi campioni sono stati riscontrati valori molto elevati soprattutto per il PCE con un valore pari a 465 µg/L.

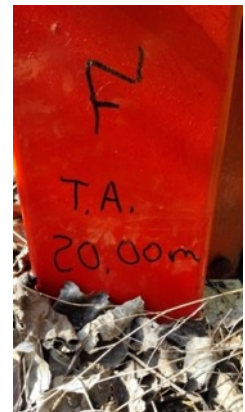


Figura 27: Pz-F'

- **Pz-1**: anche questo punto, come il Pz-D' è ubicato a valle flusso, subito fuori la discarica ed è filtrato nel Travertino; le concentrazioni di contaminanti riscontrate nei suoi campioni sono risultate tutte superiori rispetto alle CSC.

- **B3**: questo piezometro è stato scelto in quanto punto più disponibile vicino al campo pozzi con le maggiori concentrazioni rilevate a seguito delle indagini svolte nel 2012 (Fig.28).



Figura 28: B3 durante le operazioni di spurgo

Nella figura 29 viene riportata una delle mappe di concentrazione che è stata elaborata a seguito delle indagini relative alla caratterizzazione della discarica condotta nel 2014 dal Commissario Delegato e che mette in mostra i valori più elevati di concentrazione del PCE all'interno dell'area della discarica. Sulla base di questi esiti si è deciso di portare avanti le analisi sui medesimi punti di monitoraggio ed altri (non presenti in Fig.9), filtrati però in un'altra unità acquifera differente rispetto a quella mostrata in figura 9. Per altre mappe si rimanda alla visualizzazione del documento "Piano della caratterizzazione della discarica abusiva "I Tre Monti", Modello Concettuale Definitivo, Il Commissario Delegato, 2014".

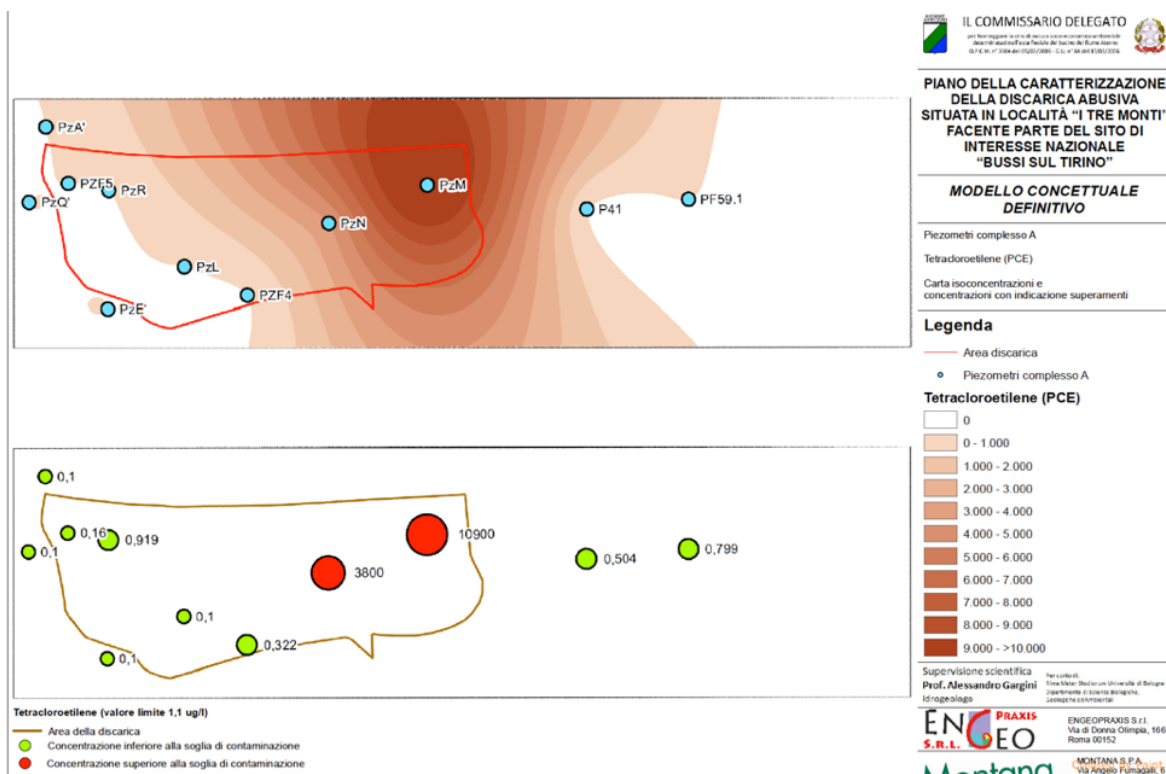


Figura 29: Mappa di concentrazione del PCE per l'unità acquifera superficiale relativa alla Caratterizzazione del 2014; vengono mostrati i piezometri oggetto di questa tesi.

In tabella 3, come esposto in precedenza, sono stati riuniti tutti i piezometri e tutti i pozzi analizzati durante lo svolgimento di questo lavoro di tesi, secondo le unità acquifere intercettate. Si passa dunque ad una breve descrizione dei punti della rete di monitoraggio.

Sigla	Profondità [m da p.c.]	Tratto Filtrato [m]	Acquifero filtrato	Sigla	Profondità [m da p.c.]	Tratto Filtrato [m]	Acquifero filtrato	Sigla	Profondità [m da p.c.]	Tratto Filtrato [m]	Acquifero filtrato
Pz-A'	20	3-7	Acquifero Superficiale	Pz-B'	20	8-20	Travertino	Pz-A	60	40-60	Acquifero Profondo
Pz-2	15,50	tutto filtrato		Pz-P'	20	10-20		Pz-B	80	24-80	
Pz-E'	20	3-12		Pz-1	13,5	0-13,5		Pz-O	80	60-80	
Pz-Q'	12	3-12		Pz-D'	20	4,60-20		Pz-O'	20	8-20	
R	20	11-15		Pz-F'	20	6-20		Pz-P	80	60-80	
N	12	3-12		Pz-3	6	tutto filtrato		Pz-D	80	60-80	
M	12	10-12		Pz-4	9	tutto filtrato		Pz-C	80	51-61	
A2	20,6	3-20,6		S	60	40-60		Pz-F	60	49-60	
P 41	10	1-8		L	9	6-9		Pz-E	60	39-60	
P 23.1	10	tutto filtrato		Z	60	40-60		Pz-Q	60	51-60	
PF 59.1	22,2	3-21,2		T	40	30-40		H	60	30-60	
				V	40	15-40		B3	18	3-18	
				I	40	21-40		ACA 7			
				A5	20	3-20		ACA 8			
			A3	25	3-25	ACA MONTE	64,25	35-68			
			PP5	61,30	51,30-61,30	ACA VALLE	36,5	22,3-42			
			PF 59.2	49	24-49	ACA 6	50	13,5-45,5			
			PF 60.1	14,60	3,60-14,60	ACA 4	33,8	6-29			
			P 23.2	49	24-49	P3 ACA	33	15-30			
						C2	13,70	3-13,70			
						B5	14	3-14			
						C1	17,5	2-17,5			
						A4	10	3-10			
						ACA 2					
						ACA 3					
						ACA 5					
						PF 60.3	100	85-100			
						PF 60.2	49	24-49			

Tabella 3: Rappresentazione dei piezometri utili per la redazione della piezometria.

Da monte verso valle per le tre unità acquifere sono stati misurati:

Acquifero Superficiale (Complesso Macroclastico Detritico Superficiale)

- **Pz-A', Pz-Q', Pz-E', Pz-2** che sono tutti piezometri posti nel perimetro esterno alla discarica e sono stati installati durante la caratterizzazione della discarica I Tre Monti effettuata dal Commissario Straordinario per l'emergenza nel bacino dell'Aterno-Pescara (IL COMMISSARIO DELEGATO, 2014) con un'indagine condotta nel 2014.
- **R, N, M** che sono tutti i piezometri posti all'interno della discarica ed installati anch'essi durante la caratterizzazione effettuata dal CS (Commissario Straordinario) nel 2014.
- **P41, P 23.1, PF 59.1**: i primi due situati in terreni di proprietà Solvay in corrispondenza della confluenza Tirino-Pescara (in destra Tirino e sinistra Pescara), mentre l'ultimo situato a valle della confluenza Tirino-Pescara in sinistra Tirino e in sinistra idrografica del fiume Pescara, localizzato tra questo e la linea ferroviaria. Realizzati tutti e tre dal CFS (Corpo Forestale Statale).
- **A2** realizzato da ARTA Abruzzo e localizzato all'esterno della discarica, subito dopo la confluenza tra il fiume Tirino e il fiume Pescara.

Complesso Travertinico

- **Pz-B', Pz-P', Pz-1, Pz-D', P-F', Pz-3, Pz-4**; ad eccezione di Pz-3 e Pz-4, sono tutti ubicati lungo il perimetro esterno della discarica. Pz-1, Pz-3 e Pz-4 sono stati realizzati dal Commissario Straordinario nel 2007; gli altri invece sono stati installati durante la caratterizzazione nel 2014.

- **S, L, Z, T, V, I** sono tutti posti all'interno della discarica ed installati nel 2014 dal Commissario Straordinario.
- **PP5, PF 59.2, PF 60.1, P 23.2**: i piezometri PP5 e P 23.2 sono situati in terreni di proprietà Solvay in corrispondenza della confluenza Tirino-Pescara realizzati dal CFS ad eccezione del PP5 (di proprietà Solvay); PF 60.1 realizzati dal CFS, situati a valle della discarica Tre Monti, in sinistra Tirino e in sinistra Pescara, nei terreni occupati in passato dalle Officine Ausimont; PF 59.2 situato a valle della confluenza Tirino-Pescara in sinistra Tirino, realizzato dal CFS.
- **A5, A3** realizzati da ARTA Abruzzo e localizzati tra la discarica Tre Monti e il campo pozzi di Colle Sant'Angelo.

Acquifero Profondo (Complesso Macroclastico Detritico Inferiore)

- **Pz-A, Pz-Q Pz-B, Pz-O, Pz-O', Pz-D, Pz-C, Pz-F, Pz-E, H** tutti localizzati nel perimetro esterno della discarica e realizzati durante la caratterizzazione della discarica nel 2014 dal Commissario Straordinario ad eccezione del H che invece è ubicato all'interno della discarica.
- **PF 60.3, PF 60.2**: realizzati dal CFS, situati a valle della discarica Tre Monti, in sinistra Tirino e in sinistra Pescara, nei terreni occupati in passato dalle Officine Ausimont.
- **C1, A4, B5, B3**, piezometri realizzati da ARTA Abruzzo e localizzati tra la discarica Tre Monti e il campo pozzi di Colle Sant'Angelo.
- **P3 ACA, ACA monte, ACA valle**: piezometri situati all'interno dell'area del campo pozzi di Colle Sant'Angelo a circa 2300 m di distanza dalla discarica Tre Monti e perforati a cura del CFS; il primo è in sinistra Pescara, gli altri due sono situati in destra Pescara. La stratigrafia è complessa ma è dominata da livelli detritici biancastri travertinosi di varia pezzatura. ACA monte è filtrato a maggiore profondità di ACA valle.
- **ACA 4, ACA 6**: unici due pozzi della rete di monitoraggio, facenti parte del campo pozzi di Colle Sant'Angelo e situati, rispettivamente, in sinistra e in destra Pescara.

3.2 Materiali e metodi della piezometria

La campagna idrogeologica ha riguardato sia i punti di campionamento precedentemente citati, sia altri piezometri e pozzi ubicati: all'interno della discarica (R, S, T, V, Z, L), nel perimetro esterno della Tre Monti e lungo la valle, fino al campo pozzi di Colle S. Angelo.

La presenza di questi piezometri e pozzi è stata fondamentale per la rilevazione del livello idrico della falda, al fine di redigere una piezometria completa che facesse riferimento all'andamento delle acque sotterranee dalla discarica fino al

campo pozzi, con l'obiettivo preciso di definire compiutamente la relazione fra Pescara e falda, distinta nelle 3 unità acquifere individuate oltre che di ricostruire in maniera dettagliata il campo di moto fra discarica e campo pozzi. Si tratta della prima ricostruzione piezometrica organica e completa di misure di livello del fiume prese in contemporanea.

Le letture piezometriche sono state effettuate durante lo stesso intervallo temporale durante il quale sono stati effettuati i campionamenti delle acque di falda sotterranee.

Sono state effettuate le letture piezometriche nei punti della rete di monitoraggio citata nel precedente paragrafo (vedi tabella 3 e Figg.23-24), in particolare da:

- 22 piezometri posti all'esterno del perimetro della discarica;
- 9 piezometri localizzati tra la discarica e il campo pozzi;
- 12 tra pozzi e piezometri localizzati in prossimità e all'interno del campo pozzi;
- 12 piezometri posti all'interno della discarica.

In aggiunta ai punti di cui sopra, sono stati misurati anche i livelli idrici del Fiume Pescara. In totale sono stati misurati 9 punti da monte verso valle, a questi sono stati aggiunti altri punti che sono stati individuati a partire dai punti noti denominati con la sigla F1, F2, F3 ..., ricavando le quote del pelo libero tramite proporzione (Fig.30).

I punti relativi alle quote del fiume Pescara vengono presentati nella seguente tabella.

Punti Fiume	Livello Piezometrico [m s.l.m.]
F1	236.3
F2	235.95
F3	235.72
F4	235.63
F5	235.45
F6	235.05
F7	232.24
F8	231.01
F9	225.13
F10	223.18
F11	216.93
F12	214.69
F13	210.18
F14	208.97
F15	207.19
F16	204.4
F17	201.6
F18	199.57
F19	198.31
F20	195.4

Tabella 4: Quote del pelo libero relativi al Fiume Pescara.

I punti F1, F2 e F3 sono stati misurati da 3 ponti nel paese di Popoli, il punto F4 è stato misurato in prossimità della confluenza tra il fiume Tirino e il Pescara (Fig.10), i punti F5 ed F6 sono invece stati misurati in corrispondenza della briglia ENEL, in particolare: F5 a monte dello sbarramento ENEL ed F6 a valle dello stesso; F7 è stato invece misurato in prossimità del piezometro B3, sotto il cavalcavia dell'autostrada mentre F8 ed F9 sono due punti misurati (sempre da ponti) in prossimità del campo pozzi di Colle S. Angelo.

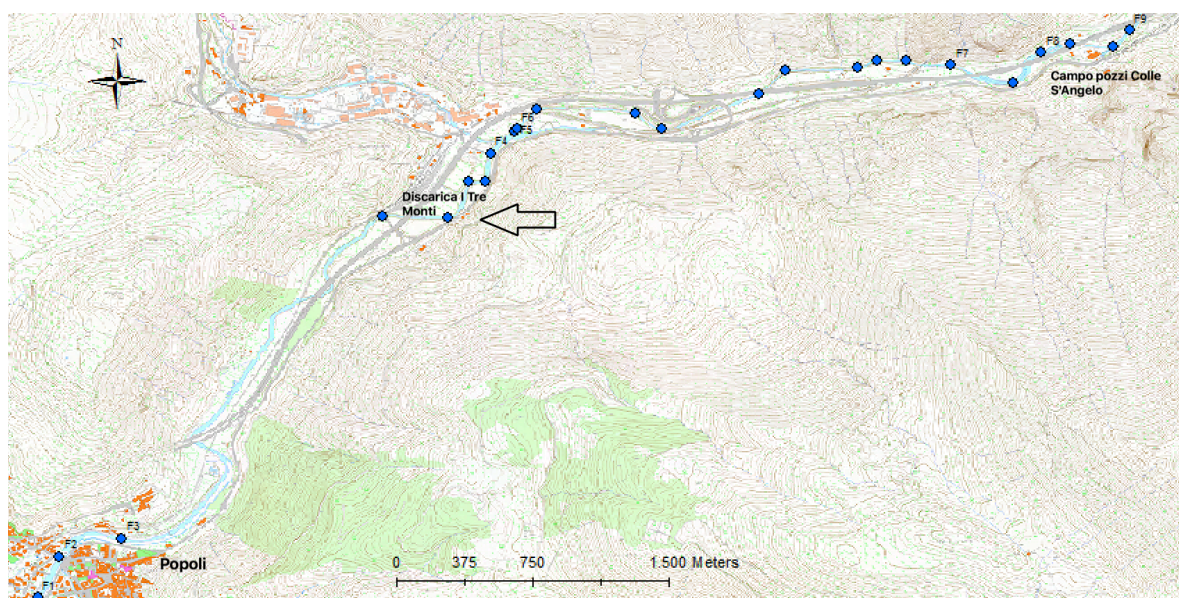


Figura 30: Ubicazione dei punti di misura del fiume Pescara.

3.2.1 Misurazione del livello piezometrico e spurgo

Al fine di prelevare campioni rappresentativi dell'acqua di falda, si è provveduto allo spurgo di tutti i piezometri selezionati.

Preliminarmente alla fase di spurgo però in tutti i casi, sono stati misurati i valori di soggiacenza della falda (profondità dell'acqua dal boccaforo del piezometro o del pozzo).

Lo strumento utilizzato per la misura della soggiacenza è il freatimetro: si tratta di un cavo elettrico avvolgibile di diametro variabile, alimentato a batteria, che presenta ad un'estremità un elettrodo il quale, nel momento in cui incontra il livello piezometrico entro il foro (Fig.31), emette un segnale sonoro. Essendo il tubo graduato, è possibile leggere la profondità del livello piezometrico al momento del suono. Per ottenere il livello piezometrico reale, e dunque ricostruire la superficie piezometrica, è stato necessario sottrarre il valore di soggiacenza misurato dalla quota topografica del piezometro o del pozzo in discussione.



Figura 31: Esempio di misurazione del livello piezometrico per il Pozzo ACA 7.

Per lo spurgo ed il campionamento dei piezometri è stata utilizzata una pompa elettro sommersa alimentata da un generatore a benzina (Fig.32).



Figura 32: Operazione di spurgo al piezometro B3 con generatore e relative cisterne per lo smaltimento dell'acqua spurgata.

L'operazione di spurgo e campionamento è stata svolta con pompa a bassa portata "low-flow" (qualche litro al minuto). La pompa è stata preventivamente posizionata a metà circa della lunghezza del tratto filtrato o poco al di sopra.

Si è provveduto quindi allo spurgo di tre volumi di acqua contenuta nei piezometri (determinata a partire dalla profondità del foro e dalla soggiacenza), dove le condizioni lo consentivano, per ottenere un campione rappresentativo dell'acqua defluente nell'acquifero. Si è comunque sempre attesa la stabilizzazione dei parametri in situ, monitorati in continuo tramite cella di flusso,

prima di campionare. In particolare, nel caso in cui i tre volumi di acqua previsti per lo spurgo dei piezometri risultavano essere troppo elevati è stato utilizzato il criterio della stabilizzazione dei parametri in seguito allo spurgo di almeno 1 volume di acqua prima del campionamento.

Per tutti i piezometri è stato sufficiente adottare il criterio di un solo volume di acqua per effettuare lo spurgo ed il completamente svuotamento, in quanto la stabilizzazione dei parametri e l'equilibrio si ristabilivano dopo poco. Le difficoltà maggiori sono state riscontrate per il piezometro "N" per il quale non è stato sufficiente neanche adottare il criterio di un solo volume di acqua in quanto la portata di spurgo è risultata sempre troppo elevata e la stabilizzazione dei parametri era troppo prolungata rispetto ai tempi stabiliti per la campagna idrogeologica. Per ovviare a questo problema è stata prelevata l'acqua di falda tramite *bailer* (Fig.33): il *bailer* è un tubo aperto all'estremità superiore, e con una valvola a sfera all'estremità inferiore. In fase di discesa nell'elemento liquido, la valvola viene sospinta verso l'alto e mantenuta aperta dalla pressione del liquido. In fase di risalita è il peso del campione prelevato a mantenere chiusa la valvola, con la complicità della pressione esercitata dagli strati liquidi superiori attraverso l'apertura al vertice.



Figura 33: Campionatore Bailer

Non è sempre stato effettuato lo spurgo a basso flusso (portata di 0,1 L/min e abbassamento massimo di 0,1 m) ma talvolta è stato necessario effettuare lo spurgo ad alta portata senza tenere conto di un abbassamento massimo di 0,1 m. Per ogni piezometro sono stati spurgati all'incirca 10/12 L di acqua.

Contemporaneamente all'operazione di spurgo e prima di procedere con la fase del campionamento delle acque si è sempre attesa la stabilizzazione dei parametri in situ, i quali sono stati monitorati, tramite l'ausilio di una cella di flusso (che consente all'acqua di non entrare in contatto con l'atmosfera) nella quale è stata inserita una sonda MULTIPARAMETRICA (*Hydrolab QuantaG*) (Fig.34) che misura:

- **Conducibilità Elettrica (EC):** misurata in microSiemens al centimetro [$\mu\text{S}/\text{cm}$], compensata a 25° C; indica la conducibilità elettrica dell'acqua,

legata alla concentrazione degli ioni disciolti ed è indice indiretto del suo contenuto salino;

- **pH:** indica il grado di acidità o basicità dell'acqua di falda.
- **Temperatura:** indica la temperatura dell'acqua di falda prima che essa entri in contatto con l'atmosfera e quindi rappresentativa del corpo idrico sotterraneo;
- **Potenziale redox (Eh):** si misura in millivolt [mV]; viene misurato su una scala compresa tra -999 e +999 mV ed è indice della capacità ossidante o riducente di una soluzione. Misura quindi l'equilibrio tra le sostanze ossidanti e riducenti dell'acqua. È in grado di indicare se prevalgono le reazioni di ossidazione (Eh positivo), e quindi se le acque sono ben ossigenate, o se prevalgono le reazioni di riduzione (Eh negativo), e cioè se si è in presenza di ambienti riducenti. Se l'ossigeno viene a mancare, ad esempio per un eccessivo apporto di sostanza organica o per scarsa aerazione o ricambio d'acqua, si sviluppano le condizioni riducenti con conseguente formazione di specie ridotte e con mobilitazione dei metalli.
- **Ossigeno Disciolto (DO):** misurato in mg/L o in % di saturazione; è indicatore dell'equilibrio tra le coppie redox presenti in soluzione ed è importante per la crescita e lo sviluppo dell'attività biologica.



Figura 34: Monitoraggio dei parametri in situ.



Figura 35: Sonda Multiparametrica utilizzata

Infine, l'acqua derivante dagli spurghi è stata raccolta in opportune cisterne e successivamente smaltite.

3.2.2 Campionamento delle acque

Terminata la fase di spurgo si è proceduto, nei piezometri, con il campionamento a basso flusso.

L'importanza idrogeochimica del campionamento a basso flusso è stata evidenziata in studi recenti (McCarthy & Zachara, 1989;). È raccomandabile effettuare un campionamento a bassa portata per evitare che i piezometri possano seccarsi o per evitare l'insorgere di flussi turbolenti, perdite di carico e intorbidamento generale dell'acqua, per minimizzare il degassamento e perdita delle fasi volatili e per massimizzare il recupero dell'acqua dall'acquifero rispetto a quella contenuta originalmente entro il piezometro.

Per evitare il contatto con l'atmosfera durante il campionamento, l'acqua (che giunge dalla profondità a cui si trova la pompa, generalmente posta in corrispondenza della mezzeria del tratto filtrato) viene fatta passare attraverso la cella di flusso della pompa utilizzata per lo spurgo (nel caso dei piezometri) che viene collegata, come detto in precedenza, ad una sonda multiparametrica dotata di diversi sensori in grado di misurare i parametri citati prima; dopo aver atteso la stabilizzazione dei parametri, monitorati in situ, si è passati alla fase di prelievo dei campioni d'acqua.



Figura 36: Fase di campionamento per il piezometro "B3"

Per ogni piezometro sono stati prelevati due campioni, uno destinato alle analisi di frazionamento isotopico svolte dalla scrivente presso il laboratorio del Dipartimento di Biogeochimica Isotopica di *Helmholtz-Zentr für Umweltforschung/Helmholtz Centre for Environmental Research – UFZ Lipsia* (Germania), e l'altro sottoposto alle analisi dei contaminanti, effettuate da ARTA ABRUZZO.

Sia per le analisi dei contaminanti che per le quelle isotopiche sono stati prelevati 250 ml di acqua, che sono stati preventivamente acidificati con HCl concentrato al 37% fino a raggiungimento di un pH <2 per garantire la stabilità dei cationi; le acque prelevate sono state raccolte in bottiglie SCHOTT DURAN da 250 ml in vetro borosilicato (Fig.37) ed infine i campioni sono stati poi riposti all'interno di una borsa frigo (Fig.38).



