



Caratteristiche idrogeochimiche delle acque sotterranee nei pressi della zona industriale e artigianale “complesso Borgosole” (Comune di Fabriano)



Relazione Tecnica

Dicembre 2015

arpa umbria

Pag / indice

03 / 1 - Connotazione dell'area e attività preliminare

06 / 2 - Attività di campionamento e determinazioni sul campo

08 / 3 - Contesto geologico e idrogeologico

10 / 4 - Caratteristiche idrochimiche generali

18 / 5 - Diagrammi Eh-pH e stabilità delle principali fasi che controllano la distribuzione di Manganese, Ferro e Molibdeno

21 / 6 - Inquinanti di chiara derivazione antropica

21 / 7 - Conclusioni

22 / 8 - Riferimenti bibliografici

Gruppo di Lavoro

Progettazione / Redazione

N. Morgantini
L. Peruzzi (Resp. Servizio Acque)

Contributi

G.Bellocchio
L.Mascelloni
L.Tore

Versione

Rev. 1.0

1 – Connotazione dell'area e attività preliminare

La presente relazione illustra il risultato delle indagini preliminari, realizzate per verificare le caratteristiche delle acque sotterranee nell'area della Zona Industriale "Borgosole", nel Comune di Fabro (TR).

La suddetta zona industriale risulta realizzata su terrapieno costituito dall'abbancamento di ceneri derivate dalla combustione del carbone, riferibili alla centrale ENEL di La Spezia. In **Fig.1** viene proposto lo schema dell'evoluzione morfologica dell'area nel periodo che va dal 1988/89 al 2011. Le immagini proposte evidenziano che nel 1988/89 l'area risulta già oggetto di intervento di abbancamento delle ceneri per la sistemazione morfologica del sito nel quale risulta, già nel 1997, completata l'edificazione della zona industriale e artigianale, per uno sviluppo complessivo di circa 11 Ha. L'area di abbancamento delle ceneri si spinge, verso NE, oltre il limite di pertinenza dell'attuale area edificata, su una superficie complessiva di circa 13 Ha.

Lo spessore massimo del banco di ceneri, desunto per differenza dalla quota del p.c. a fronte del bordo NE (**Fig.2**), è intorno ai 6 metri e diminuisce gradualmente verso SW a raccordarsi col declivio della zona pedecollinare, rappresentata idealmente dal tracciato di *Via dell'Osteriaccia*.

L'attività preliminare effettuata dalla locale Sezione Territoriale di Arpa è consistita nel censire i possibili punti di monitoraggio della falda idrica sotterranea, attraverso una ricognizione dei pozzi e piezometri presenti sia nel pieno della zona industriale, sia nei settori sopra e sottogradiente piezometrico. Al riguardo, occorre specificare la totale assenza di captazioni nel pieno della zona industriale e l'esistenza di un limitato numero di pozzi sia nel settore sopragradiente, sia in quello sottogradiente. Di tali punti di captazione, in base alle loro caratteristiche costruttive e di esercizio utili al campionamento, ne sono stati selezionati n.4, ubicati e denominati come riportato in **Fig.3**. I punti ZIF1 e ZIF2 possono essere preliminarmente considerati rappresentativi del settore sopragradiente piezometrico rispetto alla zona industriale, mentre quelli denominati ZIF3 e ZIF4 restano posizionati in quello immediatamente sottogradiente all'abbancamento di ceneri.

In **Tab.1** vengono sommariamente riportate le caratteristiche dei punti ed i livelli piezometrici statici (riferiti al p.c.), rilevati in data 07/10/2015, nella circostanza dell'effettuazione delle operazioni di campionamento.

Codice	data	proprietario	profondità	diametro	Livello Statico	T	Cond. Elettr.	pH	Eh	DO
			metri	metri	m da p.c.	°C	uS/cm		mV	mg/l
					limiti D.Lgs.31/2001	--	2500		--	--
					C.S.C. D.Lgs.152/2006	--	--		--	--
ZIF 1	07/10/2015	Enzo Paoloni	5	0.4	2.83	16.3	1314	6.82	-173	0.2
ZIF 2	07/10/2015	G.Dragonì	6	--	4.05	15.3	1565	6.92	160	2.3
ZIF 3	07/10/2015	GETAM srl	10	0.2	1.38	15.6	905	7.01	-282	0.1
ZIF 4	07/10/2015	GETAM srl	19.5	0.4	1.0	17.5	7540	6.89	-7	0.7

Tab.1: Caratteristiche costruttive dei pozzi/piezometri, livelli piezometrici e parametri di campo.