Figura 37: Bottiglie SCHOTT Duran da 250 ml, etichettate con la sigla di ogni piezometro analizzato.



Figura 38: Acidificazione del campione prelevato dal piezometro F' e conservazione dei campioni

3.3 Metodi di laboratorio

I campioni di acqua prelevati durante la campagna idrogeologica sono stati sottoposti ad analisi chimiche ed isotopiche.

3.3.1 Analisi dei contaminanti

Le misure di concentrazione dei contaminanti sono state eseguite dal Laboratorio ARTA di Pescara, applicando metodi convalidati. Le specie chimiche che sono state analizzate vengono riportate nella seguente tabella in cui viene anche riportata la codifica del metodo analitico utilizzato:

Specie chimiche analizzate	Metodi Impiegati
<i>Metalli</i>	ISO 17294-2:2016
<i>Composti Organici Aromatici</i>	UNI EN ISO 15680:2005
<i>Alifatici Alogenati Cancerogeni</i>	UNI EN ISO 15680:2005
<i>Alifatici Clorurati Cancerogeni</i>	UNI EN ISO 15680:2005
<i>Alifatici Clorurati Non Cancerogeni</i>	UNI EN ISO 15680:2005
<i>Altri Composti Alogenati</i>	UNI EN ISO 15680:2005
<i>Clorobenzeni</i>	UNI EN ISO 15680:2005
<i>Idrocarburi Leggeri C <10</i>	EPA 5021 A 2003 + EPA 8015 D 2003
<i>Idrocarburi Pesanti C >10</i>	UNI EN ISO 0377-2:2002
<i>Fitofarmaci</i>	APAT CNR IRSA 5060 MAN 29 2003 Rapporti ISTISAN 2007/31 pag 154 MET ISS CAC 015
<i>Politiclici Aromatici (IPA)</i>	MPI PE 02 rev 0 2012

Tabella 5: Specie Chimiche analizzate con le rispettive codifiche riferite alle metodologie utilizzate.

3.3.1.2 Analisi dei componenti organici. METODO UNI EN ISO 15680:2005

Determinazione gascromatografica in un certo numero di idrocarburi aromatici monociclici, naftalene e diversi composti clorurati, mediante estrazione ed intrappolamento e desorbimento termico. La norma è la versione ufficiale in lingua inglese della norma europea EN ISO 15680 (edizione novembre 2003) e tiene conto delle correzioni introdotte il 17 dicembre 2003. La norma specifica un metodo generale per la determinazione di composti volatili organici (VOC) in acqua mediante isolamento con la tecnica di estrazione ed intrappolamento e gascromatografia.

3.3.2 Analisi isotopica

I campioni prelevati sono stati sottoposti ad analisi di frazionamento isotopico del Carbonio e del Cloro. Il frazionamento isotopico del Carbonio è stato effettuato presso il laboratorio del dipartimento di Biogeochimica Isotopica di *Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung/Helmholtz Centre for Environmental Research* –

UFZ di Lipsia (Germania), mentre quello del Cloro è stato effettuato presso il laboratorio "ISODETECT UMWELTMONITORING GmbH", di Monaco di Baviera (Germania).

3.3.2.1 Impiego degli isotopi in idrogeologia e idrogeologia dei contaminanti.

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.

Gli isotopi stabili della molecola d'acqua servono a caratterizzare l'acqua e a determinarne l'origine.

Infatti alcuni isotopi sono impiegati in idrogeologia come traccianti o come marcatori dei percorsi delle acque sotterranee. Quelli maggiormente utilizzati sono il deuterio e l'isotopo pesante dell'ossigeno (^{18}O), componenti appunto della molecola dell'acqua H_2O e quindi rinominati come "isotopi ambientali".

I loro rapporti isotopici, rispetto agli isotopi leggeri dello stesso elemento, sono in grado di fornire informazioni non solo sulla provenienza e sull'età dell'acqua, ma anche sulla sua evoluzione geochimica ed infine sull'interazione acqua/roccia.

Negli ultimi anni si è diffusa sempre più l'applicazione degli isotopi stabili nelle indagini per i siti contaminati, con l'obiettivo ultimo di riconoscere sia la sorgente di contaminazione ma anche e soprattutto per la comprensione dei processi di trasporto delle molecole inquinanti. In Idrogeologia dei Contaminanti sono impiegati gli isotopi stabili dell'atomo di carbonio, con il rapporto $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, e del cloro, il cui rapporto isotopico è $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$.

Essendo componenti degli idrocarburi clorurati il valore del loro rapporto isotopico può fornire importanti indicazioni sui processi degradativi e sull'origine dei contaminanti di cui sono componenti.

L'abbondanza della massa in natura è pari, rispettivamente, all'1,07% per il ^{13}C e al 98,93% per il ^{12}C , mentre il ^{14}C è presente in tracce rispetto al carbonio complessivo, mentre è pari, rispettivamente, al 24,23% e al 75,77% per ^{37}Cl e ^{35}Cl , rispetto al cloro complessivo.

3.3.2.2 L'analisi del rapporto isotopico

L'analisi isotopica consiste nella determinazione quantitativa (analisi) del rapporto tra l'isotopo pesante e l'isotopo leggero per un dato elemento di un certo composto analizzato. Il rapporto isotopico è la frazione fra la massa dell'isotopo pesante (meno abbondante) rispetto a quella dell'isotopo leggero (più abbondante).

Tale rapporto viene quantificato rispetto ad uno standard immutabile nel tempo e di valore universale, detto "standard di riferimento". Le analisi isotopiche vengono espresse come "rapporto isotopico relativo alla standard", indicato con

la lettera greca δ ed espresso in "per mille" (‰); questo valore viene espresso dalla seguente formula:

$$\delta = [(R_c - R_{std}) / R_{std}] \times 1000$$

in cui al numeratore è presente la differenza tra il rapporto isotopico del campione (R_c) e quello dello standard di riferimento (R_{std}), mentre al denominatore è presente solamente il rapporto isotopico riferito allo standard di riferimento.

L'analisi isotopica si basa sulla misura del rapporto (R) tra l'abbondanza dell'isotopo pesante sull'isotopo leggero. Per il carbonio sarà:

$$R_c = {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$$

mentre per il Cloro:

$$R_{Cl} = {}^{37}\text{Cl}/{}^{35}\text{Cl}$$

Il rapporto isotopico R viene correlato con quello di un campione standard internazionale di riferimento che consiste nel **V-PDB** (*Vienna Pee Dee Belemnite*) per quanto riguarda il Carbonio (Coplen, 1996) e nello **SMOC** (*Sea Mean Ocean Chloride*) per quanto riguarda il Cloro (Long et al., 1993).

3.3.2.3 La Tecnica CSIA (*Compound Specific Isotope Analysis*).

L'analisi isotopica specifica di un determinato composto (CSIA "*Compound Specific Isotope Analysis*" Pirkle R.J., 2009) è una tecnica analitica in evoluzione che viene utilizzata generalmente per la caratterizzazione isotopica di singoli composti (Pirkle, 2009). I dati isotopici forniti dalla tecnica CSIA possono essere utilizzati per determinare in modo chiaro se, ad esempio, è in atto il fenomeno della biodegradazione oppure può essere in grado di identificare il processo di degradazione come aerobico o anaerobico.

Inoltre, e forse più importante, quando i dati isotopici vengono integrati in modelli di trasporto reattivo, questi possono diventare strumenti di predittività molto potenti per valutare il potenziale di migrazione dei plume di contaminanti, riducendo così i costi di monitoraggio e di bonifica.

L'utilizzo della tecnica del frazionamento isotopico ha pertanto tre obiettivi:

- Caratterizzazione dell'origine della contaminazione e la possibile differenziazione delle sorgenti;
- La dimostrazione della presenza di biodegradazione;
- La valutazione dell'importanza dei fenomeni abiotici.

Termodinamicamente i batteri sono in grado di degradare con maggiore efficacia le molecole con isotopi leggeri piuttosto che quelle con isotopi pesanti.

La composizione e la concentrazione di un plume di contaminanti hanno un valore limitato per la determinazione della fonte e degli inquinanti dal momento che le concentrazioni saranno influenzate da processi quali: la diluizione, l'adsorbimento e la biodegradazione; di conseguenza la sola distribuzione della concentrazione non può essere utilizzata per tracciare l'origine di un contaminante. La fonte di inquinamento e la tipologia di produzione possono invece essere identificati tramite la tecnica CSIA.

Secondo questo approccio, qualsiasi processo o reazione a carico di un dato elemento, può sensibilmente modificare la composizione isotopica dei prodotti originali; si parla infatti di "impronta digitale" o "isotopic fingerprinting", che dipende dalla composizione isotopica del materiale di partenza (materia prima impiegata nella produzione) e dai processi di produzione (Ertl et al., 1998; Beneteau et al., 1999; Elsner, 2010). Ciò significa che una stessa sostanza, caratterizzata da una determinata formula chimica, se prodotta con differenti processi industriali può presentare una composizione isotopica diversa, indicativa delle specifiche reazioni chimiche a cui è stata sottoposta durante il processo di sintesi.

L'analisi CSIA permette anche di osservare e quantificare i meccanismi degradativi degli inquinanti. Il legame di un isotopo pesante all'interno di un composto è sempre leggermente più forte del legame equivalente dell'isotopo più leggero, quando questo si trova nella stessa posizione nella struttura della molecola. Quando le molecole di questo composto entrano in reazioni chimiche o biologiche, le molecole con gli isotopi più leggeri reagiscono più velocemente rispetto a quelle con gli isotopi più pesanti equivalenti. Questo significa che, quando le reazioni procedono, il reagente che rimane sarà caratterizzato da un contenuto progressivamente più alto dell'isotopo pesante, poiché le molecole contenenti gli isotopi leggeri hanno reagito per formare il prodotto di reazione più velocemente di quelle contenenti isotopi più pesanti. Questo processo è chiamato "*frazionamento isotopico*".

Ad esempio, durante il procedere delle reazioni di degradazione di un dato composto da parte dei batteri, la porzione non degradata della sostanza si arricchirà progressivamente in isotopi pesanti dato che la porzione con gli isotopi leggeri preferisce essere degradata per considerazioni di natura termodinamica.

Finché si ha a che fare con la bassa abbondanza naturale di isotopi pesanti, contrariamente a quello che succede nei composti artificialmente "labeled", in cui il contenuto di isotopi pesanti può essere > 10%, il frazionamento dovuto a reazioni cinetiche può essere descritto dall'equazione classica di Rayleigh (1896) per la separazione delle miscele gassose:

$$R_t/R_o = f (\alpha - 1)$$

Applicata alla frazione isotopica, "Rt" ed "Ro" sono i rapporti isotopici al tempo t= t ed al tempo t=0 ed "f" è la frazione del reagente rimasto al tempo "t" rispetto al tempo t=0.

L'equazione appena descritta può essere semplificata attraverso opportune sostituzioni in:

$$\delta(\text{‰}) = \delta 0 + \epsilon_{PR} \ln(f)$$

dove 0 rappresenta la composizione iniziale del reagente, PR il fattore di arricchimento isotopico e f la frazione rimanente del substrato in rapporto alla concentrazione chimica iniziale (Mariotti et al., 1981).

Bisogna sottolineare che queste equazioni non sono applicabili a quelle specie che vengono simultaneamente formate e degradate come cis-DCE o VC nella sequenza di degradazione del TCE, ciò non significa che il frazionamento isotopico non sia utile nella valutazione delle degradazioni sequenziali più complesse.

Il principale meccanismo di degradazione degli etileni clorurati è caratterizzato da un processo sequenziale in fasi che vede, a partire da Tetracloroetilene (PCE), la formazione di Tricloroetilene (TCE), 1,2 – Dicloroetilene (DCE) (soprattutto come isomero *cis*-), Cloruro di Vinile (CV) e, infine, Etilene (E), come riportato in figura 39.

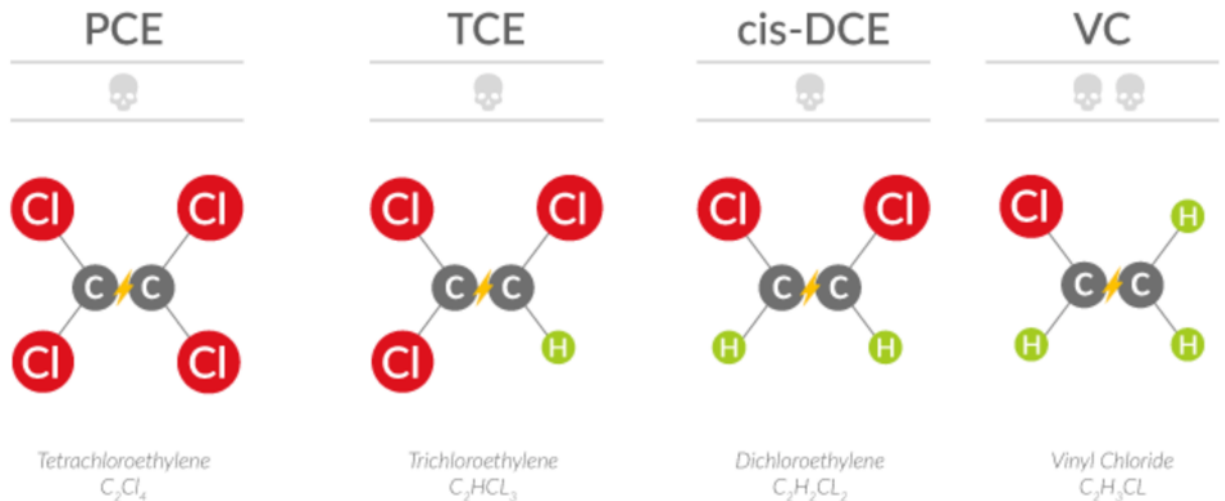


Figura 39: Sequenza di degradazione del PCE.

Il modello Rayleigh non può essere applicato ai processi sequenziali di degradazione come la ben nota biodegradazione del PCE all'etene. Può essere applicato al composto principale del processo sequenziale ma non al suo prodotto perché vengono formati e consumati simultaneamente.

Il modello di Rayleigh è stato utilizzato per determinare i fattori di arricchimento per ciascuno dei membri di questa sequenza, basati su rapporti isotopici vs frazione rimanente.

In generale si è riscontrato che i fattori di arricchimento aumentano ad ogni step della sequenza da PCE a TCE, da TCE a c-DCE, da c-DCE a VC e da VC all'etene.

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).

Assumendo l'assenza di nuovi arrivi di contaminante in falda, al procedere della reazione si avrà una diminuzione dei reagenti e un aumento dei prodotti intermedi. Di conseguenza, i prodotti di degradazione intermedia presenteranno in un primo momento valori isotopici inferiori rispetto a quelli della sorgente però, con il procedere della reazione, tenderanno ad arricchirsi in isotopi pesanti fino ad arrivare, in teoria, con il completo consumo dei reagenti originari, alla medesima composizione isotopica delle sostanze di partenza superare la concentrazione iniziale (Fig. 40).

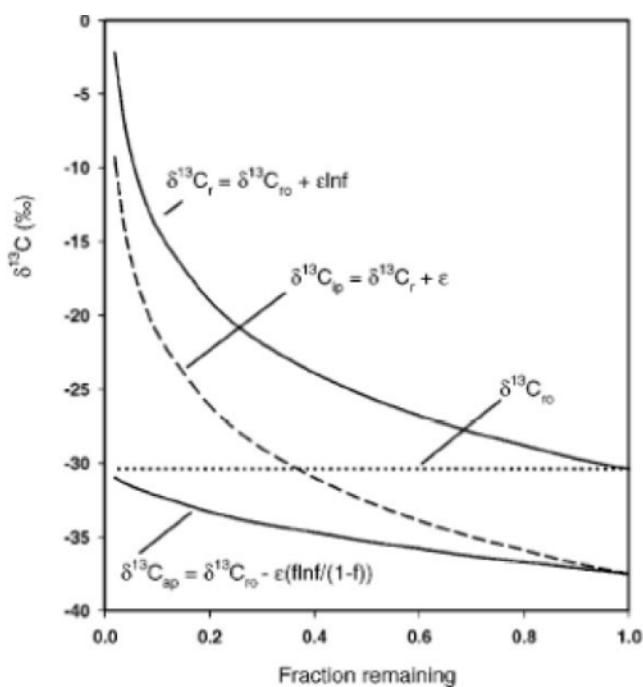


Figura 40: Variazione teorica nella composizione isotopica di reagenti e prodotti in una reazione irreversibile "single-step" con fattore di arricchimento $\epsilon = -7.1\%$. $\delta^{13}C_0$ indica la composizione isotopica iniziale; $\delta^{13}C_r$ indica la composizione isotopica dei reagenti residuali 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).

Contemporaneamente i reagenti residuali si arricchiranno in isotopi pesanti di un valore superiore a quello dei prodotti istantanei. Attraverso esperimenti di laboratorio è stato possibile determinare il fattore di arricchimento per ogni singola fase del processo di decomposizione dei composti clorurati. Questo permette di identificare e quantificare lo stato di avanzamento delle reazioni chimico-fisiche e biologiche della decomposizione e di risalire alla composizione isotopica del prodotto sorgente.

Da qui l'importanza delle analisi isotopiche per ricostruire la storia di un contaminante e individuarne la possibile sorgente.

Per quanto riguarda il fingerprinting isotopico dei solventi clorurati, in particolare modo di PCE e TCE, è importante considerare come cambi il rapporto isotopico del carbonio a seconda delle modalità produttive.

Con il processo di sintesi industriale di PCE e TCE i prodotti vengono ottenuti da calce e carbone e, di conseguenza, si ottengono dei solventi clorurati di sintesi caratterizzati da un $\delta^{13}\text{C}$ con una firma isotopica non molto distante dalla quella del carbone, in un intervallo compreso tra -23,3 e -37,2 ‰. Con i prodotti derivanti dalla distillazione petrolchimica dei clorometani), un processo chiamato "distillazione per clorurazione termica", e contenuti negli scarti di produzione, rappresentati dalle peci clorurate, si ottengono molecole molto impoverite in carbonio, come dimostrato da Nijenhuis et al. (2013).

3.3.2.4 Metodo analitico e analisi degli isotopi del carbonio e idrogeno

Per lo svolgimento di questo lavoro di tesi, i campioni di acque prelevati dalla rete di monitoraggio (Tabella 2, Paragrafo 3.1.1) sono stati sottoposti ad analisi di frazionamento isotopico per il Carbonio e per il Cloro sui componenti organici.

I campioni da analizzare sono stati scelti sulla base dei risultati dei rapporti analitici svolti sui componenti organici ed in particolare si è focalizzata l'attenzione su quelli che presentavano una concentrazione abbastanza rilevante dei seguenti composti: PCE, TCE, *cis*-1,2- DCE e VC (Cloruro di Vinile). Le analisi sono state realizzate presso il laboratorio del Dipartimento di Biogeochimica Isotopica di un istituto di ricerca pubblico di Lipsia, l'Helmholtz – *Umweltforschung Zentrum (UFZ)*, sotto il coordinamento del Professor Hans Richnow.

Prima ancora di eseguire la vera e propria analisi, è stato necessario provvedere in maniera accurata alla preparazione dei campioni (Fig.41); in tal senso, da ognuno degli 8 campioni da esaminare, è stata prelevata un'aliquota di 10 mL di acqua di campione che è stata riversata in un contenitore di vetro chiamato "vial". Ad ognuno di questi sono stati aggiunti circa 8 grammi di sale (NaCl) al fine di evitare eventuale biodegradazione delle molecole contaminanti (Fig.42). Il "vial" è stato infine chiuso con un setto di gomma rivestito di Teflon che viene poi sigillato ermeticamente sulla bocca del contenitore.

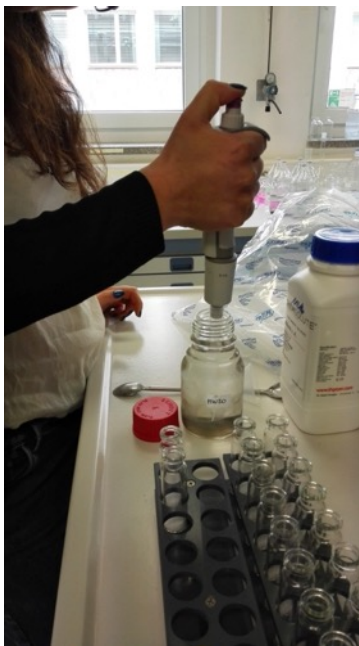


Figura 41: Fase di preparazione dei campioni



Figura 42: Aggiunta di NaCl durante la preparazione dei campioni.



Figura 43: Standard a concentrazione nota.

Insieme ai campioni sono stati preparati degli *standard* con concentrazione nota delle medesime sostanze al fine di creare una curva di calibrazione con la quale confrontare i risultati delle analisi di tesi (Fig.43).

Alla fase di preparazione dei campioni, è seguita la fase vera e propria di analisi in laboratorio.

Per lo svolgimento delle analisi è stata applicata la tecnica accoppiata della gas cromatografia e della spettrometria di massa (detta sinteticamente, come codifica tecnica, GC-C-IRMS; Vieth et al., 2003; Nijenhuis et al., 2007).



Figura 44: "GC/C-IRMS" utilizzato per le analisi isotopiche.

La strumentazione è ora conosciuta come GC / C / IRMS in cui "IRMS" rappresenta "Isotope Ratio Mass Spectrometer" mentre "C" rappresenta la camera di combustione (ossidazione) o pirolisi (riduzione) posizionata tra il GC e l'IRMS (Fig.44).

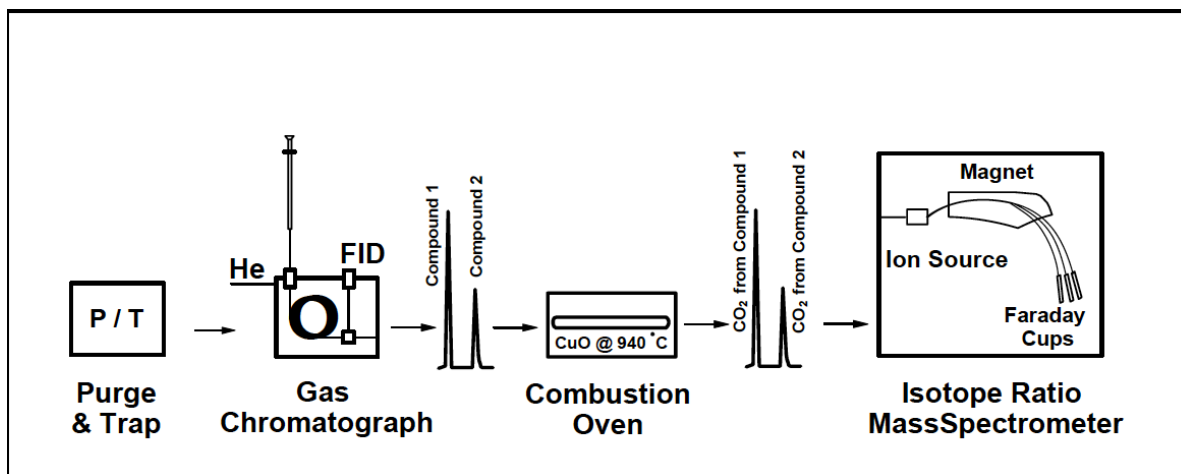


Figura 45: Schema di funzionamento del macchinario utilizzato in laboratorio.

Tramite siringa, che perfora il setto di gomma del vial, sono state prelevate, dalla parte di aria che si trova sopra il campione di acqua (detta "spazio di testa"; si ricorda che i vial non sono riempiti fino all'orlo del contenitore) aliquote di aria (da 50 a 1000 μL ; microLitri). L'aria, che è in equilibrio chimico con l'acqua del campione, contiene gli inquinanti, che sono volatili (e quindi tendono ad evaporare). I campioni di aria sono stati iniettati nel gas cromatografo a colonna tramite un iniettore a 250 °C con gas elio come vettore e con un "split ratio" settato tra 1:3 e 1:100 per la CO_2 .

Per tutti i campioni vengono realizzate almeno tre repliche analitiche.

A questo punto, invece di immetterli direttamente all'interno di uno spettrometro di massa e frammentarli in ioni molecolari per l'analisi come accadeva con il metodo precedente, ogni "pacchetto" viene fatto passare attraverso una camera in cui il composto viene convertito termicamente in anidride carbonica (quando si desidera indagare sugli isotopi del carbonio) oppure ridotto all'idrogeno molecolare, quando si desidera indagare gli isotopi di idrogeno. All'uscita dal forno, l'anidride carbonica o l'idrogeno entrano nell'IRMS per l'analisi dell'isotopo (Pirkle, 2006). Inoltre, sia prima che durante l'analisi, vengono iniettati gli *standard* per monitorare la stabilità dello strumento (Nijenhuis et al., 2013).

Come risultato viene restituito un cromatogramma che presenta dei picchi separati i quali corrispondono ai vari componenti registrati in tempi differenti.

Sono stati considerati accettabili solamente i dati analitici risultati come sicuri. La sicurezza deriva sia dalla completa separazione dei picchi del gascromatografo sia dalla riproducibilità della misura in almeno tre repliche analitiche. Se nelle tre

repliche si presenta una variabilità di dati elevata, con una deviazione standard maggiore di 10‰, l'analisi viene ripetuta in altre repliche. Qualora la deviazione standard dei dati non scenda al di sotto del 10‰, il dato è da considerarsi non valido. La maggior incertezza analitica è da attribuirsi ai campioni con una bassa concentrazione delle molecole inquinanti. L'analisi isotopica, infatti, è significativa per concentrazioni significative dei contaminanti, almeno nell'ordine delle decine di microgrammi per litro.

3.3.2.5 *Analisi per gli isotopi del cloro*

Le modalità di campionamento e di conservazione dei campioni sono le stesse già viste per il carbonio. Le analisi del Cloro sono state effettuate presso il laboratorio "ISODETECT UMWELTMONITORING GmbH", a Monaco (Germania). L'analisi di laboratorio degli isotopi del cloro è più sofisticata di quella del Carbonio e richiede una maggiore sensibilità analitica e necessita di pre-trattamento del campione. Infatti, a differenza dei 2 isotopi stabili del carbonio (^{13}C , ^{12}C), i 2 isotopi stabili del Cloro (^{37}Cl , ^{35}Cl), di massa circa 3 volte quella del carbonio, presentano una abbondanza relativa più simile tra loro e differiscono tra loro per sole 2 unità di massa. Anche in questo caso, come per il carbonio, è stata adottata la tecnica accoppiata della gas cromatografia e della spettrometria di massa (GC-C-IRMS). Al termine del pre-trattamento del campione viene ottenuta una molecola contenente un atomo di cloro (cloruro di metilene: CH_3Cl) e su tale molecola viene determinato il rapporto isotopico del cloro tramite uno spettrometro di massa (spettrometro a quadripolo GC-qMS, Agilent, USA).

4. PRESENTAZIONE DEI DATI

Questo capitolo è dedicato alla presentazione dei dati raccolti durante l'attività di campagna e di laboratorio.

4.1 Misure piezometriche

Nelle tabelle 6 e 7 si riportano i valori del carico idraulico misurato per ogni punto della rete di monitoraggio, suddivisi sulla base della litologia intercettata dal tratto filtrato e quindi riuniti in base al complesso acquifero di riferimento che ricordiamo essere: Complesso Macroclastico Superiore, Complesso Travertinico e Complesso Macroclastico Inferiore.

Bisogna però fare una considerazione riguardo l'assegnazione del carico idraulico; infatti non è sempre stata univoca poiché ad esempio, in prossimità della zona delle gole di popoli, quindi quella più vicina al campo pozzi vi è stata un'incertezza legata al fatto che i complessi acquiferi non sono così nettamente separati come nella zona occidentale.

Id	Quota Boccaforo (m s.l.m)	Soggiacenza da Boccaforo (m da b.f)	Carico Idraulico (m s.l.m)	Id	Quota Boccaforo (m s.l.m)	Soggiacenza da Boccaforo (m da b.f)	Carico Idraulico (m s.l.m)
Pz-A'	239.37	4.38	237.41	Pz-B'	240.57	4.61	235.96
Pz-2	237.4	4.55	232.85	Pz-P'	239.1	7.69	231.41
Pz-E'	238.05	1.09	236.96	Pz-1	238.25	7.08	231.17
Pz-Q'	237.92	1.09	236.83	Pz-D'	237.94	6.11	231.54
R	240.47	3.86	236.61	Pz-F'	237.53	4.17	233.36
N	242.64	8.26	234.38	Pz-3	238.74	3.81	234.93
M	241.99	8.42	233.57	Pz-4	239.62	4.48	235.14
A2	239.55	6.83	232.52	S	241.29	6.27	235.02
P 41	238.02	4.86	234.13	L	241.02	6.1	234.92
P 23.1	237.71	2.38	236.02	Z	242.55	8.16	234.39
PF 59.1	236.36	4.5	233.82	T	241.58	7.11	234.47
				V	243.24	9.82	233.42
				I	243.04	11.4	231.64
				A5	239.12	12.12	226.8
				A3	233.3	14.11	219.19
				PP5	240	10.64	229.36
				PF 59.2	238.8	10.04	228.76
				PF 60.1	240.94	13.98	226.96
				P 23.2	239.77	8.42	231.35

Tabella 6: Carico idraulico suddiviso in base alla famiglia d'appartenenza; in ARANCIONE sono riuniti tutti i piezometri appartenenti al Complesso Macroclastico Superficiale; in AZZURRO i piezometri appartenenti al Complesso Travertinico.

Id	Quota Boccaforo (m s.l.m)	Soggiacenza da Boccaforo (m da b.f)	Carico Idraulico (m s.l.m)
Pz-A	239.25	4.38	234.87
Pz-B	240.42	5.71	234.71
Pz-O	240.73	7.4	233.33
Pz-O'	240.7	9.34	231.36
Pz-P	239.22	7.89	231.33
Pz-D	237.88	7.59	230.29
Pz-C	239.02	5.81	233.21
Pz-F	237.73	5.12	232.61
Pz-E	238.06		238.06
Pz-Q	238	3.54	234.46
H	241.87	7.04	234.83
B3	215.64	7.28	208.22
ACA 7	211.92	7.77	202.38
ACA 8	211.72	4.44	206.36
ACA MONTE	210.39	2.18	208.21
ACA VALLE	208.33	1.93	206.4
ACA 6	209.23	2.25	206.98
ACA 4	209.93	4.41	205.52
P3 ACA	209.98	2.76	207.22
C2	209.72	6.72	202.74
B5	223.04	10.22	212.62
C1	234.52	9.74	224.51
ACA 2	211.51	3.81	206.6
ACA 3	211.93	2.76	207.32
ACA 5	209.51	3.14	205.87
PF 60.3	241.08	14,22	226.86
PF 60.2	241.15	14,22	226.93

Tabella 7: Carico idraulico suddiviso in base alla famiglia d'appartenenza, in VERDE sono riuniti tutti i piezometri appartenenti al Complesso Macroclastico Inferiore.

4.2 Parametri fisico-chimici in situ

I principali parametri chimico-fisici relativi ad ogni punto di monitoraggio, per mezzo della sonda multiparametrica *Hydrolab Quanta G* sono illustrati in Tabella 8:

ID	T [C°]	EC [mS/cm]	Eh [mV]	pH	DO [mg/L]	DO [%]
G	15.35	0.791	-505	10.23	0.3	3.1
M	19.6	3.53	-292	9.5	2.85	31.8
N						
I	14	0.813	-315	10.21	0.37	3.5
D'	14.06	0.533	-9	10.28	3.63	35.3
F'	16.23	1.036	-30	10.1	0.33	3.3
Pz1	16.77	1.153	-21	9.98	1.79	19
B3	12.01	0.515	158	10.47	2.7	25.5

Tabella 8: Parametri chimico-fisici misurati in situ; i colori fanno riferimento all'unità acquifera a cui appartengono: ARANCIONE per il Complesso Macroclastico Superficiale, AZZURRO per il Complesso Travertinico e il VERDE per il Complesso Macroclastico Inferiore. Da notare che il piezometro G non appartiene a nessuna delle unità acquifere in quanto filtrato nel bedrock.

Come è possibile notare dalla tabella 8, per il piezometro "N" non è stato possibile misurare i parametri in quanto il campionamento è avvenuto mediante "bailer" e non tramite pompaggio attivo.

Sulla base della suddivisione in diversi complessi litologici, è possibile affermare che:

- il complesso **Macroclastico Detritico Superiore**, rappresentato in questo caso dal piezometro M presenta dei valori fortemente negativi di Eh (potenziale Ossido-Riduttivo), una temperatura elevata, che si aggira intorno ai 20°C, ed una elevatissima conducibilità elettrica pari a **3.53 $\mu\text{S/cm}$** . Tali valori sono indicativi dello spot di contaminazione da clorurati con elevata concentrazione dei medesimi (come si vedrà nella presentazione dei dati idrochimici);
- il complesso **Travertinico** rappresentato in questo caso specifico dai piezometri D', F', I e Pz1, è caratterizzato anch'esso da condizioni fortemente ossido riduttive presso la sorgente di contaminazione (I; -315 mV) che tendono poi a risalire allontanandosi dalla sorgente per effetto della diluizione operata dalle acque naturali ricaricate dal Pescara; le temperature in parallelo sono leggermente inferiori rispetto al complesso superficiale con valori che si aggirano intorno ai 15°C e la conducibilità elettrica presenta valori inferiori con il valore massimo in corrispondenza del Pz1 con **1.153 $\mu\text{S/cm}$** (minore spessore di travertino filtrato dal piezometro);
- il complesso **Macroclastico Detritico Inferiore** è rappresentato invece dal solo piezometro B3 localizzato in mezzo alla valle del Pescara in direzione del campo pozzi Colle S. Angelo. In questo caso si assiste ad un cambiamento delle condizioni ossido-riduttive dell'acquifero profondo; il potenziale redox non si presenta più negativo bensì positivo (vedi tabella 5), la temperatura è nettamente inferiore rispetto agli altri due complessi e presenta anche un valore di conducibilità elettrica che è il più basso rispetto agli altri punti della rete di monitoraggio con un valore pari a **0.515 $\mu\text{S/cm}$** . Si risente quindi assai meno il contributo di contaminazione proveniente dalla discarica.

Per quanto riguarda invece il piezometro **"G"** quest'ultimo non appartiene a nessuno dei complessi sopra indicati poiché filtrato nel bedrock. I parametri misurati in situ mettono in luce un potenziale ossido-riduttivo fortemente negativo (il più negativo tra tutti quelli misurati) ed una temperatura circa simile a quella degli altri complessi. Importante sottolineare il basso valore di conducibilità elettrica con un valore pari a **0.791 $\mu\text{S/cm}$** .

4.3 Analisi di laboratorio

4.3.1 Presentazione dei risultati delle analisi sui contaminanti.

L'agenzia regionale per la Tutela dell'Ambiente della regione Abruzzo (ARTA Abruzzo) si è occupata dello svolgimento delle analisi dei campioni di falda prelevati durante la campagna idrogeologica che si è svolta nell'aprile del 2017. In particolare sono stati analizzati 8 campioni di falda, prelevati da altrettanti punti della rete di monitoraggio, che risultano essere quelli di maggiore interesse per gli scopi di questa tesi. L'attenzione si è focalizzata su specifici analiti (ai fini del monitoraggio ambientale della discarica) in relazione ai dettami di legge.

I risultati delle prove sono stati presentati in Rapporti di Prova (uno per ognuno dei punti campionati) dove, per ogni parametro analizzato, sono state riportate le concentrazioni in µg/l e il metodo d'analisi di riferimento. Tutti i rapporti di prova riferiti agli 8 campioni esaminati sono presenti negli allegati.

In particolare sono stati analizzati (sulla base della lista ufficiale di ARTA):

- Metalli (Alluminio, Arsenico, Ferro, Mercurio etc.);
- Composti Organici Aromatici (Benzene, Etilbenzene, Toluene etc.);
- Alifatici Alogenati Cancerogeni (Tribromometano, Clorodibromometano etc.);
- Alifatici Clorurati Cancerogeni (Clorometano, Triclorometano, Cloruro di Vinile, Tricloroetilene, Tetracloroetilene etc.);
- Alifatici Clorurati non cancerogeni (1,1 Dicloroetano, trans 1,2 Dicloroetilene, cis 1,2 Dicloroetilene etc.)
- Altri composti alogenati (Diclorometano, Tetraclorometano etc.);
- Clorobenzeni;
- Fitofarmaci;
- Policiclici Aromatici (IPA).

Rispetto ai composti sopra citati vengono riportati nella seguente tabella quelli che presentano un valore che supera quelli limite imposti dal D. Lgs 152/06 e quelli che sono quindi stati analizzati per gli scopi della presente tesi:

Concentrazione dei contaminanti [µg/L]	ID								CSC	Limite di Ril
	B3	Pz-N	Pz-I	Pz-M	Pz-D'	Pz 1	Pz-F'	Pz-G		
ETENI CLORURATI										
Tetracloroetilene (PCE)	6,62	7845,00	162	22302	236	66	447	1,16	1.1	0.05
Tricloroetilene (TCE)	2,34	28134,00	197	35240	188	92	228	1,70	1.5	0.05
1,1-Dicloroetilene (1,1-DCE)	0,750	4657,00	166	14233	49,50	5,100	95	0,140	0.05	0.05
cis-1,2-Dicloroetilene (cis-1,2-DCE)	3,3	9817,0	564	16982,0	50,5	4,5	213	0,9	0.05	0.1
trans-1,2-Dicloroetilene (trans-1,2-DCE)	< 0,1	485	10,5	1252,0	1,6	0,9	3,8	2,4	0.1	0.1
Cloruro di Vinile (VC)	< 0,05	946,00	7,10	2969,00	0,22	1,81	12,20	2,66	0.5	0.05
METANI CLORURATI E ALOMETANI										
Tetraclorometano (TeCM)	1,37	6,4	0,47	2,04	2,10	0,17	1,78	< 0,01	0.15	0.01
Triclorometano (TCM)	0,28	146	9,4	620	1,46	0,68	10,0	0,04	0.15	0.05
Bromodichlorometano (BCM)	< 0,01	0,38	0,07	4,53	0,02	< 0,01	0,06	< 0,01	0.17	0.01
ETANI CLORURATI										
1,1,1,2 Tetracloroetano(1,1,1,2-TeCA)	1,51	1956	117	12166	113	25	257	0,488	0.05	0.05
1,1,2,2 Tetracloroetano(1,1,2,2-TeCA)	0,150	195	11,30	1113	15,20	7,64	32,7	0,034	0.05	0.05
1,1,2 Tricloroetano (TCA)	0,11	172	9,6	648	2,50	1,09	14,7	0,02	0.2	
Esacloroetano	1,560	76,400	2,170	102,2	58,400	22,0	93,500	0,035	0.05	0.05

µg/L
100.000-10.000
10.000-1.000
1.000-100
100-CSC
< CSC
< L. Rilevabilità

Tabella 9: Rappresentazione delle concentrazioni dei principali contaminanti ritrovati nel sito d'indagine. Vengono riportate anche le concentrazioni soglia di contaminazione e il limite di rilevabilità del metodo analitico. A destra la legenda riporta la scala dei colori riferiti agli ordini di grandezza: con il verde si indicano i valori inferiori alla CSC, mentre con l'azzurro si riportano i valori inferiori al limite di rilevabilità del metodo.

I risultati presentati nella tabella 9 verranno discussi nel capitolo 5.

In tabella 10 sono riportati, ai sensi del D.lgs. 152/06, le Concentrazioni Soglia di Contaminazione (CSC) per le acque di falda.

COMPOSTI	Limiti Legislativi (D.lgs 152/06) [µg/L]
ALIFATICI CLORURATI CANCEROGENI	
Triclorometano	0,15
Cloruro di Vinile (VC)	0,5
1,1 Dicloroetilene	0,05
Tricloroetilene (TCE)	1,5
Tetracloroetilene (PCE)	1,1
Esaclorobutadiene	0,15
ALIFATICI CLORURATI NON CANCEROGENI	
1,2 Dicloropropano	0,15
1,1,2 Tricloroetano	0,2
1,2,3 Tricloropropano	0,001
1,1,2,2 Tetracloroetano	0,05
Bromodichlorometano	0,17
ALTRI COMPOSTI ALOGENATI	
1,1,1,2 Tetracloroetano	0,05
Tetraclorometano	0,15
Esacloroetano	0,05

Tabella 10: CSC (concentrazione soglia di contaminazione) per i composti analizzati.

Lo stato di contaminazione rilevato è assai rilevante. Commentiamo alcuni dati facendo riferimento alla CSC dei singoli analiti:

METANI CLORURATI E ALOMETANI

-TETRACLOROMETANO (TeCM): il limite di legge, fissato a 0,15 µg/L è stato superato in tutti i campioni ad eccezione del piezometro G. In questo caso, la

maggiore concentrazione è stata rilevata nel piezometro N con un valore di **6,4 µg/L**.

-**TRICLOROMETANO (TCM)**: il limite di legge, fissato a 0,15 µg/L è stato superato nei campioni di tutti i piezometri analizzati tranne che nel piezometro G, filtrato nel substrato. La maggiore concentrazione è stata rilevata, anche in questo caso, nel campione del piezometro M con un valore pari a **620 µg/L**.

-**BROMODICLOROMETANO (BCM)**: il limite di legge, fissato a 0,17 µg/L è stato superato nei campioni dei piezometri N e M. Anche in questo caso, la maggiore concentrazione è stata rilevata nel campione del piezometro M con un valore pari a **4,53 µg/L**.

ETANI CLORURATI

-**ESACLOROETANO (ECA)**: il limite di legge, fissato a 0,05 µg/L è stato superato, anche per questo composto, in tutti i piezometri, fatta eccezione per il piezometro G. Il valore più alto di concentrazione è stato riscontrato nel piezometro F' con un valore pari a **93,500 µg/L**.

-**1,1,1,2 TETRACLOROETANO (1,1,1,2-TeCA)**: il limite di legge, fissato a 0,05 µg/L è stato superato in tutti i campioni dei piezometri analizzati. La maggiore concentrazione è stata rilevata nel campione del piezometro M con un valore pari a **12166 µg/L**.

-**1,1,2,2 TETRACLOROETANO (1,1,2,2-TeCA)**: il limite di legge, fissato a 0,05 µg/L è stato superato, nuovamente, in tutti i campioni meno che nel piezometro G. Il valore maggiore di concentrazione è stato attribuito al campione del piezometro M con un valore pari a **1113 µg/L**.

-**1,1,2 TRICLOROETANO (TCA)**: il limite di legge, fissato a 0,2 µg/L è stato superato in tutti i campioni dei piezometri meno che nei piezometri B3 (esterno alla discarica) e G. Il valore più elevato è stato riscontrato nel piezometro M con un valore di **648 µg/L**.

PROPANI CLORURATI

-**1,2,3 TRICLOROPROPANO (1,2,3-TCP)**: il limite di legge, fissato a 0,001 µg/L è stato superato in tutti i campioni dei piezometri analizzati, tranne che nel piezometro G. La maggiore concentrazione è stata riscontrata nel campione del piezometro M con un valore di **122 µg/L**.

-**1,2 DICLOROPROPANO (1,2-DCP)**: il limite di legge fissato a 0,15 µg/L è stato superato nei campioni dei piezometri N e M ed il valore di concentrazione maggiore è stato rilevato nel piezometro M con un valore di **0,75 µg/L**.

ETENI CLORURATI

-**TETRACLOROETILENE (PCE)**: il limite di legge, fissato a 1,1 µg/L è stato superato, anche in questo caso, in tutti i campioni dei piezometri analizzati. I

campioni maggiormente contaminati corrispondono, ancora una volta, ai piezometri M e N con valori di concentrazione pari, rispettivamente, a **22302** e **7845 µg/L**.

-TRICLOROETILENE (TCE): il limite di legge, fissato a 1,5 µg/L è stato superato in tutti i campioni dei piezometri. I campioni che risultano maggiormente contaminati corrispondono ai piezometri M e N con valori rispettivamente di **35240** e **28134 µg/L**.

-1,1 DICLOROETILENE (1,1-DCE): il limite di legge, fissato a 0,05 µg/L è stato superato in tutti i campioni dei piezometri analizzati. La maggiore concentrazione è stata rilevata, ancora una volta, nel campione del piezometro M con un valore pari a **14233 µg/L** ed anche nel piezometro N con un valore di **4657 µg/L**, ambedue alla sorgente.

-cis-1,2-DICLOROETILENE (cis-1,2-DCE): la maggiore concentrazione è stata rilevata, nuovamente, nel campione del piezometro M con un valore pari a **16982 µg/L** ed anche nel piezometro N con un valore di **9817 µg/L**, entrambi alla sorgente.

-trans-1,2-DICLOROETILENE (trans-1,2-DCE): anche in questo caso le maggiori concentrazioni sono state rilevate nei campioni dei piezometri M ed N con valori rispettivamente pari a **1252 µg/L** e **485 µg/L**.

-CLORURO DI VINILE (VC): il limite di legge, fissato a 0,5 µg/L è stato superato nei campioni dei piezometri N, I, M, Pz1, F' e G. La maggiore concentrazione è stata rilevata nel campione del piezometro M, alla sorgente di contaminazione, con un valore pari a **2869 µg/L**.

Osservando i dati si può dedurre che le specie che presentano maggiori concentrazioni sono i composti primari PCE e TCE; tra questi, quello che in assoluto presenta le maggiori concentrazioni è il TCE in particolare per i piezometri M (35240 µg/L) e N (28134 µg/L). Anche il PCE mostra concentrazioni elevate negli stessi punti della rete di monitoraggio.

È possibile anche notare come i principali contaminanti lungo tutta l'area indagata, subiscano un trend tale per cui le loro concentrazioni si diluiscono allontanandosi dalle sorgenti; in particolare questo trend è osservabile nei composti DCE e VC che presentano valori che via via vanno diminuendo sempre più. Questo è un tipico esempio di degradazione in atto soprattutto in un ambiente redox in condizioni fortemente riducenti come quelle che sono state rilevate nell'area indagata. I risultati verranno comunque approfonditi nel capitolo 5 (Elaborazione e Discussione dei dati).

4.3.2 Presentazione dei dati dalle analisi isotopiche

Le analisi del Carbonio sono state svolte (dalla scrivente) presso il laboratorio del Dipartimento di Biogeochimica Isotopica di Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung/Helmholtz Centre for Environmental Research – UFZ Lipsia

(Germania), mentre le analisi sul Cloro sono state condotte dal laboratorio "ISODETECT UMWELTMONITORING GmbH", a Monaco (Germania).

Il rapporto $\delta^{13}\text{C}$ è stato indagato per le seguenti molecole di inquinanti che presentavano un adeguato valore di concentrazione (Tabelle):

- Tetracloroetilene (PCE);
- Tricloroetilene (TCE);
- 1,1-Dicloroetilene (1,1-DCE);
- cis-1,2-Dicloroetilene (cis-DCE);
- trans-1,2-Dicloroetilene (trans-DCE);
- Cloruro di Vinile (VC);
- Triclorometano/Cloroformio (TCM);
- Tetracloroetano (TeCA);
- 1,2,3-Tricloropropano;
- Esacloroetano.

PCE			TCE		
CAMPIONI	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	STDEV [‰]	CAMPIONI	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	STDEV [‰]
M	-63.4	± 0.6	M	-59	± 0.1
N	-63.1	± 0.1	N	-60.6	± 0.2
I	-51.7	± 1.7	I	-50.3	± 1.6
F'	-49.7	± 1.8	F'	-53	± 2
D	-49.2	± 0.9	D	-50.2	± 0.5
Pz-1	-43.8	± 1.4	Pz-1	-48.9	± 1.1
B3	-34.9	± 0.1	B3	s.r.l	s.r.l
G	-33.5	± 1.8	G	s.r.l	s.r.l

Tabella 11: Rapporti isotopici del carbonio per le molecole di Tetracloroetilene (PCE) e Tricloroetilene (TCE); STDEV deviazione standard del valore atteso.

1,1-DCE			CIS-1,2 DCE		
CAMPIONI	δ 13C [‰]	STDEV [‰]	CAMPIONI	δ 13C [‰]	STDEV [‰]
M	-29.1	± 0.0	M	-57.2	± 0.1
N	-20.7	± 0.2	N	-57.5	± 1.6
I	s.r.l	s.r.l	I	s.r.l	s.r.l
F'	s.r.l	s.r.l	F'	s.r.l	s.r.l
D	s.r.l	s.r.l	D	s.r.l	s.r.l
Pz-1	s.r.l	s.r.l	Pz-1	s.r.l	s.r.l
B3	s.r.l	s.r.l	B3	s.r.l	s.r.l
G	s.r.l	s.r.l	G	s.r.l	s.r.l

Tabella 12: Rapporti isotopici del carbonio per le molecole di 1,1-Dicloroetilene (1,1-DCE) e cis-1,2-Dicloroetilene (cis-1,2-DCE); STDEV deviazione standard del valore atteso; s.r.l.: sotto il limite di rilevabilità.