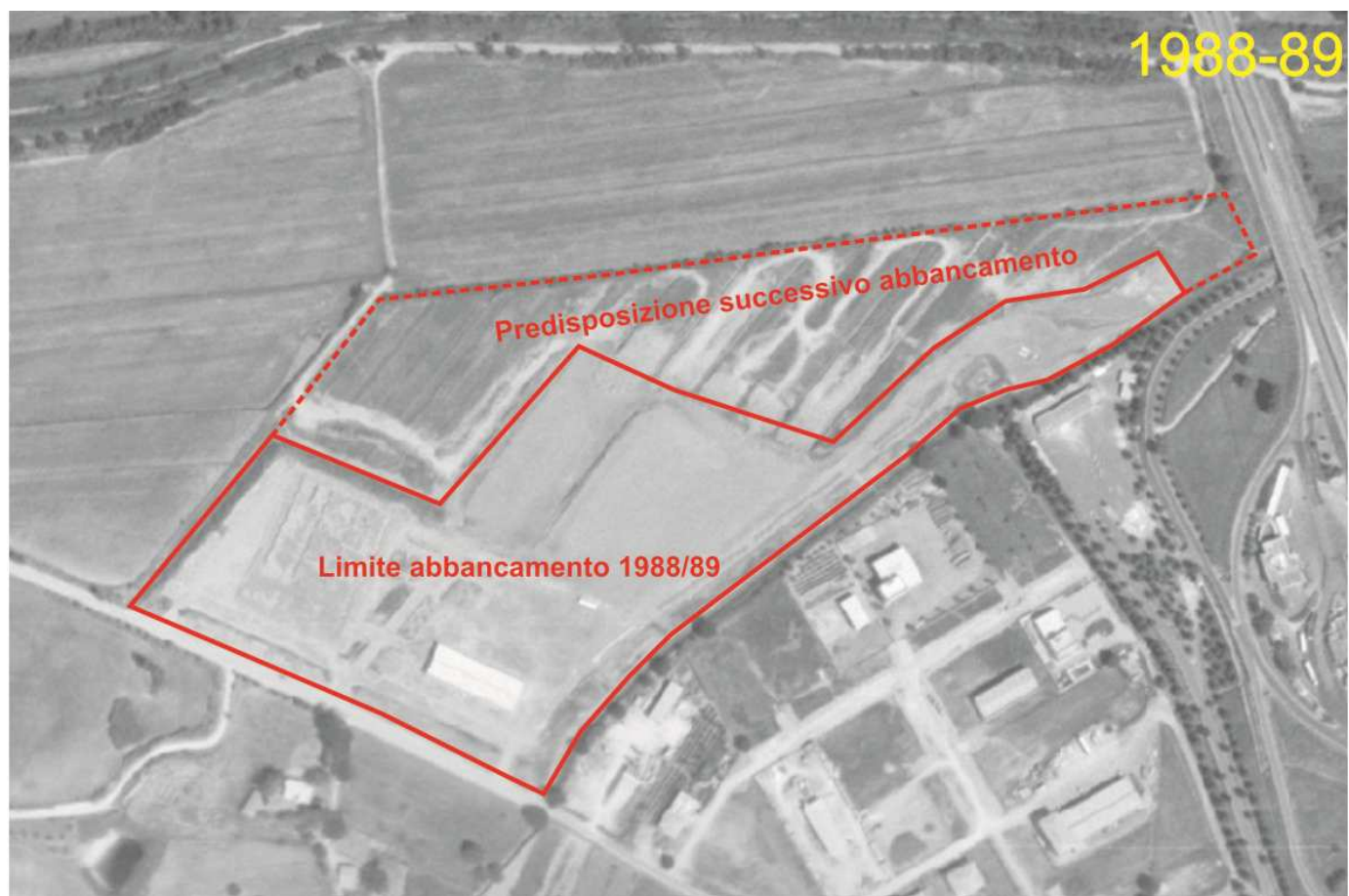


Fig.1: Evoluzione morfologica e di utilizzo del territorio nel periodo 1988/89-1997-2011, nell'area di indagine.