TRANS-1,2 DCE			VC		
CAMPIONI	δ 13C [‰]	STDEV [‰]	CAMPIONI	δ 13C [‰]	STDEV [‰]
M	-49.5	± 0.2	M	-46.2	± 0.1
N	s.r.l	s.r.l	N	-51	± 0.2
I	s.r.l	s.r.l	I	s.r.l	s.r.l
F'	s.r.l	s.r.l	F'	s.r.l	s.r.l
D	s.r.l	s.r.l	D	s.r.l	s.r.l
Pz-1	s.r.l	s.r.l	Pz-1	s.r.l	s.r.l
B3	s.r.l	s.r.l	B3	s.r.l	s.r.l
G	s.r.l	s.r.l	G	s.r.l	s.r.l

Tabella 13: Rapporti isotopici del carbonio per le molecole di trans-1,2-DCE (trans-1,2-DCE) e Cloruro di Vinile (VC); STDEV deviazione standard del valore atteso; s.r.l.: sotto il limite di rilevabilità.

TeCA			ESACLOROETANO		
CAMPIONI	δ 13C [‰]	STDEV [‰]	CAMPIONI	δ 13C [‰]	STDEV [‰]
M	-40.7	± 0.1	M	-34.1	± 0.3
N	-36.2	± 1.0	N	-37.4	± 0.6
I	s.r.l	s.r.l	I	-34.7	± 1.4
F'	-39.6	± 1.0	F'	-31.2	± 0.9
D	-39.3	± 0.7	D	-32.2	± 0.4
Pz-1	-37.6	± 1.3	Pz-1	-32.5	± 1.3
B3	s.r.l	s.r.l	B3	-32.7	± 1.6
G	s.r.l	s.r.l	G	-30.7	± 0.3

Tabella 14: Rapporti isotopici del carbonio di per le molecole di Tetracloroetano (TeCA) ed Esacloroetano; STDEV deviazione standard del valore atteso; s.r.l.: sotto il limite di rilevabilità.

Sulle molecole organiche inquinanti appartenenti ai campioni maggiormente contaminati è stato indagata e quantificata, come esposto in precedenza, anche la presenza di isotopi stabili del Cloro.

In tabella 15 vengono presentati i risultati delle analisi.

PCE			TCE			CIS- 1,2-DCE		
CAMPIONI	d 37Cl/35Cl	STDEV [per mil]	CAMPIONI	δ 37Cl [‰]	STDEV [‰]	CAMPIONI	δ 37Cl [‰]	STDEV [‰]
M	-1.9	0.03	M	-0.2	0.22	M	3.0	0.01
N	-0.1	0.04	N	-0.4	0.12	N	0.6	0.03
I	-0.9	0.05	I	0.1	0.23	I	1.7	0.25
F'	-2.73	0.18	F'	0.80	0.59	F'	1.6	0.10
D'	-1.8	0.09	D'	0.0	0.14	D'	2.8	0.12
Pz-1	-2.9	0.02	Pz-1	-0.2	0.38	Pz-1	3.0	0.10
B3	-3.2	0.11	B3	0.6	0.42	B3	3.6	0.34
G	-2.2	0.37	G	-1.1	0.72			

Tabella 15: Rapporti isotopici del cloro per le molecole *cis*-1,2-Dicloroetilene (*cis*-1,2-DCE), tricloroetilene (TCE) e tetracloroetilene (PCE); STDEV è la deviazione standard del valore atteso.

La deviazione standard, indicata come "STDEV" ed espressa in ‰, è un fattore molto importante da prendere in considerazione. Infatti si tratta di un indice di dispersione che misura la variabilità dei dati rispetto al loro valore medio in una distribuzione di frequenza. Di conseguenza risulta importante che tale valore si mantenga basso, in modo da testimoniare l'affidabilità dell'analisi fatta.

Affinché l'analisi isotopica sia ritenuta valida la deviazione standard (‰) deve essere compresa nell'intervallo $\pm 2,0$; qualora il valore fosse maggiore di questo le analisi dovrebbero essere ripetute fin alla stabilizzazione della frequenza dei valori.

4.3.3 Confronto delle analisi isotopiche 2012-2017

In questo paragrafo si vuole effettuare un confronto tra i valori del frazionamento isotopico che sono stati calcolati a seguito della campagna del 2012 con quelli effettuati dalla scrivente nel 2017.

Non è stato però possibile effettuare le analisi isotopiche sugli stessi punti della rete di monitoraggio del 2012, in quanto si è deciso di porre maggiore attenzione su quei punti, che a seguito della caratterizzazione del 2014, risultavano maggiormente contaminati.

Gli unici punti che è stato possibile confrontare riguardano i piezometri Pz-1 posto a valle flusso della discarica e il piezometro B3 posto in prossimità del campo pozzi.

In tabella 16 vengono riportati tutti i risultati delle analisi isotopiche relativi alle molecole della serie degli eteni clorurati sia per il 2012 che per il 2017.

			CARBONIO 2017			
ID	PCE δ 13C [‰]	TCE δ 13C [‰]	1,1-DCE δ 13C [‰]	CIS-1,2-DCE δ 13C [‰]	TRANS-1,2-DCE δ 13C [‰]	VC δ 13C [‰]
Pz-1	-43.8	-48.9	s.r.l	s.r.l	s.r.l	s.r.l
B3	-34.9	s.r.l	s.r.l	s.r.l	s.r.l	s.r.l
			CARBONIO 2012			
ID	PCE δ 13C [‰]	TCE δ 13C [‰]	1,1-DCE δ 13C [‰]	CIS-1,2-DCE δ 13C [‰]	TRANS-1,2-DCE δ 13C [‰]	VC δ 13C [‰]
Pz-1	-63.06	-56.51	-34.04	-60.49	-51.02	-41.14
B3	-63.32	s.r.l.	s.r.l.	s.r.l.	s.r.l.	s.r.l.

Tabella 16: Confronto tra le firme isotopiche rilevate nel 2012 e nel 2017 per i punti in comune.

In generale sebbene i dati da confrontare siano pochi e tra loro in alcuni punti diversi, senza dubbio è possibile notare che nel 2012 non è stato rinvenuto alcun trend di impoverimento della firma isotopica da monte verso valle, al contrario i valori relativi al PCE, TCE, cis-1,2DCE e 1,1-DCE rimanevano infatti abbastanza omogenei tra loro (Chiarini, 2012), come mostrato in figura 46. In figura 47 è invece possibile apprezzare il cambiamento di questo trend verso l'impoverimento della firma isotopica.

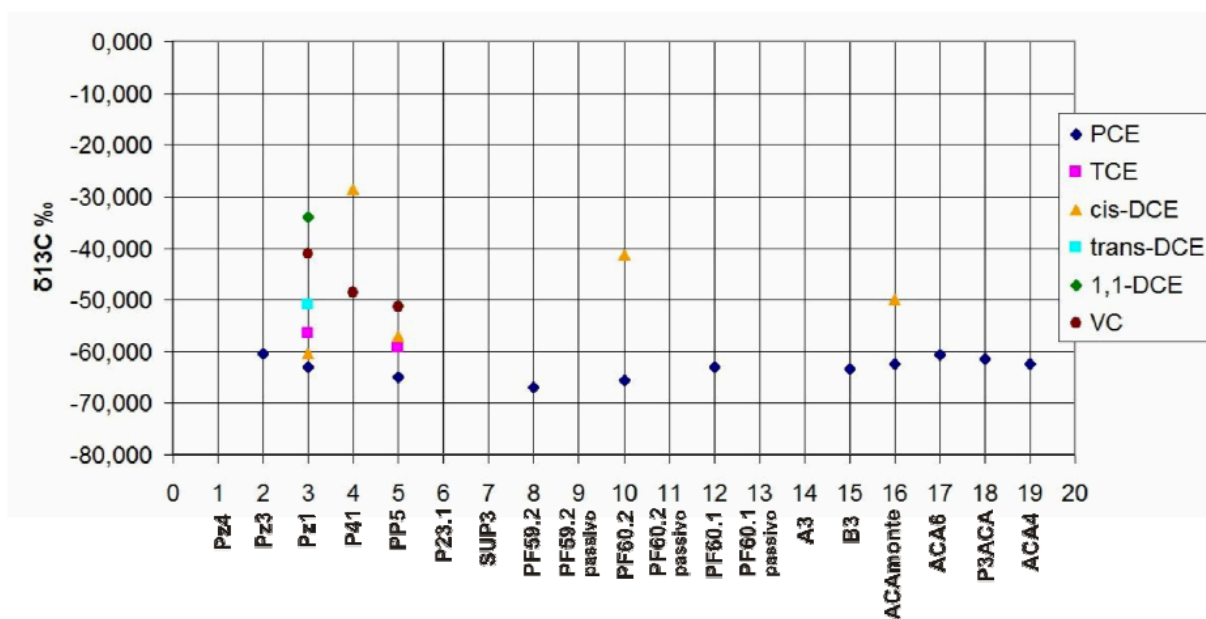


Figura 46: Rappresentazione del rapporto isotopico di tutte le molecole rinvenute nel 2012. (Chiarini, 2012).

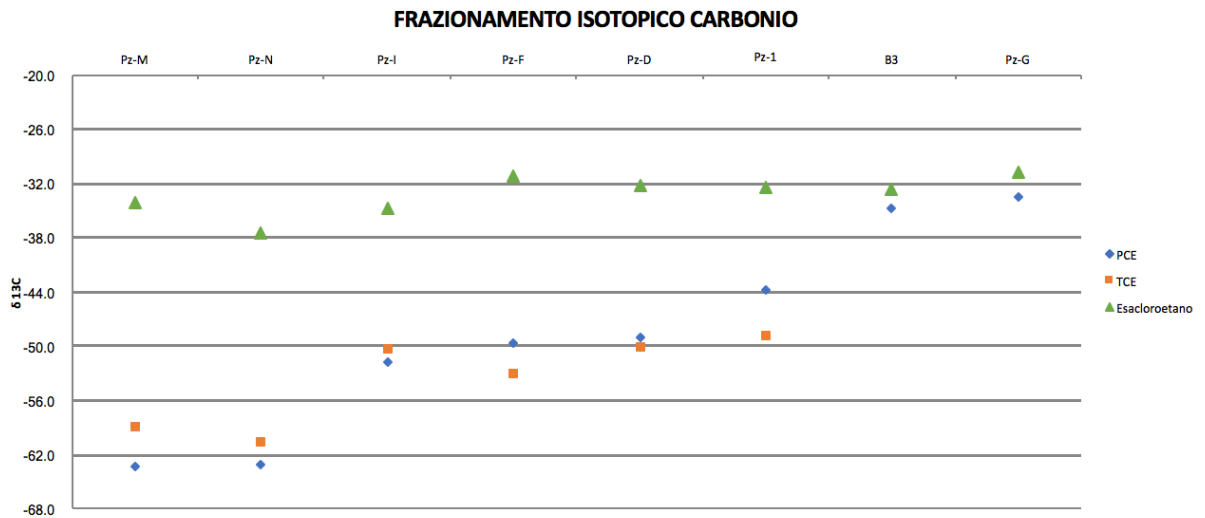


Figura 47: Rappresentazione del rapporto isotopico di tutte le molecole relative al 2017. Spostandosi verso destra nel grafico ci si allontana dalla zona sorgente di contaminazione.

Lo stesso ragionamento si può applicare al frazionamento isotopico relativo al cloro.

Anche in questo caso, il trend relativo al 2012 si mostrava sostanzialmente costante fra monte e valle; non vi erano apprezzabili variazioni fra l'area sorgente (discarica) e il campo pozzi.

Lungo la direzione di flusso quindi non è stato rinvenuto nessun fenomeno di degradazione.

Nel 2017 il trend relativo al cloro ha mostrato un andamento piuttosto anomalo se confrontato con quello relativo al carbonio; questi risultati verranno discussi nel seguente capitolo.

5. ELABORAZIONE E DISCUSSIONE DEI DATI

5.1 Ricostruzione della superficie piezometrica

I valori del livello piezometrico sono stati misurati con l'obiettivo di redigere una carta piezometrica, che rappresentasse le condizioni di flusso della falda, dalla discarica I Tre Monti al campo pozzi di Colle S. Angelo.

I livelli piezometrici e i valori del livello idrico del fiume Pescara sono stati trattati ed elaborati tramite il software di interpolazione Surfer 12 (Golden Softw. Inc.).

Per la ricostruzione della falda è stato necessario focalizzare l'attenzione sulla litologia che i tratti filtrati dei piezometri intercettavano, differenziando le ricostruzioni per le varie unità acquifere anche se esse, di fatto, non sembrano presentare un livello elevato di compartimentazione geologica. Le ricostruzioni piezometriche, inoltre, sono di maggiore dettaglio nell'area della discarica, dove la densità dei piezometri è più elevata.

Pertanto non verrà mostrata una sola carta piezometrica di tutta l'area indagata, bensì più mappe che si differenziano tra loro non soltanto per quello che riguarda i punti di monitoraggio, con i relativi livelli utilizzati, ma anche per la localizzazione. Sono state redatte 5 differenti carte piezometriche:

- piezometria del Complesso Superficiale nella zona della discarica;
- piezometria del Complesso Travertinico nella porzione occidentale del fondovalle del Pescara;
- 3 piezometrie per il Complesso Macroclastico Inferiore relative a: area della discarica, area del campo pozzi ed intero fondovalle da discarica a campo pozzi.

Per le ricostruzioni piezometriche si è considerato il fiume Pescara in connessione con la falda superficiale e con la falda ospitata nell'unità travertinica. Si è ipotizzato che, nel Pescara, il livello idrico vari linearmente fra i punti di misura effettiva del medesimo.

Di seguito verranno mostrate le seguenti carte piezometriche:

- *falda superficiale, Complesso Superiore (Area della discarica); Pescara in comunicazione con la falda;*
- *falda del Complesso Travertino (Area della discarica); Pescara in comunicazione con la falda;*
- *falda profonda, Complesso Inferiore (area della discarica); Pescara non in comunicazione con la falda;*
- *falda profonda, Complesso Inferiore (area del campo pozzi); Pescara in comunicazione con la falda;*
- *falda profonda, andamento generale lungo l'intero fondo valle; Pescara in comunicazione con la falda.*

FALDA SUPERFICIALE, COMPLESSO SUPERIORE

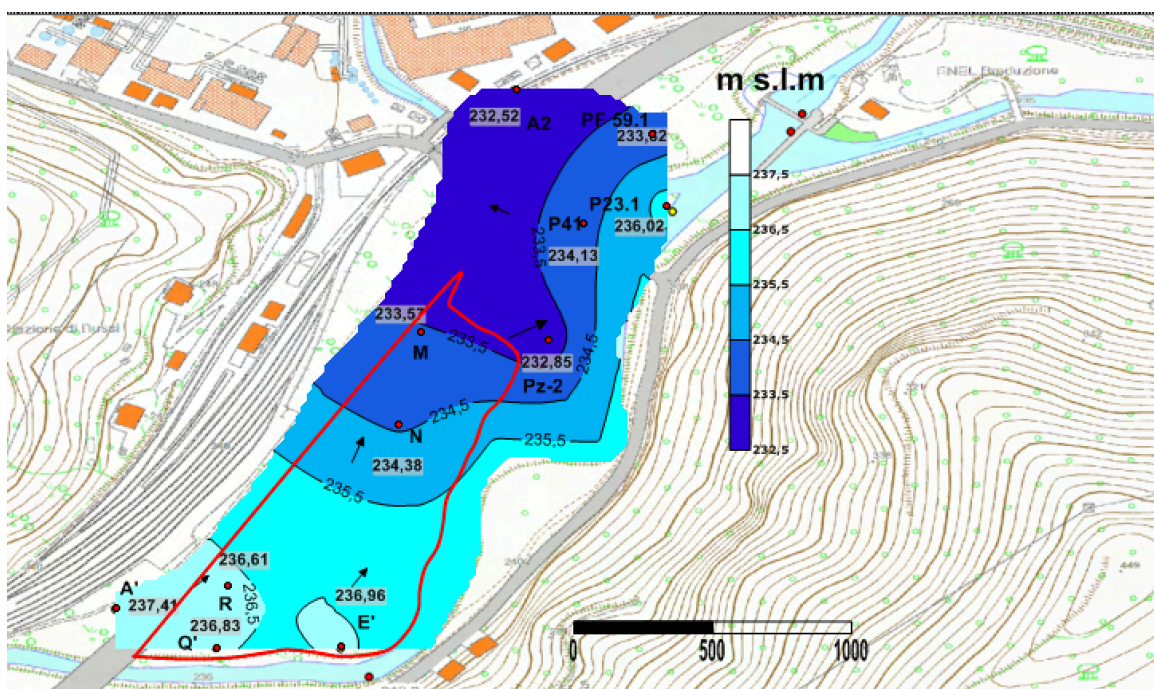


Figura 48: Ricostruzione della superficie piezometrica riferito al complesso macroclastico superiore. Le frecce nere indicano la direzione di flusso della falda superficiale. In rosso il perimetro che delimita la discarica. I valori presenti nei rettangoli grigi riportano il valore del livello piezometrico di ogni piezometro.

I dati relativi all'elaborazione della carta piezometrica relativa all'acquifero superficiale sono riportati in Tab.17 e la ricostruzione della superficie è riportata in Fig.48:

Sigla	Livello Piezometrico [m s.l.m]
Pz-A'	237.41
Pz-2	232.85
Pz-E'	236.96
Pz-Q'	236.83
R	236.61
N	234.38
M	233.57
A2	232.52
P 41	234.13
P 23.1	236.02
PF 59.1	233.82

Tabella 17: Livelli piezometrici acquifero superficiale

Il piezometro M risulta filtrato in un livello di macroclastiti posizionate fra i limi ed i travertini. È stato ugualmente considerato appartenente al Complesso Macroclastico Superficiale in quanto filtrato parzialmente anche nel Complesso Limoso-Argilloso e comunque caratterizzato da un carico idraulico elevato. Il carico piezometrico medio è pari a 235 m s.l.m.

Osservando la piezometria della figura 1, si può affermare che la falda mostra un andamento abbastanza regolare, con una falda piatta ed un gradiente idraulico medio costante pari a $1,6 \times 10^{-2}$ (1,6%).

L'andamento della superficie piezometrica superficiale segue in maniera regolare l'andamento altimetrico del fondo valle partendo dunque da monte (A') verso valle (59.1) con un flusso direzionato principalmente SW-NE. Le zone più scure evidenziate nella piezometria indicano zone di basso. È evidente la connessione tra il fiume Pescara e la discarica: il livello idrico del fiume Pescara è più alto rispetto al livello medio presente nella zona della discarica e per questo motivo è possibile affermare che il Pescara alimenti la falda, che diventa alta in prossimità del fiume sul lato orientale della discarica (E').

ANDAMENTO DELLA FALDA, COMPLESSO TRAVERTINICO

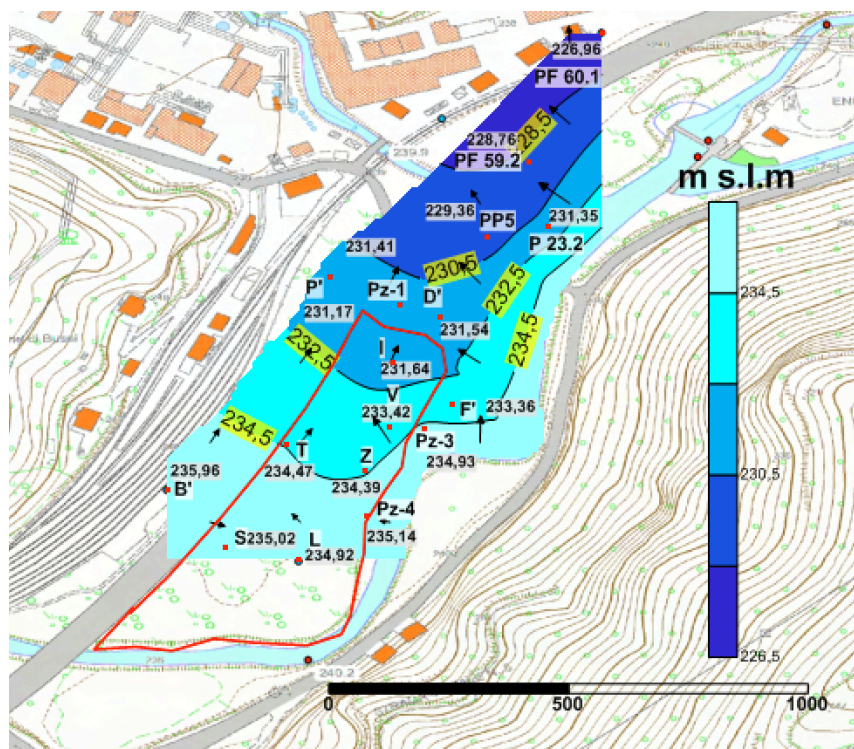


Figura 49: Ricostruzione della superficie piezometrica riferita al complesso travertinico. In rosso viene indicato il perimetro della discarica; i rettangoli con lo sfondo grigio mostrano i valori di livello piezometrico per ogni piezometro.

I dati relativi all'elaborazione della carta piezometrica relativa al complesso del travertino sono i seguenti:

Siglia	Livello Piezometrico [m s.l.m]
Pz-B'	235.96
Pz-P'	231.41
Pz-1	231.17
Pz-D'	231.54
Pz-F'	233.36
Pz-3	234.93
Pz-4	235.14
S	235.02
L	234.92
Z	234.39
T	234.47
V	233.42
I	231.64
A5	226.8
A3	219.19
PP5	229.36
PF 59.2	228.76
PF 60.1	226.96
P 23.2	231.35

Tabella 18: Livelli piezometrici complesso travertinico.

Viene considerato appartenente a questa famiglia anche il piezometro "L" filtrato nel Complesso Macroclastico Intermedio, posto subito a tetto del Complesso Travertinico. Il carico piezometrico medio è pari a 219 m s.l.m.

Viene rappresentata nella figura 49 l'area della discarica, dato che riveste il maggiore interesse. Il gradiente idraulico calcolato è pari a $1,2 \times 10^{-2}$ e si nota come la falda decorra secondo il gradiente topografico della valle del Pescara. Osservando la carta piezometrica in figura 27, è possibile notare anche qui un basso piezometrico in corrispondenza dei piezometri "59.2" e "60.1", posti entrambi al di fuori della discarica; tale effetto è probabilmente dovuto alla presenza di zone soggette a maggiore dissoluzione e maggiore K (permeabilità) locale.

Il Pescara ha un effetto alimentante evidente da monte ed ha un effetto alimentante molto evidente in sponda sinistra in corrispondenza della confluenza con il Tirino. Quindi in questo caso è innegabile una connessione tra il fiume Pescara e la falda, testimoniato indirettamente dal fatto che il carico idraulico tende ad aumentare avvicinandosi al Pescara.

ANDAMENTO DELLA FALDA, COMPLESSO MACROCLASTICO INFERIORE, DISCARICA

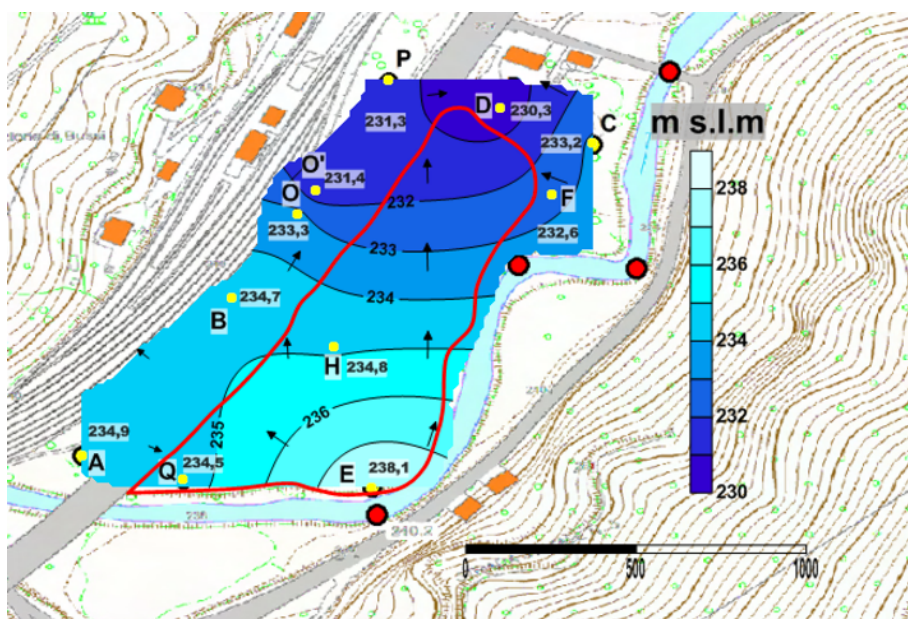


Figura 50: Ricostruzione della superficie piezometrica considerati i punti del complesso inferiore nella sola zona della discarica. Le frecce nere indicano la direzione di flusso; i rettangoli in grigio rappresentano i valori piezometrici di ogni piezometro. Il perimetro rosso delimita la discarica, mentre i punti rossi stanno ad indicare la posizione del Pescara.

I dati relativi all'elaborazione della carta piezometrica del Complesso Inferiore circoscritta alla sola zona della discarica sono i seguenti:

Sigla	Livello Piezometrico [m s.l.m]
Pz-A	234.87
Pz-B	234.71
Pz-O	233.33
Pz-O'	231.36
Pz-P	231.33
Pz-D	230.29
Pz-C	233.21
Pz-F	232.61
Pz-E	238.06
Pz-Q	234.46
H	234.83
B3	208.22
ACA 7	202.38
ACA 8	206.36

Tabella 19: Livello piezometrico, complesso inferiore zona discarica.

In relazione ai piezometri posti all'interno della discarica e nel perimetro di quest'ultima è stato misurato un carico piezometrico medio pari a 233,55 m s.l.m. La morfologia della superficie piezometrica è quella di una falda abbastanza regolare, con cadente piezometrica di valore medio, al di sotto della discarica, pari a $2,4 \times 10^{-2}$. Senza dubbio la falda, anche in questo caso si muove seguendo il gradiente topografico della valle del Pescara.

La figura 50 mostra inoltre la presenza di un alto piezometrico in corrispondenza del piezometro "E" (punto più chiaro nella carta piezometrica) il cui livello piezometrico risulta assai più alto rispetto a quello degli altri piezometri analizzati, questo a testimonianza del fatto che, anche nel caso dell'acquifero profondo, è possibile notare un certo effetto da parte del fiume Pescara. Non abbiamo comunque considerato alimentante ed in connessione il fiume ma probabilmente lo è anche per l'acquifero profondo, testimoniando la sua connessione con l'acquifero superficiale.

ANDAMENTO DELLA FALDA, COMPLESSO INFERIORE, VALLE PESCARA-CAMPO POZZI

Per quanto riguarda il Complesso Detritico Inferiore, durante una prima fase del lavoro è stata redatta una piezometria che non teneva in considerazione il fiume Pescara, ipotizzando che non vi fosse connessione tra l'acquifero più profondo ed il fiume, motivo per cui è stata elaborata la carta piezometrica mettendo in risalto solamente i livelli piezometrici dei punti di monitoraggio lungo tutta la valle (Fig.51).

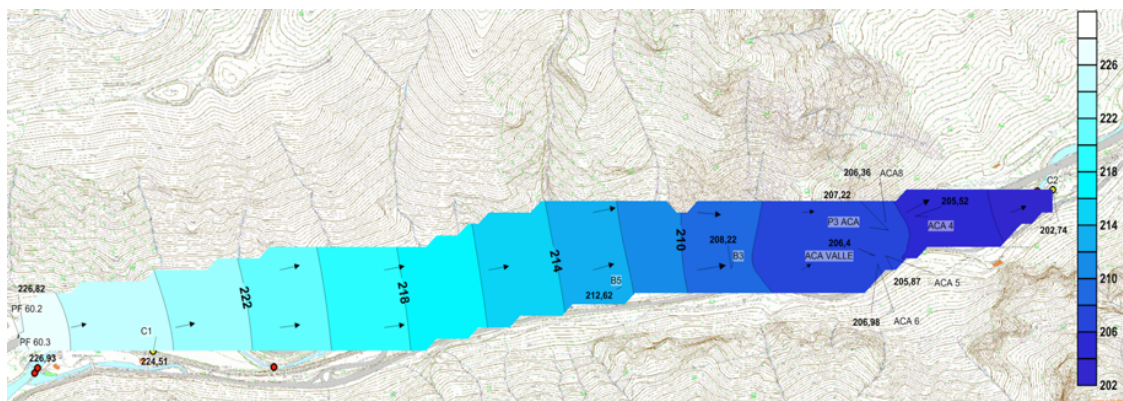


Figura 51: Ricostruzione della superficie piezometrica lungo la valle del Pescara fino al raggiungimento del campo pozzi di Colle S. Angelo. Le frecce nere indicano la direzione del flusso. I rettangoli grigi rappresentano i piezometri di interesse con il relativo valore piezometrico misurato.

I dati mediante i quali è stata elaborata la carta piezometrica del complesso profondo lungo la valle del fiume Pescara fino al campo pozzi sono i seguenti:

B3	208.22
ACA MONTE	208.21
ACA VALLE	206.4
ACA 6	206.98
ACA 4	205.52
P3 ACA	207.22
C2	202.74
B5	212.62
C1	224.51
ACA 2	206.6
ACA 3	207.32
ACA 5	205.87
ACA 7	202.38
ACA 8	206.36
PF 60.3	226.86
PF 60.2	226.93

Tabella 20: Livelli piezometrici dei punti di monitoraggio della valle e del campo pozzi.

Come è possibile notare dalla tabella 20, vengono considerati appartenenti a questa famiglia anche i pozzi "ACA Monte", "ACA 7", "ACA 2" e "ACA 3" ma è bene sottolineare che questi non sono stati inseriti ai fini dell'elaborazione della carta piezometrica in quanto: il pozzo ACA MONTE presenta una profondità piuttosto elevata, infatti è filtrato anche nel bedrock (Fig.52) e dunque è stato eliminato e non considerato utile ai fini della rappresentazione dell'andamento della falda profonda; non sono stati considerati neanche i pozzi ACA 7, 2 e 3 in quanto presentano livelli piezometrici sensibilmente difformi rispetto a quelli che li circondano risultando per cui non congruenti con gli altri attorno.

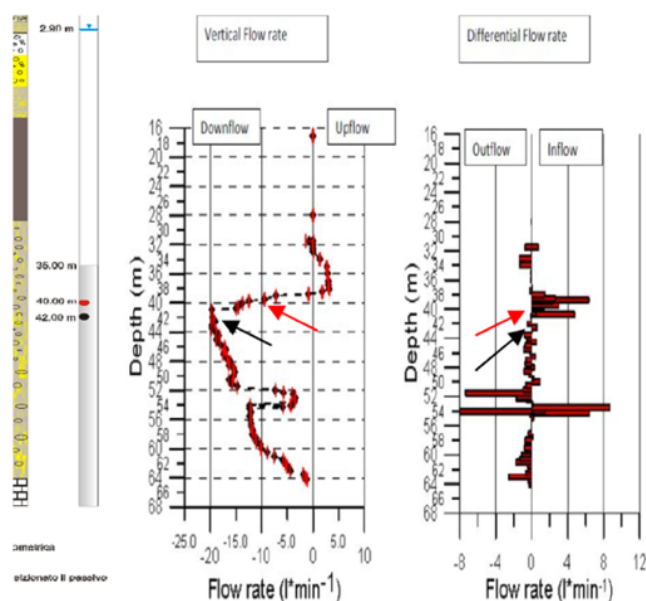


Figura 252: Stratigrafia del pozzo ACA MONTE.

La morfologia si presenta piatta e regolare come negli altri casi, con una cadente piezometrica pari a $1,2 \times 10^{-2}$; è stato misurato un carico piezometrico medio pari a 211,68 m s.l.m. Come esposto in precedenza è possibile notare come il gradiente idraulico risulti inferiore rispetto a quello misurato nell'area immediatamente a valle della discarica ($2,4 \times 10^{-2}$); questo effetto potrebbe essere legato a un incremento della trasmissività del complesso profondo.

In un secondo momento però è stato deciso di eseguire la piezometria tenendo conto anche della presenza del fiume, ipotizzando la connessione (Fig.53). È stata quindi elaborata una piezometria dell'acquifero profondo interpolando come negli altri casi anche i livelli del fiume Pescara.



Figura 53: Ricostruzione dell'andamento della falda nell'acquifero Inferiore. In questo caso sono stati acquisiti i livelli idrici del Pescara indicati nella mappa con i punti rossi.

Dalla piezometria in Fig.53 è possibile notare che nella zona a valle della confluenza con il Tirino, in prossimità del piezometro 60.2, le isopieze indicano ancora che il Pescara alimenta la falda sottostante (Fig.53); questo andamento comincia ad invertirsi proseguendo lungo la valle dove, ad un certo punto, in corrispondenza del campo pozzi di Colle S. Angelo, le isopieze mostrano un andamento assolutamente contrario rispetto a quello descritto sopra; questo è dovuto al fatto che il fiume incide maggiormente l'alveo e dunque è possibile affermare che la falda alimenti il fiume e ne sia in connessione idraulica (Fig.55). La ricostruzione di Fig.54 è ritenuta la più plausibile anche in relazione alla storia della contaminazione. La concentrazione dei clorurati nel fiume è inferiore a quella in falda e non viceversa (Chiarini, 2012).

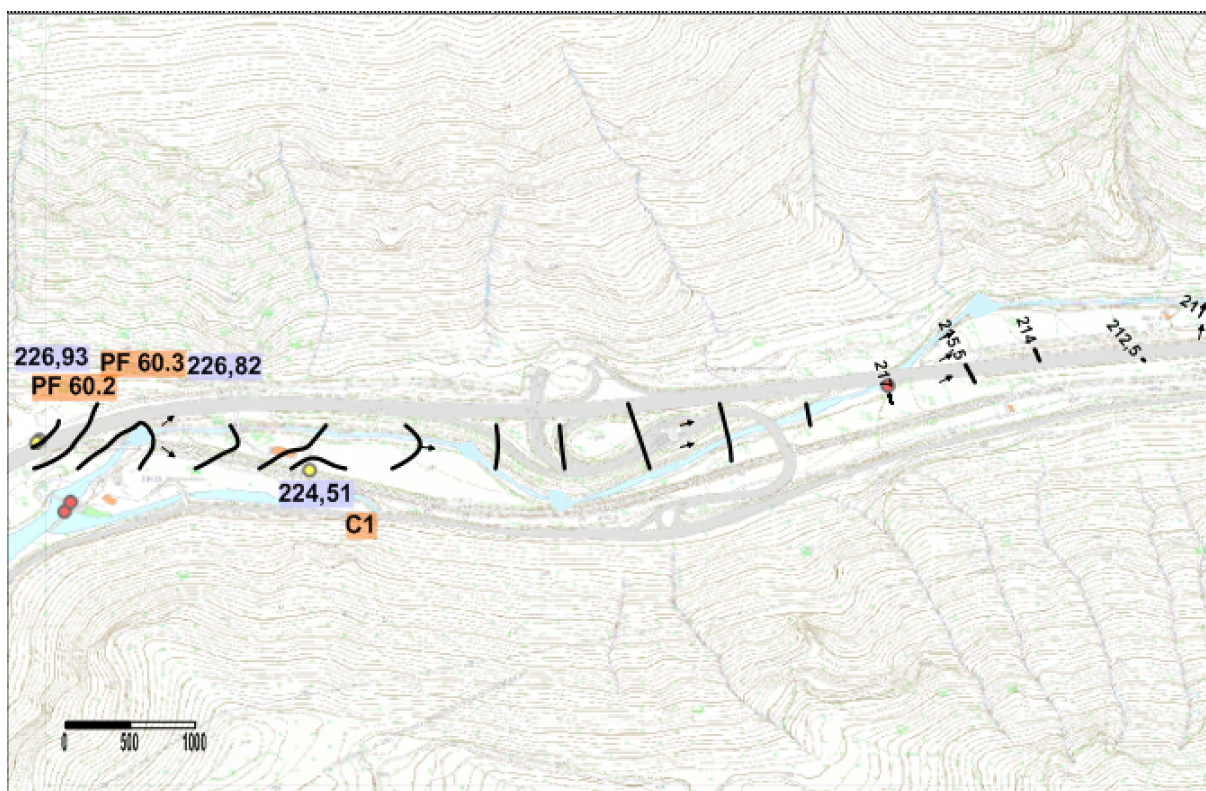


Figura 54: Dettaglio dell'area a valle della discarica, in corrispondenza dello sbarramento ENEL; da notare come in questa circostanza sia ancora il fiume ad alimentare la falda nel tratto occidentale mentre verso il centro e la parte orientale della mappa vi è indifferenza idraulica fra fiume e falda.

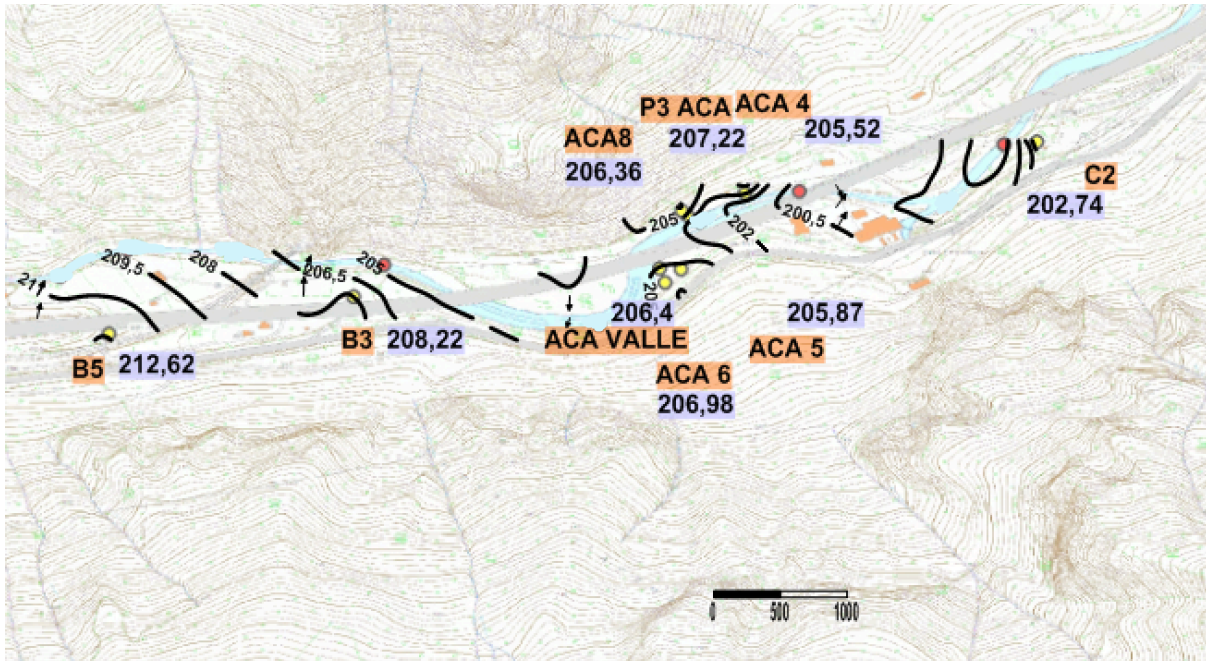


Figura 55: Dettaglio del campo pozzi; da notare l'andamento assolutamente contrario delle isopieze, a riprova del fatto che sia la falda ad alimentare il Pescara con inflessione delle isopieze a cavallo del fiume con la concavità rivolta verso valle

ANDAMENTO GENERALE DELLA FALDA SU TUTTA L'AREA DI INDAGINE

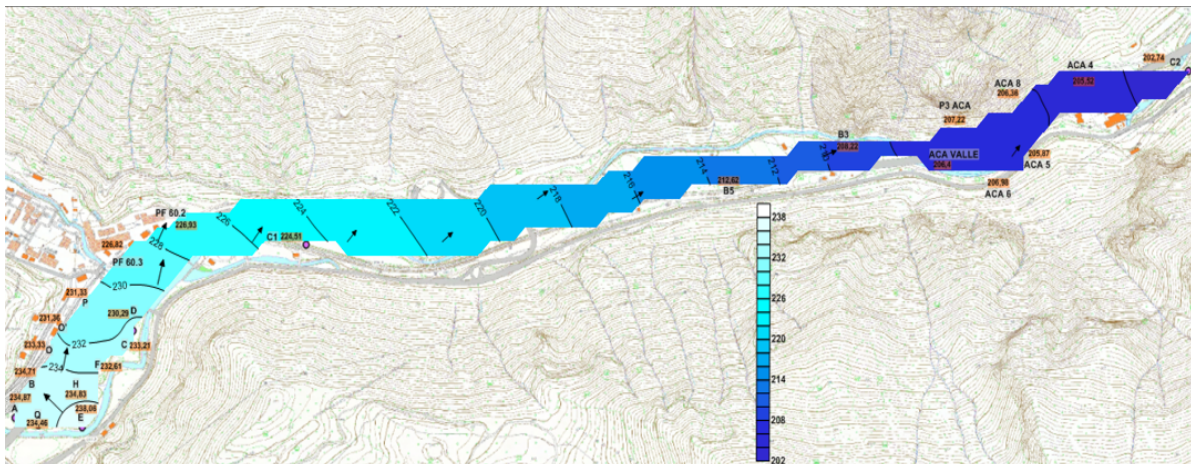


Figura 56: Ricostruzione dell'andamento della falda profonda considerata tutta l'area di indagine.

Per l'elaborazione della mappa piezometrica in figura 56 sono stati utilizzati i seguenti dati:

Sigla	Livello Piezometrico [m s.l.m]	Sigla	Livello Piezometrico [m s.l.m]
Pz-A	234.87	ACA MONTE	208.21
Pz-B	234.71	ACA VALLE	206.4
Pz-O	233.33	ACA 6	206.98
Pz-O'	231.36	ACA 4	205.52
Pz-P	231.33	P3 ACA	207.22
Pz-D	230.29	C2	202.74
Pz-C	233.21	B5	212.62
Pz-F	232.61	C1	224.51
Pz-E	238.06	A4	229.35
Pz-Q	234.46	ACA 2	206.6
H	234.83	ACA 3	207.32
B3	208.22	ACA 5	205.87
ACA 7	202.38	PF 60.3	226.86
ACA 8	206.36	PF 60.2	226.93

Tabella 21: Livelli piezometrici riferiti al complesso macroclastico inferiore utilizzati per l'elaborazione della carta piezometrica generale.

Bisogna anche in questo caso ricordare che alcuni pozzi, appartenenti al campo pozzi di Colle S. Angelo, non sono stati considerati ai fini della ricostruzione dell'andamento della falda per questioni legate alla litologia intercettata dal tratto filtrato e a causa del livello piezometrico incongruente rispetto agli altri misurati nella stessa zona.

In conclusione è possibile affermare che:

- il carico idraulico del Complesso Superficiale risulta nettamente superiore rispetto a quello misurato per gli altri due complessi (Travertinico e Inferiore); il valore medio piezometrico misurato per tutti i complessi acquiferi lungo tutta la valle è pari a 224.80 m s.l.m., mentre nella sola zona della discarica il valore medio è uguale a 229.18 m s.l.m.; metti differenze.
- risulta evidente l'effetto alimentante del fiume Pescara nella porzione occidentale (zona della discarica) e centrale investigata; ad est, invece, in corrispondenza del campo pozzi, la falda alimenta il fiume per la forte incisione operata dall'erosione in alveo;
- il livello piezometrico nell'area occupata dalla discarica I Tre Monti appare chiaramente più alto rispetto alle aree poste a valle e risulta evidente l'alimentazione dal fiume Pescara;
- il deflusso di falda a livello di tutte le Gole di Popoli segue il gradiente topografico, in tutte e 3 le unità acquifere, e presenta valori medi del gradiente idraulico nel range compreso tra 235 e 211,68 m s.l.m.

5.2 Parametri fisico-chimici in situ

Relativamente ai parametri chimico-fisici misurati in situ (capitolo 4) durante il campionamento delle acque, si può notare come, passando dall'acquifero superficiale (Complesso Superiore) fino all'acquifero più profondo (Complesso Inferiore), la temperatura diminuisca raggiungendo, nell'acquifero profondo, un valore medio pari a 12°C contro un valore medio pari a 20°C nell'complesso superficiale.

I valori del potenziale redox (Eh) si mantengono tutti fortemente negativi, ad indicare una condizione riducente dell'acquifero, fatta eccezione per il

piezometro B3, che si trova molto a valle della discarica in una zona già fortemente controllata dall'effetto diluitivo ed ossigenante delle acque di ricarica.

5.3 Propagazione degli inquinanti

Come descritto nell'introduzione di questa tesi, durante la campagna di indagine 2017 sono state campionate le acque da 8 punti della rete di monitoraggio, per comprendere come il fenomeno della contaminazione si sia evoluto alla sorgente di contaminazione e subito a valle della medesima; inoltre sono stati considerati anche 2 piezometri (B3, presso il campo-pozzi, e G, filtrato nel bedrock) che avevano interesse su alcuni aspetti specifici della storia della contaminazione (come sarà meglio spiegato più avanti). Sono state elaborate delle mappe in cui sono rappresentati i principali composti ritrovati nei piezometri analizzati.

In particolare, per il lavoro svolto sono stati analizzati ed elaborati i dati relativi al PCE, al TCE, all'Esacloroetano e al 1,1-DCE, che sono risultati quelli maggiormente concentrati nella rete di monitoraggio e sono i contaminanti "primari" considerati rappresentativi della composizione originaria delle peci clorurate (componente più pesante delle medesime). Sono stati considerati anche i loro principali prodotti di degradazione, che sono cis 1,2 DCE e VC.

I dati presentati nel paragrafo 4.3.2, relativi alla distribuzione dei clorurati, sono stati elaborati con l'ausilio del software Surfer 12 (Golden Softw. Inc).

La figura 57 fa riferimento alla concentrazione del Tetracloroetilene (PCE) rilevato nei piezometri.



Figura 57: Postmap delle concentrazioni di PCE rilevato nei punti di monitoraggio durante la campagna di campionamento del 2017. La scala dei colori fa riferimento alle concentrazioni suddivise per ordine di grandezza; 0,01 µg/L è il valore di rilevabilità mentre 1,1 ppb è la CSC del PCE. I valori di concentrazione sono evidenziati con l'etichetta gialla, mentre in arancione sono riportati gli identificativi dei piezometri.

Si nota immediatamente come le maggiori concentrazioni (pallini da blu a viola) siano concentrate in maniera predominante nella porzione orientale della discarica, mentre a valle, in prossimità del campo pozzi di Colle S. Angelo (piezometro B3, posto subito a monte del campo-pozzi) la concentrazione del PCE sia nettamente inferiore. È inoltre possibile notare come non vi siano punti in

cui le concentrazioni siano inferiori o uguali alla CSC (Concentrazione Soglia di Contaminazione, ai sensi del DL 152/2006), ma al contrario questa viene di gran lunga superata soprattutto nell'area orientale della discarica con un picco di **22302 µg/L** in corrispondenza del piezometro "M" (pallino blu, perforato nel Complesso Superficiale). La concentrazione di PCE viene progressivamente attenuata/diluata lungo la valle e ciò trova conferma nella bassa concentrazione rilevata nel piezometro B3.

L'area centro-orientale della discarica, che presenta le maggiori concentrazioni di PCE nei piezometri M- N (filtrati nel Complesso Superficiale) ed I (filtrato nel travertino) è quella in cui venivano smaltite le peci clorurate e dove si presume sia localizzata la sorgente primaria di contaminazione, sulla base degli esiti delle indagini della Procura di Pescara e della caratterizzazione della discarica nel 2014 (IL COMMISSARIO DELEGATO, 2017). I piezometri filtrati nel travertino a valle della sorgente hanno concentrazioni variabili ed inversamente proporzionali alla lunghezza del tratto filtrato, per effetto della diluizione (il piezometro I, più profondo, ha una concentrazione inferiore al D').

Il valore rilevato in G, a monte della sorgente primaria e con tratto filtrato nel bedrock, può essere spiegato con una connessione con le zone contaminate dello stabilimento attraverso il bedrock.

In figura 58 si fa riferimento alla distribuzione del Tricloroetilene (TCE) nell'area di indagine.



Figura 58: Postmap delle concentrazioni di TCE rilevato nei punti di monitoraggio durante la campagna di campionamento del 2017. La scala dei colori fa riferimento alle concentrazioni suddivise per ordine di grandezza; 0,01 µg/L è il valore di rilevabilità mentre 1,5 è la CSC del TCE. Con le etichette arancioni vengono riportati i valori di concentrazione.

Osservando la postmap, si può notare come la concentrazione più elevata sia presente sempre nell'area della discarica, con valori ben oltre superiori alle decine di migliaia di µg/L. In particolare, come nel caso del PCE, il piezometro "M" è quello che presenta la maggiore concentrazione con un valore pari a **35240 µg/L** ed anche il piezometro "N" presenta elevate concentrazioni.