Fig.2: Fronte del bordo NE del terrapieno su cui è costruita la zona industriale.

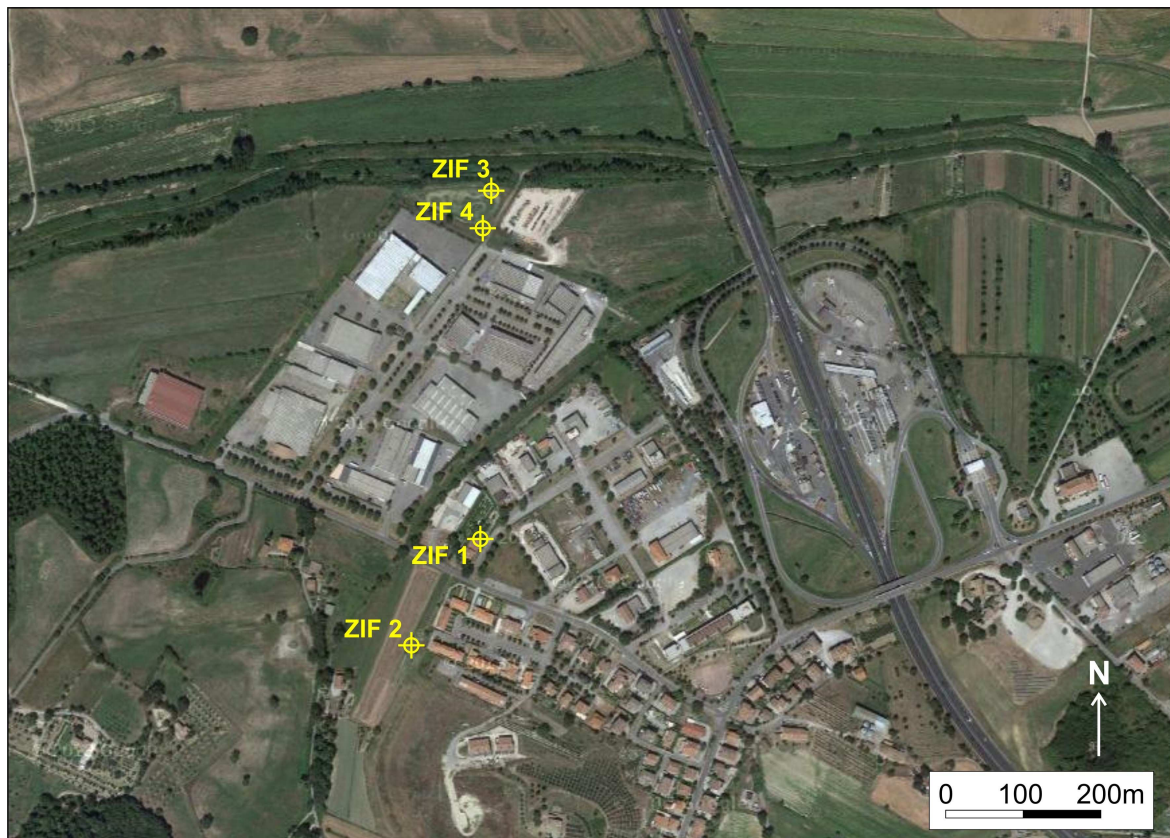


Fig.3: Ubicazione punti di monitoraggio.

2 – Attività di campionamento e determinazioni sul campo

Tranne nel caso del piezometro ZIF3 (**Fig.4**), per il quale è stato necessario predisporre in loco una colonna di mandata alimentata mediante un generatore portatile, i restanti punti di monitoraggio sono risultati provvisti di un impianto di emungimento fisso e condizioni di frequente utilizzo. Ciò ha garantito l'opportunità di effettuare un adeguato spurgo delle captazioni nella fase precedente il campionamento, condotto in condizioni di controllo dei parametri di campo (temperatura dell'acqua, pH, conducibilità elettrica, Eh, potenziale redox, ossigeno disciolto) fino alla loro stabilizzazione. Direttamente sul campo, è stata inoltre determinata l'alcalinità totale (espressa come HCO_3), mediante titolazione con HCl 0.01N su 500 μl di campione mediante microdosimetro.