È importante sottolineare che il piezometro M presenta una concentrazione maggiore di TCE rispetto al PCE e la stessa cosa vale per N, indice di un probabile fenomeno di degradazione in atto.

È possibile fare un confronto tra i valori di TCE e PCE (nei medesimi punti di monitoraggio) rilevati durante le precedenti indagini, in particolare durante la caratterizzazione della discarica ad opera del Commissario Delegato del 2014. Anche in quel caso i valori del tricloroetilene (TCE) presentavano valori superiore rispetto al tetracloroetilene (PCE) sia nel piezometro M che nel piezometro N; il TCE in "M" presentava infatti un valore pari a **12.800** µg/L mentre il PCE aveva una concentrazione di **10.900** µg/L; il TCE nel piezometro "N" presentava invece un valore di **7780** µg/L mentre il PCE era pari a **3900** µg/L.

Nella seguente tabella vengono riportati tutti i valori di PCE e TCE per tutti gli altri piezometri oggetto di questa tesi, rilevati durante la caratterizzazione del 2014.

ID	2014		2017	
	PCE [µg/L]	TCE [µg/L]	PCE [µg/L]	TCE [µg/L]
G	0.1	0.1	1.16	1.7
D'	804	369	236	188
I	207	268	162	197
F'	465	222	447	228

Tabella 22: Confronto tra i valori di PCE e TCE rilevati nel 2014 e nel 2017; il colore verde indica valori <CSC.

Il TCE presenta anche in questo caso, valori bassi in prossimità del campo pozzi, a causa sempre di probabili fenomeni di attenuazione/diluizione che si attua lungo le gole di Popoli.

Il commento generale è simile per quanto già visto nel caso del PCE.

In figura 59 viene mostrata la distribuzione del 1,1-DCE nell'area di indagine.



Figura 59: Postmap della distribuzione di 1,1-DCE rilevato durante la campagna di campionamento del 2017. La scala dei colori fa riferimento alle concentrazioni suddivise per ordine di grandezza; 0,02 µg/L è il valore limite di rilevabilità del composto, mentre 0,05 µg/L rappresenta la CSC del 1,1-DCE.

Nel postmap del 1,1-Dicloroetilene è possibile notare che, anche in questo caso, la distribuzione delle concentrazioni si è rivelata simile a quella vista per il PCE e per il TCE; il piezometro che presenta la maggiore concentrazione è M ed in generale la zona maggiormente contaminata è proprio quella nella parte orientale della discarica. Solo due piezometri non eccedono la concentrazione soglia di contaminazione fissata a 1 µg/L, cioè G e B3; il primo poiché probabilmente filtrato nel bedrock ed il secondo a causa dei fenomeni di attenuazione e diluizione che avvengono lungo la valle.

In figura 60 viene mostrata la distribuzione di concentrazione del cis-1,2-DCE:

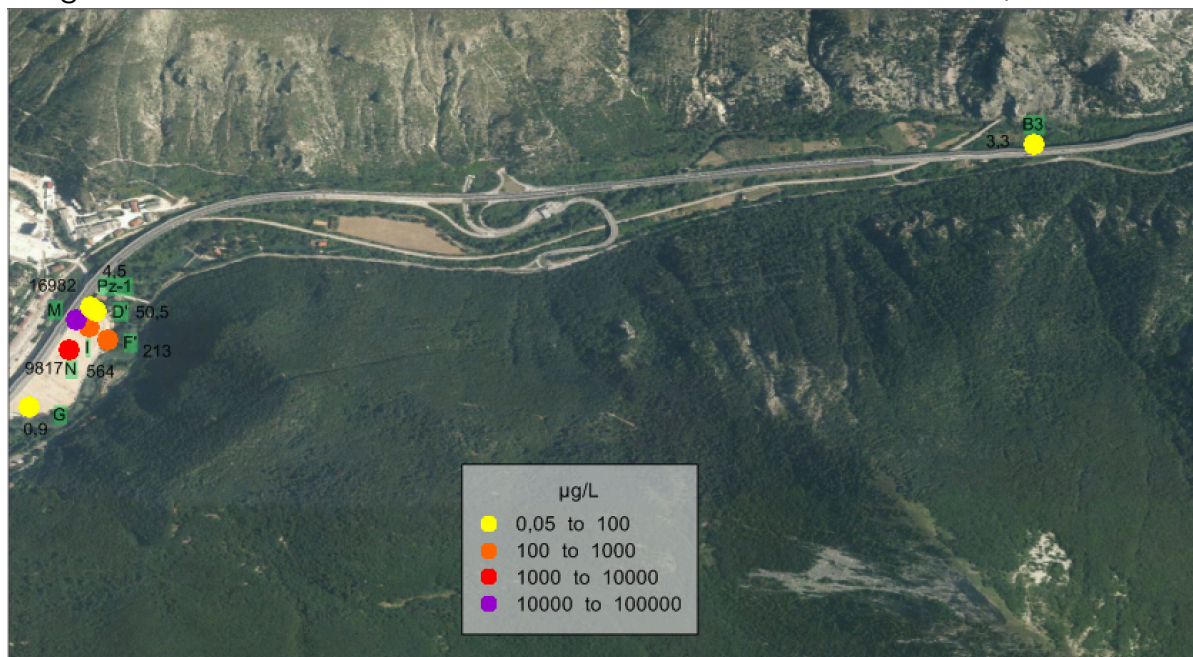


Figura 60: Postmap della distribuzione del cis-1,2-DCE rilevato durante la campagna di campionamento del 2017. La scala dei colori fa riferimento alle concentrazioni suddivise per ordine di grandezza; 0,05 rappresenta il valore di CSC del composto.

Il cis-1,2-DCE rappresenta uno dei prodotti di degradazione del PCE e del TCE. Nella mappa di distribuzione mostrata nella figura 13, è possibile notare che la zona in cui la contaminazione risulta molto elevata è, come negli altri casi sopra descritti, quella centro orientale della discarica (piezometri M, N e I). Come negli altri casi il picco di concentrazione è riferito al piezometro M. Anche in questo caso, né il piezometro B3 né G eccedono la concentrazione soglia di contaminazione fissata a 0.05 µg/L.

In figura 61, viene mostrata la distribuzione di concentrazione del Cloruro di Vinile:

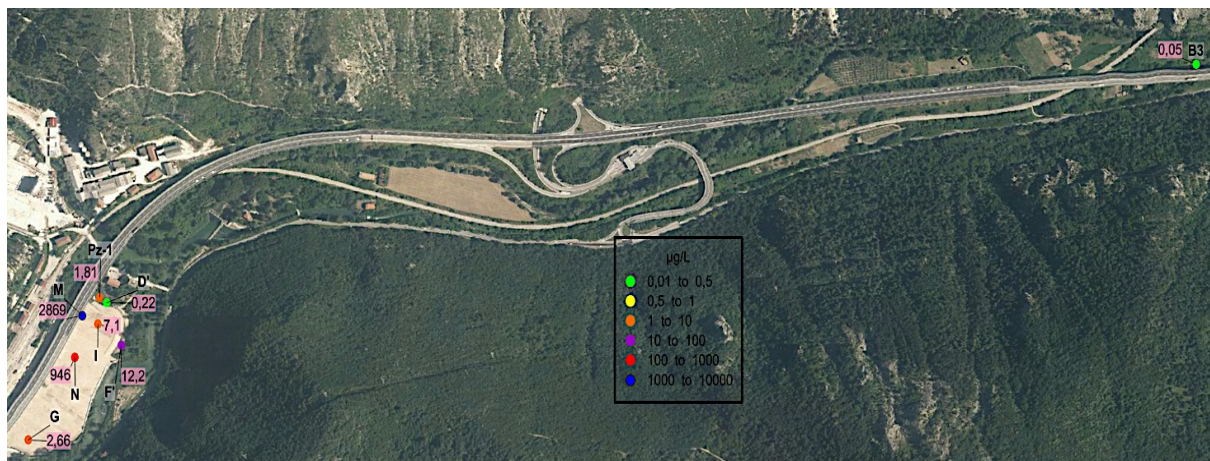


Figura 61: Postmap della distribuzione di cloruro di vinile rilevate durante la campagna di campionamento del 2017. La scala dei colori fa riferimento alle concentrazioni suddivise per ordine di grandezza; 0,01 µg/L è il limite di rilevabilità, mentre 0,5 µg/L è la CSC del Cloruro di Vinile.

Per quanto riguarda la distribuzione di concentrazione del Cloruro di Vinile, è possibile notare come le zone con le maggiori concentrazioni sono tutte focalizzate nell'area della discarica. Il piezometro D' e il piezometro B3 presentano delle concentrazioni molto basse che non raggiungono neanche la concentrazione soglia di contaminazione fissata a 0,5 µg/L. Appena si esce dallo hot spot di contaminazione le condizioni dell'acquifero sono meno riducenti ed il cloruro di vinile non riesce a formarsi per dechlorinazione dei clorurati più ossidati. Il piezometro M risulta anche in questo caso essere quello maggiormente contaminato da cloruro di vinile, con un valore pari a **2869 µg/L**.

Le concentrazioni di Cloruro di Vinile per i piezometri M ed N sono nettamente superiori rispetto a quelle misurate nel 2014, M presentava infatti un valore pari a 1040 µg/L mentre N presentava una concentrazione di 296 µg/L.

La tabella 23 riporta i valori di VC anche per gli altri piezometri, per un confronto tra le concentrazioni del 2014 e del 2017.

	2014	2017
ID	VC [µg/L]	VC [µg/L]
G	61.6	2.66
D'	0.72	0.22
I	10.7	7.1
F'	1.68	12.2
Pz-1	15.4	1.81

Tabella 23: Confronto tra i valori di Cloruro di Vinile rilevati nel 2014 e nel 2017; il colore verde indica valori < CSC.

In figura 62 viene invece presentata la mappa della concentrazione dell'esacloroetano.

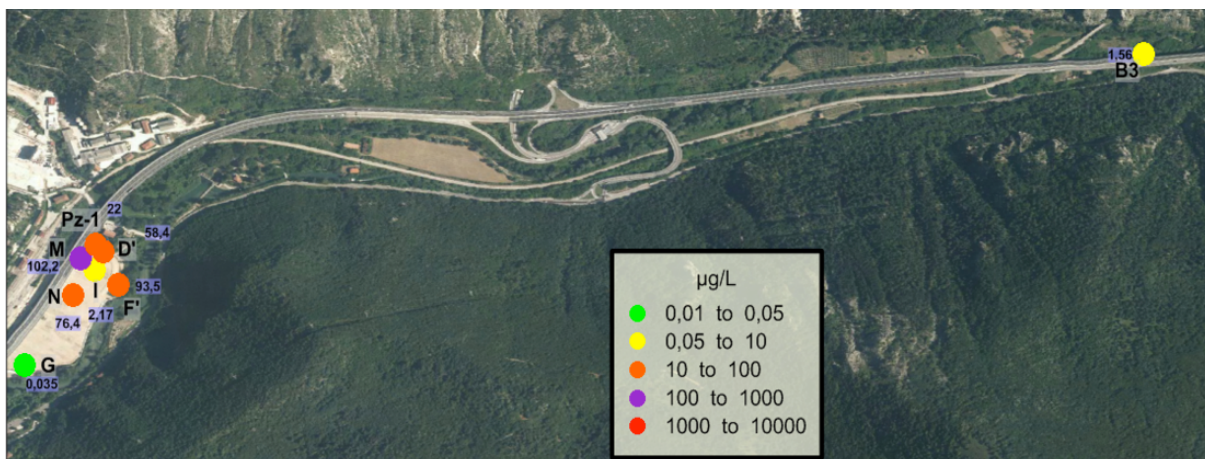


Figura 62: Postmap della distribuzione di concentrazione dell'esacloroetano rilevato durante la campagna di campionamento del 2017. La scala dei colori fa riferimento alle concentrazioni suddivise per ordine di grandezza; 0,01 µg/L è il valore limite di rilevabilità mentre 0,05 µg/L è la CSC dell'esacloroetano.

Dalla distribuzione in figura 62 è possibile notare che il piezometro G presenta un valore molto basso di contaminante, tale per cui non viene neanche raggiunta la CSC; G è infatti filtrato nel bedrock carbonatico, con un tratto filtrato compreso tra i 65 e gli 80 metri di profondità e probabilmente è interessato dalla eventuale contaminazione proveniente dallo stabilimento mentre le peci (che contengono esacloroetano) sono smaltite nella discarica. Tale comportamento è inoltre riscontrabile anche in prossimità del piezometro B3, anch'esso caratterizzato da una concentrazione abbastanza modesta di esacloroetano, seppur superiore alla CSC di riferimento. L'area della discarica è invece caratterizzata da valori molto ben superiori alla CSC, in particolare M è quello più contaminato in assoluto, a conferma del fatto che la sorgente primaria era localizzata proprio in quel settore della discarica.

In questo caso, confrontando i valori del 2017 con quelli del 2014 si assiste ad una diminuzione di concentrazione per il piezometro M, la cui concentrazione passa dai 298 µg/L del 2014 agli attuali 102.2 µg/L. Lo stesso non si può dire per il piezometro N, la cui concentrazione aumenta da 43.4 µg/L del 2014 agli attuali 76.40 µg/L.

In tabella 24 vengono riportati tutti i valori di esacloroetano per i piezometri d'interesse.

	2014	2017
ID	Esacloroetano [$\mu\text{g/L}$]	Esacloroetano [$\mu\text{g/L}$]
G	0.015	0.035
D'	347	58.4
I	15.9	2.17
F'	93.3	93.5
Pz-1	0.77	22

Tabella 24: Confronto tra i valori di esacloroetano rilevati nel 2014 e nel 2017; il colore verde indica valori < CSC.

In generale è possibile affermare che il PCE e il TCE sono i contaminanti primari ritrovati nel sito della discarica, mentre cis-1,1-DCE e VC (cloruro di vinile) rappresentano probabilmente i prodotti della degradazione del PCE. Quello che si può desumere dalle mappe in precedenza mostrate, per tutti i contaminanti analizzati, è che la contaminazione assume un trend di degradazione e di attenuazione in direzione del campo pozzi (piezometro B3) con forte diluizione. Tale comportamento è stato inoltre confermato anche dai risultati delle analisi isotopiche che verranno discusse nel prossimo paragrafo.

5.4 Analisi isotopiche

5.4.1 Analisi isotopiche del carbonio

Sappiamo che i solventi clorurati di sintesi commerciale, utilizzati nei processi industriali, sono caratterizzati da valori di $\delta^{13}\text{C}$ compresi tra -23,3 e -37,2 ‰; in particolare, la firma isotopica originale di PCE varia tra i -27 e i -30 ‰ mentre il TCE usato nei processi industriali varia tra -28,0 e -40 ‰. (van Warmerdam et al., 1995). Invece i solventi clorurati che derivano da processi di sintesi di altri prodotti clorurati, come i cloro-metani presentano un valore di $\delta^{13}\text{C}$ fortemente impoverito, tipico dell'impronta digitale isotopica del metano biogenico. I valori sono realmente anomali, rispetto alla "normalità" delle contaminazioni da solventi clorurati, e variano da circa -50‰ a circa -80‰ per gli etileni clorurati.

In figura 62 sono riportati i dati isotopici relativi al carbonio sulla molecola del PCE (i valori relativi al frazionamento sono presentati nella tabella 11, paragrafo 4.3.2).

I valori relativi al PCE e TCE sono molto negativi, quindi fortemente impoveriti rispetto al range tipico dei prodotti commerciali (Figg. 62,64); il PCE è caratterizzato da valori che variano tra -63.4 ‰ (M, alla sorgente) e -33.5 ‰ (G).

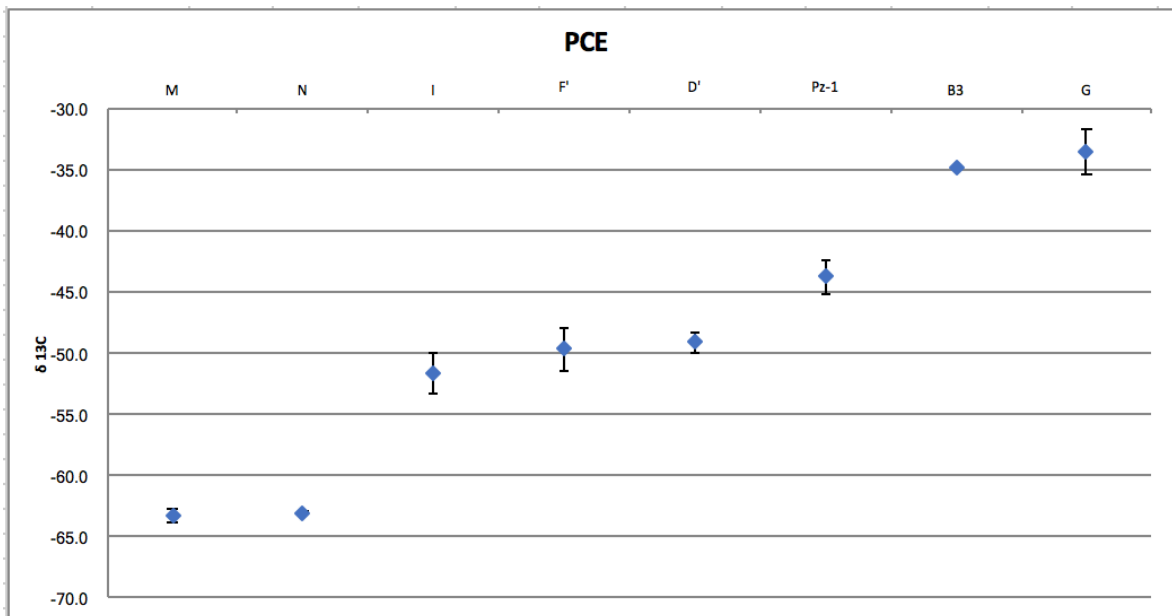


Figura 62: Rappresentazione del rapporto isotopico $\delta^{13}\text{C}$ per PCE nei campioni analizzati; in nero sono rappresentate le barre di deviazione standard.

Questi valori, soprattutto quelli alla sorgente o presso la sorgente (M, N, F', D', I), tipici del PCE contenuto nelle peci clorurate derivanti dai processi industriali di produzione di cloro-metani (descritti nel primo capitolo) confermano i risultati di studi effettuati su altre aree con problematiche di inquinamento della falda analoghe (Pasini et al., 2008).

Nell'indagine del 2012 la firma isotopica del PCE rinvenuto al campo pozzi era comunque molto impoverita, affine quindi alle peci. Questo rafforza l'ipotesi del legame esistente tra l'inquinamento relativo agli eteni clorurati rinvenuto al campo pozzi e la discarica I Tre Monti.

I valori meno negativi di $\delta^{13}\text{C}$ (parte destra del grafico di Fig.62) possono essere letti sia come indice di degradazione di PCE in TCE sia come presenza dei residui di una sorgente diversa. Quando il PCE inizia a degradare, trasformandosi in TCE, lascia un residuo di PCE che tende ad appesantirsi, ovvero acquista valori di $\delta^{13}\text{C}$ meno negativi. In alternativa vi potrebbe essere una sorgente di contaminazione diversa, costituita da PCE di origine commerciale.

È stata quindi elaborata una postmap con la distribuzione di tutte le firme isotopiche relative al tetracloroetilene nei punti di campionamento (Fig.63).

In questa mappa è possibile notare il punto in cui avrebbe inizio il fenomeno di degradazione. Nella zona relativa alla sorgente (M, N) si notano dei valori isotopici piuttosto negativi, molto impoveriti rispetto allo standard di riferimento dei prodotti commerciali, mentre a valle della zona sorgente e in prossimità del Pescara (F'), all'interno dell'acquifero travertinico, i valori tendono ad essere più pesanti indice quindi di un fenomeno di degradazione in atto.



Figura 63: Postmap della distribuzione della firma isotopica del carbonio del PCE.

Anche il TCE presenta una firma isotopica di partenza impoverita, che varia in un range tra -60,6 ‰ e -59 ‰, leggermente più arricchito del PCE. Anche per il TCE si nota un progressivo appesantimento del valore di rapporto isotopico allontanandosi dalla sorgente (Fig.64).

Il TCE può essere sia un contaminante primario che il prodotto di degradazione del PCE ed il confronto fra le 2 specie mostra questa caratteristica (Fig.64).

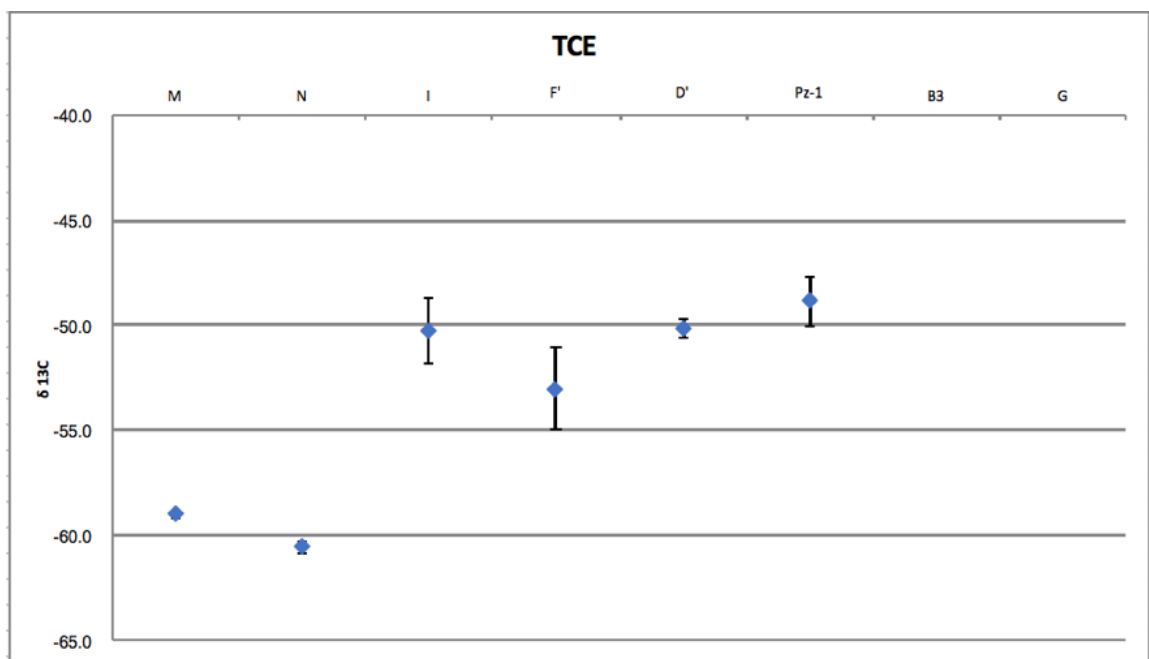


Figura 64: Rappresentazione del rapporto isotopico $\delta^{13}C$ per il TCE nei campioni analizzati; in nero sono rappresentate le barre di deviazione standard.

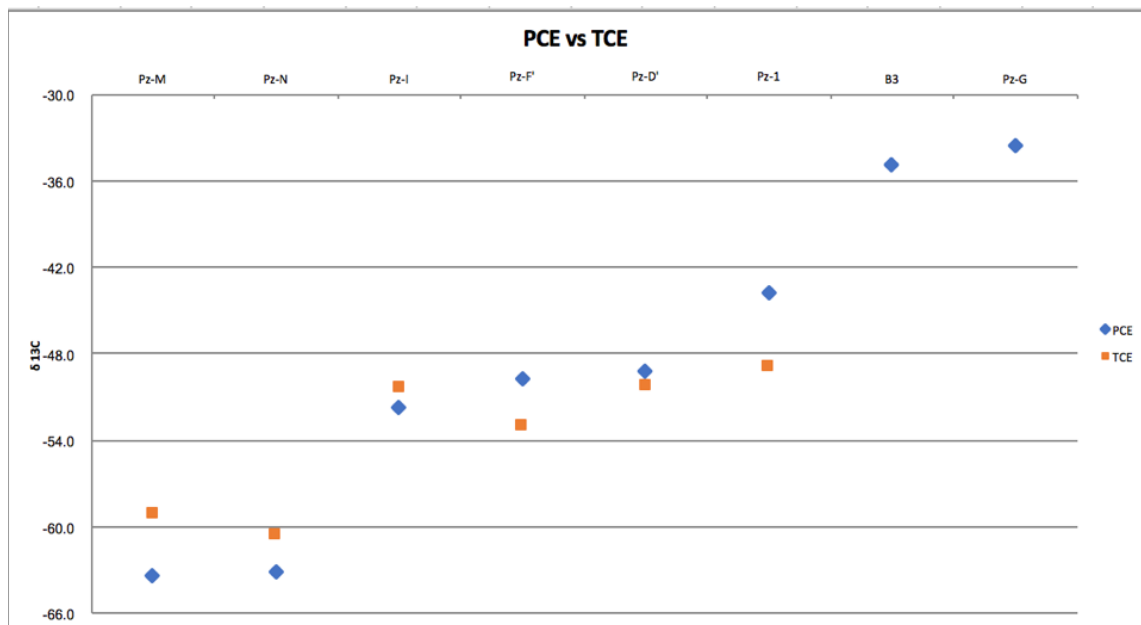


Figura 65: Confronto tra i valori isotopici del PCE (rombi blu) e del TCE (quadrati arancioni).

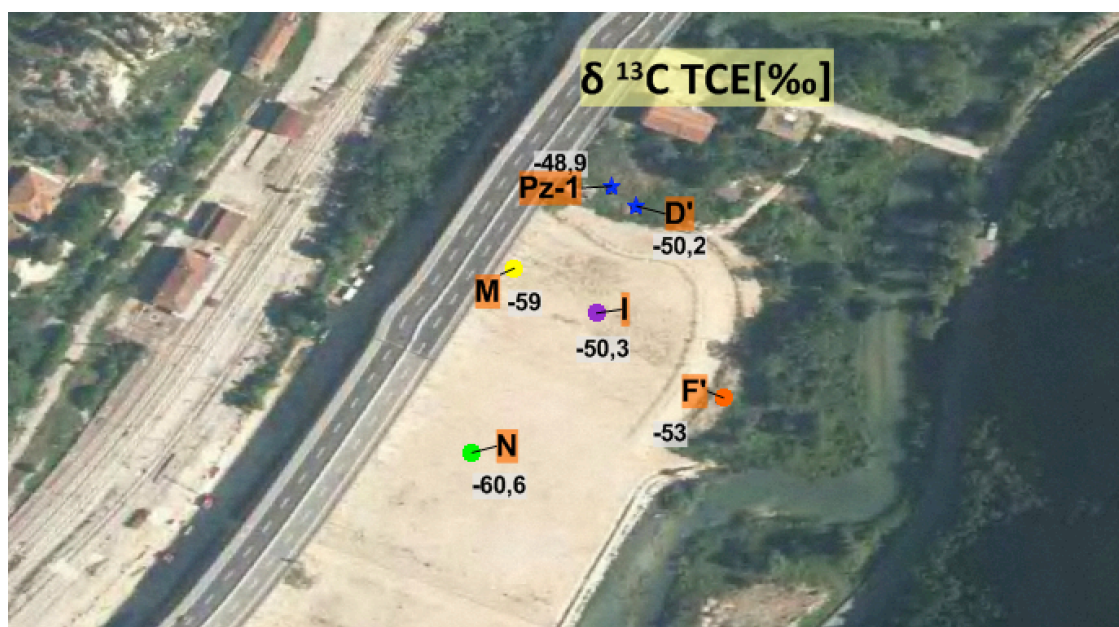


Figura 66: Distribuzione dei valori dei rapporti isotopici del TCE; con le stelle blu vengono indicati i valori meno negativi rispetto a quelli della zona sorgente. Probabile processo di degradazione da TCE a DCE.

È stata anche in questo caso elaborata una postmap per mettere in evidenza la distribuzione della firma isotopica relativa al tricloroetilene (TCE) (Fig.66).

È possibile notare che i valori più negativi sono concentrati nell'area orientale della discarica in prossimità della zona sorgente; a valle della Tre Monti invece, in prossimità quindi dei piezometri D' e Pz1, entrambi posti al di fuori dell'area ed a valle flusso, è possibile notare come vi sia un cambiamento nei valori della firma isotopica, infatti sono rappresentati valori meno negativi, cioè valori più pesanti di $\delta^{13}\text{C}$; i valori di D' e Pz1 indicano quindi una degradazione del TCE in cis1,2-DCE (prodotto di degradazione).

Tali piezometri sono infatti posti a valle idrologica della discarica, in particolare lungo la direzione di flusso della falda, che può in qualche modo aver influenzato/accelerato il processo di degradazione.

Non è stato possibile ricavare dei rapporti isotopici sufficientemente esaustivi per tutti i campioni analizzati, in quanto la loro concentrazione non risultava sufficiente a dare dei risultati soddisfacenti. Le uniche indicazioni degli altri analiti, rispetto al PCE e TCE, riguardano:

- cis-1,2DCE, per il quale sono stati misurati valori di delta pari a -57.2 ‰ (Pz-M) e -57.5 ‰ (Pz-N); si nota, già a partire da questi valori, un trend di alleggerimento della firma isotopica ad indicare un probabile fenomeno di degradazione. Così come il PCE manifesta tendenza a degradarsi in TCE, alla luce di questi valori anche il TCE manifesta tendenza a degradarsi ed il suo primo prodotto di degradazione è rappresentato da cis-1,2DCE;
- 1,1-DCE, per il quale si hanno valori di delta pari a -29.1 ‰ (Pz-M) e -20.7 ‰ (Pz-N); il valore appare nettamente differenziato rispetto agli altri componenti primari;
- Cloruro di Vinile, per il quale si hanno valori di delta pari a -46.2 ‰ (M) e 51 ‰ (N); il cloruro di vinile rappresenta anch'esso un prodotto di degradazione da PCE e TCE.

Per quanto riguarda quindi, il frazionamento isotopico degli eteni meno clorurati (DCE, VC) studi su microcosmi hanno verificato che si ha un frazionamento isotopico particolarmente spinto nel passaggio da 1,1-DCE a VC (Bloom et al., 2000); van Warmerdam et al., 1995). Ovviamente il VC che, a sua volta, si degrada, si arricchisce di isotopi pesanti (Hunkeler et al., 2002). Il VC, così come anche 1,1-DCE, non può essere considerato composto primario di produzione, ma deriva dalla degradazione dei due composti primari, PCE e TCE.

Concludendo dai grafici sopra presentati, data la poca variabilità della firma isotopica dei due composti e dei prodotti di degradazione, è possibile affermare che vi sia un'omogeneità parentale della sorgente di origine.

Altro componente caratteristico delle peci clorurate è l'esacloroetano. Il valore del rapporto isotopico relativo a questo composto è mostrato nella figura 67.

È possibile notare come i valori isotopici si attestano tutti in un range tra -38 ‰ e -31 ‰, si può dunque considerare un range piuttosto costante in tutti i punti della rete di monitoraggio.

I valori isotopici di questo composto di discostano rispetto alla serie degli eteni (PCE, TCE, DCE e VC).

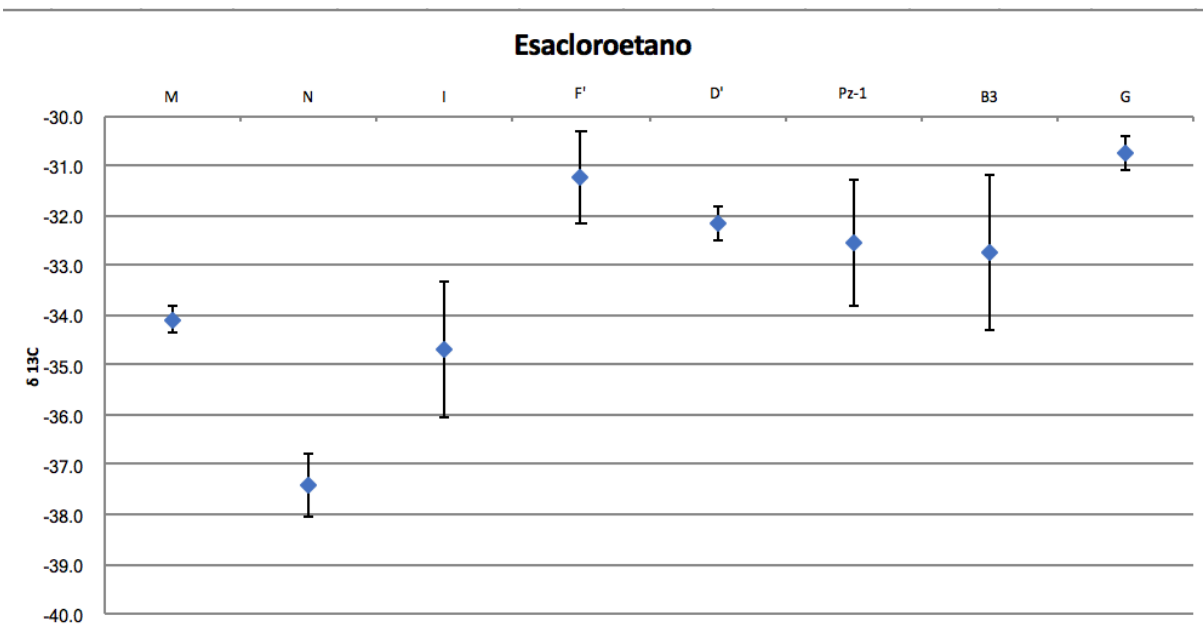


Figura 67: Rapporto isotopico $\delta^{13}C$ per l'esacloretano nei campioni analizzati; in nero sono rappresentate le barre di deviazione standard.

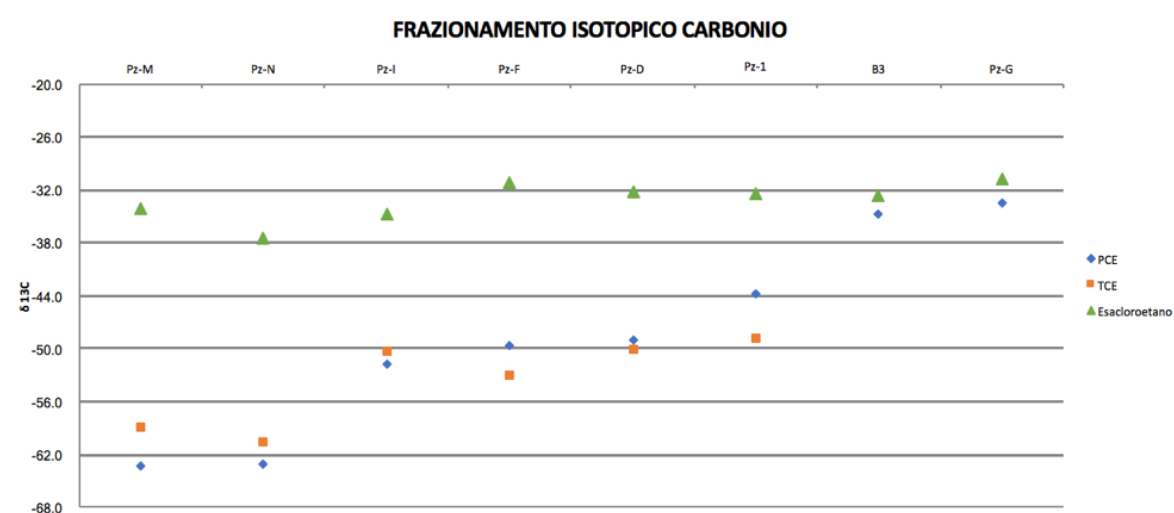


Figura 68: Andamento del frazionamento isotopico del carbonio per tutte le molecole principali analizzate.

5.4.2 Analisi isotopiche Cloro

Le analisi isotopiche del cloro sono state effettuate solamente sui composti PCE, TCE e cis-1,2-DCE.

Di seguito verranno mostrati i grafici che riportano il valore del frazionamento isotopico per ogni punto della rete di monitoraggio analizzato.

In figura 69, sono rappresentati i valori del $\delta^{37}Cl$ per la molecola del PCE. I valori del frazionamento isotopico variano da -3.2 ‰ (B3) a -0.1 ‰ (Pz-N).

Vi è un trend di alleggerimento del Cloro nella molecola del PCE con una dinamica contraria di quanto mostrano invece gli isotopi del Carbonio (Fig.62).

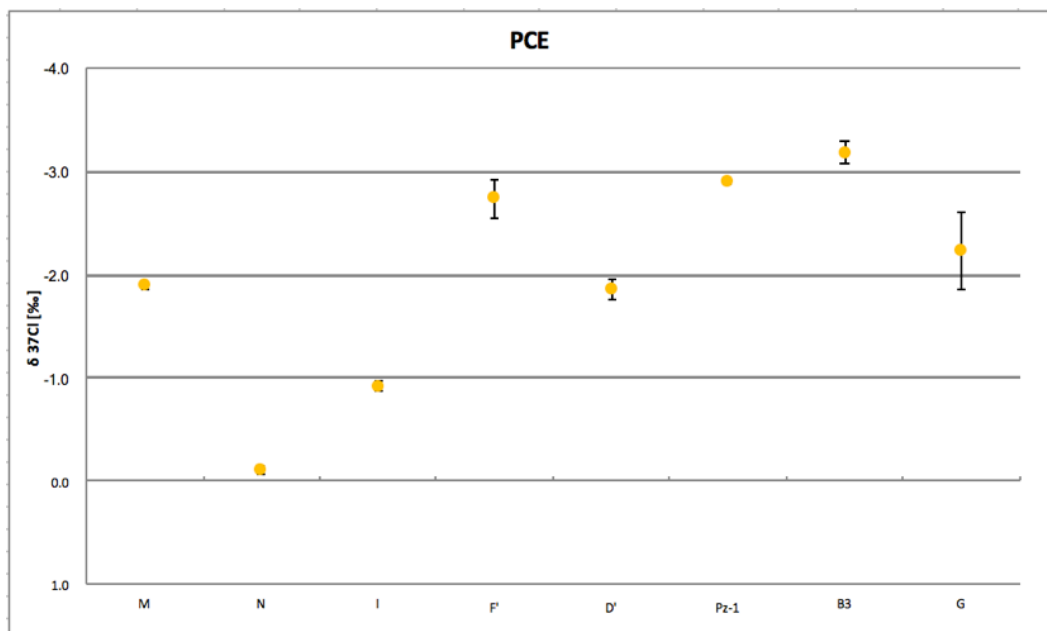


Figura 69: Rapporto isotopico $\delta^{37}\text{Cl}$ per il tetracloroetilene nei campioni analizzati; in nero sono rappresentate le barre di deviazione standard.

Da monte verso valle, quindi da M verso B3, assistiamo ad un alleggerimento isotopico tendenziale (anche se con andamento irregolare).

In figura 70 sono rappresentate le due sequenze derivanti dal frazionamento del Carbonio e del Cloro.

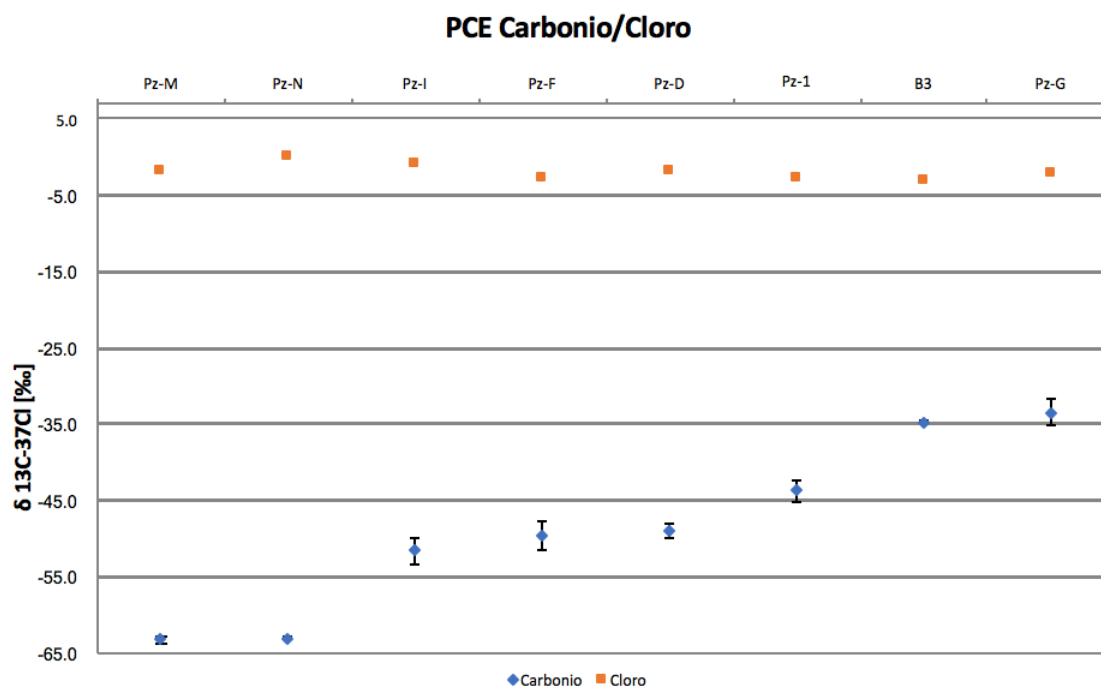


Figura 70: Rappresentazione del frazionamento isotopico nella molecola del PCE; in blu viene rappresentata la sequenza degli isotopi del Carbonio, mentre in arancione vengono rappresentati i valori degli isotopi del Cloro.

Quindi è possibile osservare come il trend derivante dal frazionamento isotopico del Cloro e del Carbonio siano tra loro completamente differenti.

Per quanto riguarda la molecola del TCE, non si possono fare osservazioni molto diverse rispetto a quelle fatte per il PCE. Anche in questo caso quindi si assiste ad un trend che è l'esatto opposto di quello del carbonio, con valori del frazionamento isotopico che si attestano tra i -1.1 ‰ (Pz-G) e +0.80 ‰ (Pz-F') (Fig.71).

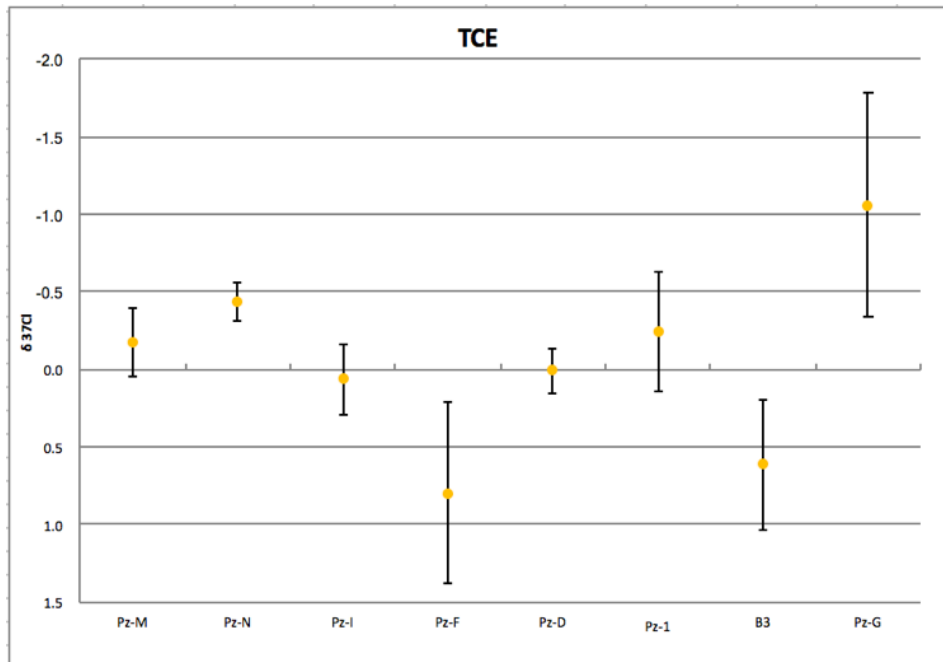


Figura 71: Rapporto isotopico $\delta^{37}\text{Cl}$ per il tricloroetilene nei campioni analizzati; in nero sono rappresentate le barre di deviazione standard. Spostandosi verso destra nel grafico ci si allontana dalla zona sorgente di contaminazione (identificabile con piezometri M ed N).

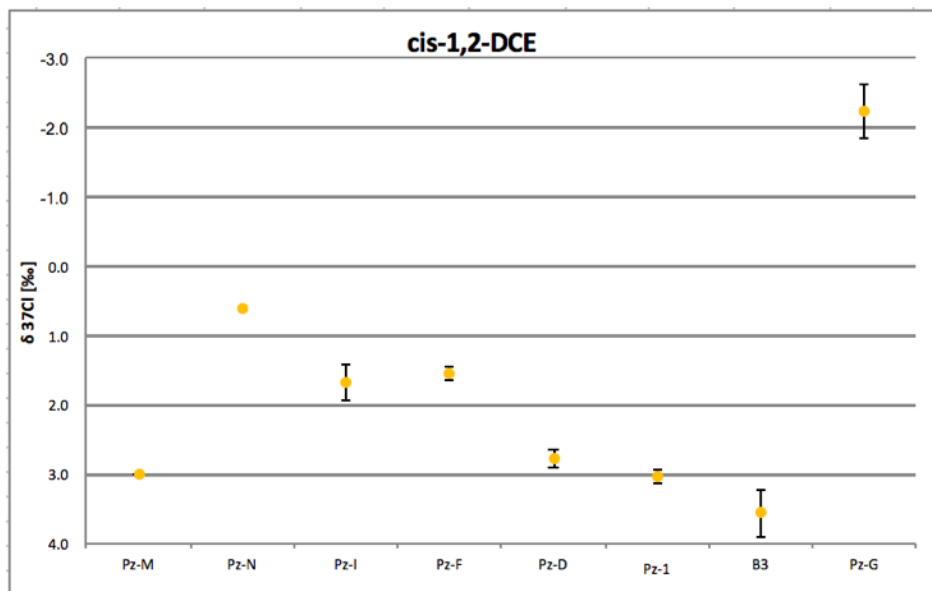


Figura 72: Rapporto isotopico $\delta^{37}\text{Cl}$ per il cis-1,2-DCE nei campioni analizzati; in nero sono rappresentate le barre di deviazione standard.

Dalla figura 72, relativa al frazionamento isotopico della molecola cis-1,2-DCE è possibile notare come anche il comportamento del DCE, che è un prodotto di degradazione, appare anomalo rispetto agli altri composti precedentemente

analizzati; il grafico mostra infatti un trend di appesantimento e non di alleggerimento come quanto accade per gli altri composti.

5.4.2.1 Confronto carbonio-cloro

In figura 73 sono stati rappresentati invece i valori isotopici del PCE sia per il carbonio che per il cloro, avendo cura di rappresentare anche le rispettive deviazioni standard.

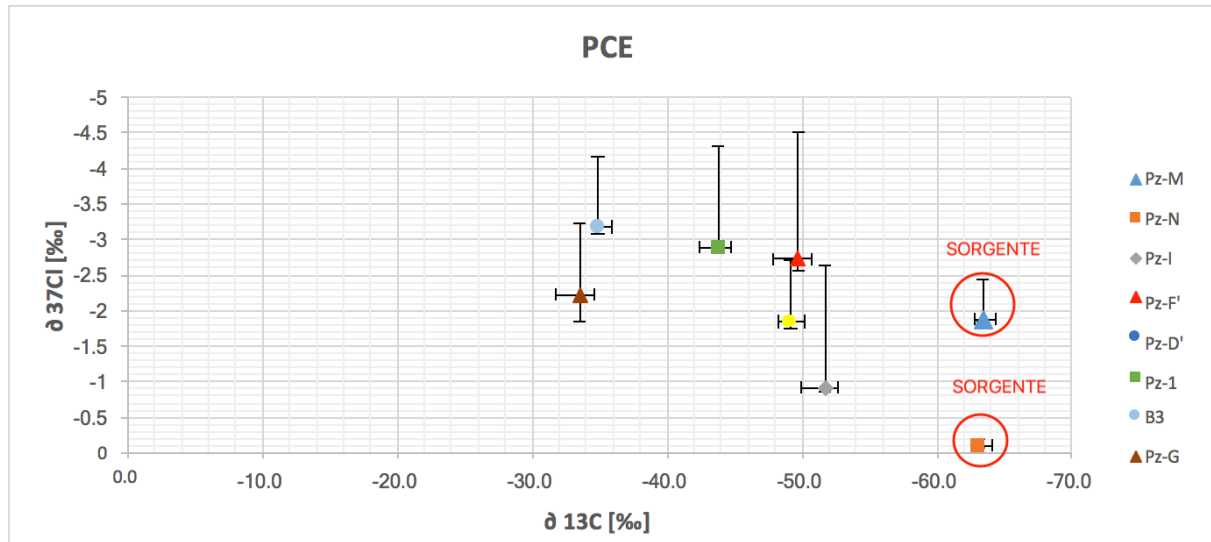


Figura 73: Rappresentazione del frazionamento isotopico del cloro in funzione del frazionamento isotopico del carbonio per il Tetracloroetilene nei campioni analizzati. Per ogni punto è indicata la deviazione standard con barre verticali (per gli isotopi del cloro) e orizzontali (per gli isotopi del carbonio).