Il campione è stato successivamente suddiviso in diverse aliquote, per la determinazione di uno spettro di analiti quanto più ampio possibile e, previa stabilizzazione e stoccaggio a 4°C, trasportato in laboratorio:

- ✓ 250 ml in HDPE da, previa filtrazione (0.45 μm) e acidificazione (1% di HNO_3), per la determinazione dei metalli (Al, Sb, As, Ba, Be, B, Cd, Co, Cr_{tot} , Fe_{tot} , Mn, Hg, Ni, Pb, Cu, Se, Tl, V, Li e Zn) e cationi principali (Ca, Mg, Na e K);
- ✓ 250 ml in HDPE da, previa filtrazione (0.45 μm), per la determinazione degli anioni (composti N, PO_4 , SO_4 e Cl);
- ✓ n.2 vials in vetro (40 ml) con tappo perforabile, tal quale, per la determinazione dei composti organo-alogenati volatili (VOC) e aromatici (BTEX);
- ✓ 1000 ml in vetro scuro per determinazione Idrocarburi tot.;
- ✓ 1000 ml in vetro scuro per determinazione di IPA, Antiparassitari e PCB;
- ✓ 250 ml in vetro scuro per determinazione Fenoli tot.;
- ✓ 2500ml in vetro scuro per la determinazione di Olii e Grassi vegetali;
- ✓ 100 ml in vetro per la determinazione del Carbonio Organico Totale (TOC);
- ✓ 1000 ml in HPDE per determinazione attività di ^3H (tritio);
- ✓ 1000 ml in HPDE per determinazione conteggio radiazioni alfa tot. e beta tot.



Fig.4: Operazioni di approntamento della colonna di mandata sul punto ZIF3.

Ad eccezione del punto ZIF1, le analisi effettuate hanno evidenziato (**Tab.2**) vari superamenti delle **Concentrazioni Soglia di Contaminazione (CSC - D.Lgs.156/06, All.5, Tab.2)**, per **solforati, boro e manganese** e **tetracloroetilene (PCE)**.

codice punto	Cond. el.	pH	Eh	D.O.	SO ₄	NO ₃	NO ₂	NH ₄	B	Fe _{tot}	Mn	Mo	PCE
	μS/cm		mV	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	μg/l	μg/l	μg/l	μg/l	μg/l
CSC (D.Lgs.152/06)	-	-	-	-	250	-	0.5	-	1000	200	50	-	1.1
ZIF 1	1314	6.82	-173	0.2	144	6.3	0.015	0.06	202	24.4	39.5	<1	1
ZIF 2	1565	6.92	+160	2.3	257	7.7	<0.015	<0.05	178	7.7	135	<1	< 0.1
ZIF 3	905	7.01	-282	0.1	43.5	0.72	<0.015	0.12	104	45.4	2432	1,1	4.8
ZIF 4	7540	6.89	-7	0.7	1074	1.8	<0.015	0.19	3483	158	2123	29,7	< 0.1

Tab.2: Superamenti delle CSC (D.Lgs.152/2006 – in rosso grassetto).

Ad eccezione del PCE, specie di chiara derivazione antropica, solforati, manganese e boro sono presenti, in varie concentrazioni, in tutti i campioni, sia nel settore sottogradiente

piezometrico alla zona industriale, sia nel settore sopragradiente ad esso. Tale considerazione determina la possibilità che tali specie possano essere presenti in soluzione per una naturale interazione con la matrice dell'acquifero. Se invece si considerano i valori delle concentrazioni, si osserva che questi risultano più elevati nella zona sottogradiente, dove peraltro si manifesta una notevole variabilità composizionale fra il punto ZIF3 e ZIF4, ubicati a poche decine di metri di distanza tra loro e caratterizzati solo da una diversa profondità di sviluppo. Per chiarire tale distribuzione dei valori occorre innanzitutto richiamare le caratteristiche geologiche dell'ambito indagato.