Dal grafico risulta chiaro come il frazionamento isotopico del Carbonio e del Cloro siano in controtendenza tra loro allontanandosi dalla sorgente (M, N) e procedendo lungo la valle del Pescara verso il B3. Il carbonio mostra appesantimento ed il cloro mostra alleggerimento, l'andamento infatti, come è deducibile dai valori di deviazione standard, non è assolutamente regolare e omogeneo.

Lo stesso confronto è stato effettuato per la molecola del Tricloroetilene (TCE) (Fig.74). Non è stato possibile analizzare il frazionamento isotopico del Carbonio per i campioni B3 e G in quanto la loro concentrazione non è risultata sufficientemente alta per la definizione del frazionamento isotopico. Per questo motivo, nel grafico relativo al TCE verrà mostrato il confronto con le rispettive deviazioni standard per tutti i campioni tranne che per B3 e G, per i quali vengono solamente riportati i valori isotopici del Cloro.

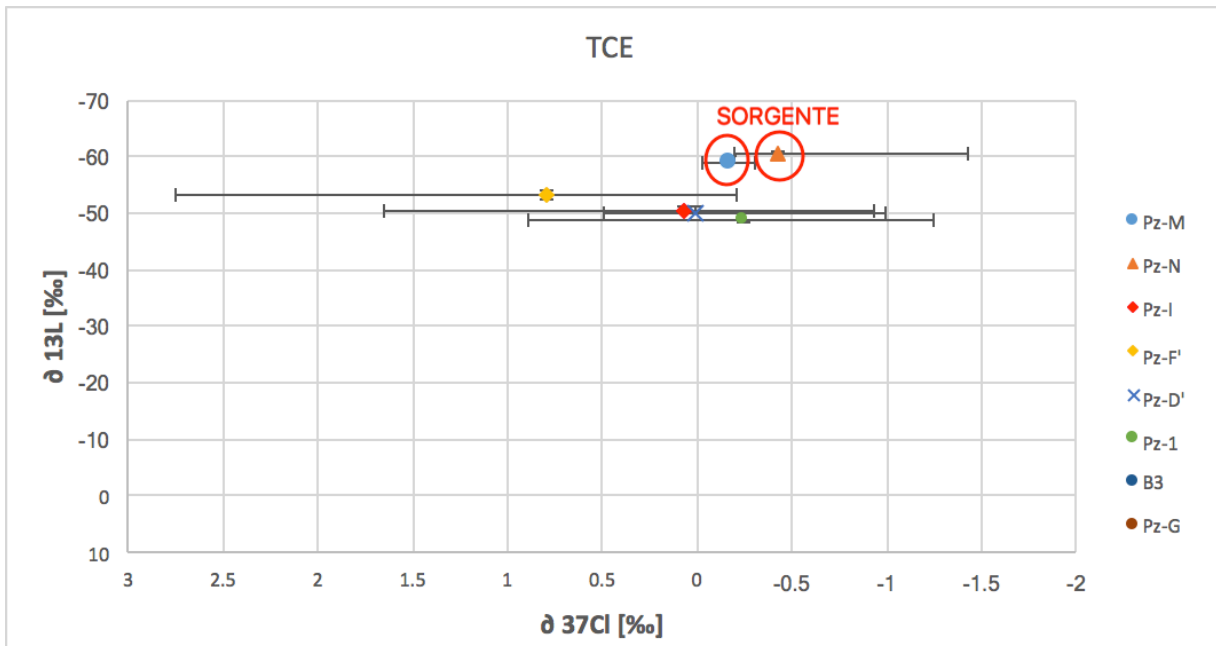


Figura 74: Rappresentazione del frazionamento isotopico del cloro in funzione del frazionamento isotopico del carbonio per il Tricloroetilene nei campioni analizzati. Per ogni punto è indicata la deviazione standard con barre verticali (per gli isotopi del cloro) e orizzontali (per gli isotopi del carbonio).

In questo caso è possibile notare come, per il TCE, vi sia una tendenza all'appesantimento sia per carbonio che per cloro allontanandosi dalla sorgente, quindi con un comportamento congruente. Sulla base delle evidenze sembra esservi difformità fra PCE e TCE nella dinamica isotopica in allontanamento dalla sorgente.

Sulla base delle considerazioni sopra enunciate, riguardanti i dati analitici relativi al frazionamento isotopico del cloro e del carbonio nei campioni prelevati nell'ambito del presente lavoro di tesi, è possibile affermare che i composti clorurati rinvenuti nelle acque di falda della discarica, siano caratterizzati da due trend che si discostano completamente l'uno dall'altro: il trend relativo al carbonio indica un fenomeno di degradazione in atto (declorurazione riduttiva), mentre gli isotopi del cloro hanno messo in luce un comportamento totalmente differente.

6. CONCLUSIONI

Nel 2007, grazie ad un'indagine del Corpo Forestale dello Stato coordinato dalla Procura di Pescara, è stata scoperta, in località "I Tre Monti", una grande discarica abusiva destinata allo smaltimento di rifiuti industriali di vario tipo. La discarica era comunque all'interno di un'area già segnata da contaminazioni dovute alle attività dello stabilimento di Bussi sul Tirino (attivo dalla fine del XIX secolo). In seguito alla scoperta di questa contaminazione sono stati effettuati diversi studi di natura idrogeologica-ambientale per la caratterizzazione della contaminazione e per capire l'entità di quest'ultima.

Lo scopo di questo lavoro è stato: effettuare uno studio piezometrico delle Gole di Popoli, il primo effettuato nell'area con misurazione coeva del livello piezometrico e del livello idrometrico del fiume Pescara; verificare lo stato di contaminazione della porzione più contaminata degli acquiferi sottostanti alla discarica (successivamente ad indagini già svolte nel 2007, 2012 e 2014); effettuare uno studio isotopico integrato cloro/carbonio sulle molecole inquinanti ritrovate in falda e contaminate dalla discarica I Tre Monti, in particolare applicando l'approccio CSIA (*Compound Specific Isotope Analysis*); verificare gli effetti del parziale barrieramento fisico sospeso effettuato nell'ambito delle operazioni di messa in sicurezza di emergenza della discarica.

Il dettaglio dell'indagine ha tratto giovamento dai nuovi piezometri perforati nell'area nel 2014 per la caratterizzazione della discarica.

Le attività principali hanno riguardato: in primis la rilevazione dei livelli piezometrici dei principali punti della rete di monitoraggio disponibile e dei livelli idrometrici del fiume Pescara; il campionamento delle acque di falda da 8 piezometri ritenuti i più significativi per la concentrazione dei contaminanti presenti e per la loro posizione idrogeologica nell'ambito delle Gole di Popoli; l'applicazione in laboratorio della tecnica CSIA per il *fingerprinting* isotopico, in particolare per lo studio degli isotopi del Carbonio e del Cloro sulle molecole di PCE (Tetracloroetilene), TCE (Tricloroetilene), cis 1,2DCE (1,1-Dicloroetilene), VC (Cloruro di Vinile) ed Esacloroetano, già rinvenuti nelle precedenti campagne d'indagine (Chiarini, 2012).

La ricostruzione dell'andamento delle acque sotterranee è stato necessario poiché si voleva verificare con una piezometria coeva il rapporto di connessione idrogeologica tra il fiume Pescara e la falda delle varie unità idrogeologiche individuate. Il maggiore dettaglio è stato ottenuto nell'area della discarica a monte e nell'area del campo pozzi al termine delle Gole di Popoli. I principali risultati ottenuti sono:

-tutti e tre i complessi acquiferi individuati (Macroclastico Detritico Superiore, Travertinico e Complesso Macroclastico Detritico Inferiore) risentono, anche per la mancanza di una evidente compartimentazione idrogeologica reciproca,

dell'effetto alimentante del fiume Pescara dalla zona della discarica fino alla confluenza con il fiume Tirino ed allo sbarramento idroelettrico;

- il Complesso Acquifero Superficiale presenta un carico piezometrico pari a 235 m s.l.m; il complesso travertinico presenta invece un carico piezometrico inferiore al primo, con un valore di 219 m s.l.m; infine, il Complesso Inferiore presenta il carico piezometrico in assoluto più basso, 211,68 m s.l.m.

- in tutti e tre i complessi il deflusso di falda segue il gradiente topografico della valle con un andamento nel complesso regolare e con valori di gradiente idraulico nell'ordine dell' $1,6 \times 10^{-2}$ / 2×10^{-2} . In particolare il gradiente idraulico calcolato per il Complesso Superiore è pari a $1,6 \times 10^{-2}$; per il complesso intermedio (TRAVERTINO) è invece stato calcolato un gradiente pari a $1,2 \times 10^{-2}$; infine per il Complesso Inferiore è stato misurato un gradiente che varia dalla zona sorgente verso il campo pozzi: in prossimità della discarica (zona sorgente) il gradiente assume un valore di $1,2 \times 10^{-2}$, muovendosi lungo la valle in direzione del campo pozzi, a causa del restringimento della valle e quindi alla maggiore incisione del fiume Pescara, è stato calcolato un gradiente pari a $2,4 \times 10^{-2}$.

- anche il complesso acquifero profondo risente dell'alimentazione del Pescara;

- in corrispondenza della porzione terminale delle Gole di Popoli il rapporto fiume falda si inverte dato che il Pescara smette di essere alimentante in prossimità del campo pozzi di Colle S. Angelo dove al contrario è la falda ad alimentare le acque superficiali del Pescara, per effetto sia della incisione della valle da parte del fiume sia del forte restringimento della medesima con la conseguente rimonta relativa del livello piezometrico rispetto a quello del fiume (conseguenza anche dalla forte alimentazione della falda da parte dei massicci carbonatici adiacenti).

- si conferma quindi che non è possibile che i contaminanti ritrovati al campo pozzi siano conseguenza dell'effetto alimentante del Pescara.

Congiuntamente alla campagna piezometrica, durante lo stesso arco temporale, sono state campionate le acque di falda da 8 piezometri, nel mese di aprile 2017. Le principali conclusioni ottenute sulla caratterizzazione idrochimica alla sorgente sono:

- l'acquifero (sia superficiale, sia intermedio e profondo) è generalmente caratterizzato da valori del potenziale redox ("Eh") fortemente negativi ad indicare, quindi, un ambiente in condizioni riducenti, almeno per quanto riguarda la zona sorgente di contaminazione e quella immediatamente a valle; successivamente, lungo le Gole di Popoli, la ricarica laterale rende il potenziale redox positivo;

- la zona sorgente è fortemente contaminata da etileni clorurati, in particolar modo da PCE e TCE e dai loro prodotti di degradazione cis 1,2DCE e Cloruro di Vinile; i picchi di concentrazione sono stati principalmente rinvenuti in corrispondenza dei piezometri "M" ed "N", ubicati dove si presume venissero smaltite le peci clorurate, principale sorgente primaria di contaminazione;

- si evince una progressiva diluizione degli inquinanti da monte verso valle per effetto sia della ricarica laterale dal Pescara sia di quella dovuta ai massicci carbonatici che bordano la valle. La diluizione che si osserva lungo la valle delle Gole di Popoli trova riscontro con quanto osservato nelle carte piezometriche: l'effetto alimentante del fiume Pescara può aver contribuito alla diluizione dei contaminanti;

- la diluizione continua fino al B3, poco prima del campo pozzi, confermando quindi che la contaminazione che si rinveniva al campo pozzi era bassa per il forte effetto diluitivo nell'acquifero da parte delle sorgenti di ricarica.

I risultati derivanti dalla CSIA (Compound Specific Isotope Analysis) riguardo il $\delta^{13}\text{C}$ hanno rivelato:

-la conferma del forte impoverimento del segnale isotopico, tipico di peci clorurate, come già evidenziato da Nijenhuis et al. (2013) per il sito di Ferrara e da Chiarini su Bussi nel 2012 (Chiarini, 2012); nella zona sorgente, in prossimità dei piezometri M ed N, ad esempio per la molecola del PCE, il valore isotopico presenta un range compreso tra -63.4 e -63.1 ‰ mentre allontanandosi verso il campo pozzi il valore isotopico subisce un forte impoverimento con un valore in prossimità del piezometro B3 pari a -34.9 ‰. Il TCE presenta lo stesso andamento con valori in zona sorgente che si aggirano in un range compreso tra -59(M) e -48.9 ‰ (Pz-1);

- una evidenza di un probabile processo di degradazione in atto per dechlorinazione riduttiva in allontanamento dalla sorgente con una tendenza all'appesantimento dei prodotti primari soggetti a degradazione (PCE) con formazione di Cis 1,2 DCE o di TCE da PCE;

- dal confronto con i risultati del 2012, si osserva che prima tale effetto di degradazione era assente e la firma isotopica rimaneva abbastanza stabile da monte a valle. Il processo di dechlorinazione riduttiva appare quindi relativamente recente e, secondo la nostra interpretazione, appare attribuibile alla messa in opera della barriera fisica sospesa fino ad una profondità di 22 metri e ad una copertura realizzata sopra la stessa (progetto di Capping e conterminazione parziale laterale per Messa in Sicurezza d'Emergenza, MISE)(Napoleoni Q, et al, 2010 "Progetto per la messa in sicurezza d'emergenza del sito in località "I Tre Monti" nel comune di Bussi sul Tirino ") effettuate per attenuare il processo di

lisciviazione dei contaminanti da parte delle acque di ricarica. Tale progetto, eseguito nel 2012, avrebbe nel tempo causato una riduzione del flusso di ossigeno nell'acquifero al di sotto della discarica determinando effetti ossidoriduttivi più favorevoli alla dechlorinazione riduttiva.

I risultati derivanti dalla CSIA (Compound Specific Isotope Analysis) riguardo il $\delta^{37}\text{Cl}$ hanno rivelato:

- i valori isotopici relativi alle molecole del PCE, TCE e cis-1,2-DCE presentano valori che discostano tra la zona sorgente e la zona prospiciente il campo pozzi; nella zona della discarica, quindi la zona sorgente i valori della firma isotopica variano in un range compreso tra -1.9 (M) e 0.9 ‰ (I), mentre il punto più a valle e quindi quello più vicino al campo pozzi presenta un valore pari a -3.2 ‰ (B3). Parlando del TCE invece i valori alla sorgente sono compresi in un range che varia tra -0.2 (M) e +0.1 ‰ (I); lontano dalla zona sorgente la firma isotopica assume valori sempre più positivi: +3.6 ‰ al B3. Il prodotto di degradazione mostra tutti valori positivi sia nella zona sorgente (+3 ‰ M) sia nella zona lontana dalla sorgente +3.6 ‰ B3;

- l'andamento è più complesso ed apparentemente anomalo rispetto al carbonio dato che, infatti, mentre il frazionamento isotopico del carbonio mostra un trend di arricchimento, al contrario il trend isotopico del cloro è in verso opposto con un progressivo impoverimento dalla zona sorgente al recettore (Campo pozzi di Colle S. Angelo). Fino ad oggi non sono state trovate delle cause che con certezza possano confermare e spiegare questo trend, né per il sito oggetto di questa tesi, né per il sito di Ferrara. Fra le ipotesi c'è quella di una possibile coesistenza di più processi, possibilmente provocati ancora una volta dalle opere costruite nel 2012;

-dal confronto con il 2012 (Chiarini, 2012) emerge che i valori assoluti del δ del Cloro cambiano anche se non in maniera radicale per le molecole del PCE e del TCE che sono le uniche per le quali è possibile effettuare un confronto. Rispetto al 2012 per il tetracloroetilene e per il tricloroetilene assistiamo ad un progressivo impoverimento in riferimento ai piezometri Pz-1 e B3. Infatti nel 2012 il Pz-1 (localizzato a valle flusso della discarica) ha registrato un valore di δ pari a +0.87 ‰ mentre nel 2017 il suo valore è diminuito a -2.9 ‰ ed è possibile affermare la stessa cosa per ciò che concerne la molecola del TCE: si passa infatti da un valore di +0.94 ‰ registrato nel 2012 ad un valore pari a -0.2 ‰ del 2017. Lo stesso andamento si è verificato al B3 sia per il PCE che per il TCE. Per il PCE nel 2012 si sono misurati valori di +1.04 ‰ a fronte di un valore pari a +0.6 ‰ registrato nel 2017 mentre per il TCE sono stati misurati valori di +1.04 ‰ nel 2012 e +0.6 ‰ nel 2017.

Quello che si nota, contrariamente a quanto visto nel 2017 è che, osservando i valori misurati nel 2012 non si osserva alcuna evoluzione isotopica dalla sorgente di contaminazione al campo pozzi.

L'obiettivo finale resta comunque la bonifica del territorio e l'applicazione del sacrosanto principio: "inquina paga" (*polluter pays principle*). La società Edison, oltre ad avere in carico l'obbligo della bonifica della discarica I Tre Monti, ha dovuto sborsare una cifra notevole in danno al Ministero dell'Ambiente ed alla Regione Abruzzo: i soldi saranno impiegati nella bonifica e protezione ambientale del SIN di Bussi sul Tirino.

BIBLIOGRAFIA

Adamoli L., Calamita F. & Pizzi A. (2006) - "Note illustrative della Carta Geologica d'Italia alla scala 1:50.000; Foglio 349 GRAN SASSO D'ITALIA. APAT- Regione Abruzzo.

Bratti A., Arrigoni P., Cominelli M. (2016) - Relazione Sulla Situazione Delle Bonifiche Dei Siti Contaminati: Il Sin Di Bussi Sul Tirino; Commissione Parlamentare di inchiesta sulle attività illecite connesse al ciclo dei rifiuti e su illeciti ambientali ad esse correlati; Camera dei Deputati; Senato della Repubblica.

Beneteau K., Aravena R., Frapce S.K., 1999. Isotopic characterization of chlorinated solvents - laboratory and field results. *Org Geochem*, 30: 739-753.

Bigi S., Calamita F. & Centamore E. (1995) – Caratteristiche geologico-strutturali dell'area abruzzese ad oriente del Gran Sasso. *Studi Geologici Camerti*, 2, 67-76.

Bosellini G. (2005) – Storia geologica d'Italia. Gli ultimi 200 milioni di anni – Zanichelli.

Calamita F. & Pizzi A. (2006) – Geologia Strutturale. In: Centamore E., Crescenti U. & Dramis F. (a cura di) "Note illustrative della Carta Geologica d'Italia alla scala 1:50.000; Foglio 369 Sulmona. APAT-Regione Abruzzo.

Carrara C. (1998) – I travertini della valle del Pescara tra Popoli e Tor de' Passeri (Abruzzo, Italia Centrale). *Il Quaternario* 11(2)1 163-178.

Centamore E., Crescenti U. & Dramis F. (2006) – Note illustrative della Carta Geologica d'Italia alla scala 1:50.000; Foglio 369 Sulmona. APAT-Regione Abruzzo.

Cinque A., 2009 – Consulenza tecnica idrogeologica sulla contaminazione in atto nell'area della zona industriale di Bussi nella Gola di Popoli.

Colombo F. (2009) - Prima ricostruzione dell'inquinamento on site e off site della zona di Bussi riferibile alla gestione Montedison S.p.A. sulla base dei documenti recentemente reperiti in un archivio storico a Spinetta Marengo (AL).

Coltorti M. & Dramis F. (1988) – The significance of stratified slope waste deposits in the Quaternary of the Umbria Marche Appennines (Central Italy). *Zeit . Geom. N.F. Suppl. Bd. 71*, 59-70.

Coltorti M. & Dramis F. (2006) – Depositi continentali- In: Centamore E., Crescenti U. & Dramis F. (a cura di) "Note illustrative della Carta Geologica d'Italia alla scala 1:50.000; Foglio 369 Sulmona. APAT-Regione Abruzzo.

Criteri generali per l'analisi di rischio sanitario ambientale sito-specifica, Allegato 1. Allegati alla parte V del D. Lgs 152/2006.

Di Molfetta A. & Fracassi F. (2008) – Consulenza tecnica sulla contaminazione in atto nell'area del polo industriale di Bussi.

Elsner M., 2010. Stable isotope fractionation to investigate natural transformation mechanisms of organic contaminants: principles, prospects and limitations. *Journal of Environmental Monitoring*, 12(11): 2005-2031.

Ertl, S., Seibel, F., Eichinger, L., Frimmel, F. and Kettrup, A., (1998) - The $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and $2\text{H}/1\text{H}$ ratios of trichloroethene, tetrachloroethene and their metabolites. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 34(2): 245-253.

Giuliani L. & Sposato A. (1995) – Evoluzione quaternaria del sistema di depressioni del Tirino (Appennino Abruzzese). *Il Quaternario*, 8(1), 217-228.

Habetswallner F. (2008) – Relazione idrogeologica - Allegato al Piano di Tutela delle Acque della Regione Abruzzo.

Hunkeler D., Meckenstock R., Lollar B., Schmidt T., Wilson J. (2008) – A Guide for Assessing Biodegradation and Source Identification of Organic Ground Water Contaminants using Compound Specific Isotope Analysis (CSIA). National Risk Management Research Laboratory, Ada, Oklahoma 74820

ISPRA (2009) – Procedimento penale n.12/06 R.G.N.R. (tribunale di Pescara). Valutazione di impatto ambientale.

Longinelli A. & Selmo E. (2003) – Isotopic composition of precipitation in Italy: a first overall map. *Journal of Hydrology* 270 (2003) 75-88.

McCarthy J.F., & Zachara J.M. (1989) - Subsurface Transport of Contaminants, *Environ. Sci. Technol.*, 5(23):496-502.

Miccadei E., Barberi R., Cavinato G.P. (1998) – La geologia della Conca di Sulmona (Abruzzo, Italia Centrale) – *Geologica Romana*, 34, 59-86.

Miccadei E., Parotto M. & Piacentini T. (1998) - Assetto Geologico-Strutturale dei monti della Conca Subequana (Appennino-Abruzzese, ITALIA CENTRALE). *Geologica Romana*, 34: 31-50.

Mostardini F. & Merlini S. (1986) – Appennino centro-meridionale. Sezioni geologiche e proposta di modello strutturale. *Mem. Soc. Geol. It.*, 35: 177-202.

Napoleoni Q., De Caterini G. & Zaffiro P. (2010) – Progetto per la messa in sicurezza d'emergenza del sito in località "I Tre Monti" nel comune di Bussi sul Tirino.

Nijenhuis, I., Nikolausz, M., Koth, A., Felfoldi, T., Weiss, H., Drangmeister, J., Grossmann, J., Kastner, M. and Richnow, H.H., 2007. Assessment of the natural attenuation of chlorinated ethenes in an anaerobic contaminated aquifer in the Bitterfeld/Wolfen area using stable isotope techniques, microcosm studies and molecular biomarkers. *Chemosphere* 67(2): 300-311.

Nijenhuis I., Schmidt M., Pellegati E., Paramatti E., Richnow H.H., Gargini A., 2013. A stable isotope approach for source apportionment of chlorinated ethenes plumes at a

complex multi-contamination events urban site. *Journal of Contaminant Hydrology*, 153, 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, 4389-4394.

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: M.G. Trefry (Editor), *Groundwater quality: securing groundwater quality in urban and industrial environments* IAHS Publication, pp. 102-109.

Petitta M. & Brunetti E. (2007) – Relazione geologico strutturale della bassa valle del fiume Tirino.

Petitta M. & Tallini M. (2002) – Idrodinamica sotterranea del massiccio del Gran Sasso (Abruzzo): nuove indagini idrologiche, idrogeologiche e idrochimiche (1994- 2001). *Boll. Soc. Geol. It.*, 121, 343-363.

Il Commissario Delegato (2014) - Piano della caratterizzazione della discarica abusiva situata in località “I Tre Monti” facente parte del sito di interesse nazionale “Bussi sul Tirino”;

Pirkle R.J., 2009. *Compound Specific Isotope Analysis: The Science, Technology and Selected Exemples from the Literature with Applicatino to Fuel Oxygenates and Chlorinated Solvents*. Microseeps, Inc. University of Pittsburgh Applied Research Center.

Poillucci et al. (2007) – Attività di indagine ambientale nell’area compresa tra la confluenza Tirino-Pescara e il campo pozzi “Colle S. Angelo”. Caratterizzazione geologica e idrogeologica. Aggiornamento luglio 2007.

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

Relazione a cura dell’Istituto Superiore di Sanità in merito alla pericolosità per la salute umana dei fenomeni di contaminazione delle acque nel sito di Bussi sul Tirino (30 Gennaio 2014).

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. *Appl Geochem*, 10(5): 547-552.