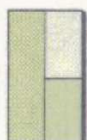
3 - Contesto geologico e idrogeologico

L'area della Zona Industriale è localizzata all'interno della piana valliva del torrente Chiani. In affioramento sono presenti alluvioni fluviali, consistenti in limi, sabbie e ghiaie, attuali e recenti. Da segnalare che tutta l'area valliva è stata interessata fino a dopo il 1500 d.C. dalle operazioni di bonifica per colmata, le quali hanno portato alla deposizione di sedimenti fini lacustri e palustri. I depositi, dello spessore di alcuni metri, poggiano su un substrato di età Pliocenica, composto da argille, argille sabbiose e sabbie di facies marina, che affiora estesamente sul versante collinare della valle. Localmente sono inclusi nei depositi marini pliocenici dei livelli salmastri (composizione clorurato-sodica - NaCl) con cristalli di gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (**Fig.5**).

Tali formazioni presentano generalmente una permeabilità molto bassa, con circolazione idrica essenzialmente legata ai livelli più sabbiosi e probabilmente riconducibile alla sovrapposizione di due livelli (**Fig.6**): quello più profondo (probabilmente captato dal pozzo ZIF4), costituito dai depositi pliocenici, probabilmente caratterizzato da condizioni di confinamento, e quello più superficiale (probabilmente captato dal pozzo ZIF3), costituito dai depositi alluvionali fluvio-lacustri recenti.



Alluvioni fluviali, terrazzate, attuali e recenti: limi, sabbie e ghiaie; colmata di bonifica del Chiani e del Chianetta; colmata degli alvei abbandonati di età storica. (a).
Antichi alvei del Tevere. (B).



Alluvioni fluviali ghiaioso-sabbiose, talora parzialmente limose, con lenti di materiale piroclastico (Corbara), del terzo ordine dei terrazzi. (f³).
Alluvioni fluviali ghiaioso-sabbiose, con argille gialle, del secondo ordine dei terrazzi; industria del Paleolitico medio-inferiore (N di Todi). (f²).
Alluvioni indifferenziate. (f¹).



Argille e argille sabbiose, grigiastre od azzurrognole, a *Bulimina marginata* d'ORB. superiormente e a *Globorotalia crassaformis* (GAL. & WIS.) e *G. crotonensis* (CON. & FOL.) inferiormente; alternanze di argille sabbiose e sabbie argillose, grigio-azzurrognole o giallastre, a *Globorotalia crotonensis* (CON. & FOL.) (Civitella, F. Tevere). (P¹⁺²).
PLIOCENE SUPERIORE - MEDIO.

Sabbie gialle, (« facies astiana »), in strati e banchi, con letti conglomeratici (S. Lorenzo, Carnaiola) e macrofauna a *Glycymeris*, *Pecten*, *Ostrea*, *Natica*, *Theridium*; sabbie e sabbie argillose grigiastre o brune, debolmente cementate, con livelli sabbioso-argillosi salmastri e continentali (Ficulle); livelli pseudostratificati ed accumuli di ciottolame sciolto, di deposito fluvio-deltizio, in eccipiente argilloso-sabbioso (Camoreno, Baschi, Fosso del Molinetto). (P²⁺³).
PLIOCENE SUPERIORE - INFERIORE.

Argille grigiastre ed azzurrognole, (« facies piacentina »); argille sabbiose grigio-azzurrognole e sabbie gialle o brune, alternate in potenti bancate (Salci) o in sottili straterelli, con livello a *Pycnodonta navicularis* (BROCCHI); associazione microfaunistica a: *Globorotalia punctulata* (d'ORB.), *Globigerinoides obliquus* BOLLI, *Bolivina aenariensis* COSTA, *B. lucido-punctata* CON. e *Vaginulinopsis banoniensis* (FORN.). Livelli salmastri con cristalli di gesso e fauna a: *Potamides*, *Melanopsis*, *Neritina* e *Cerastoderma* (Allerona). (P¹).
PLIOCENE INFERIORE.

PLIOCENE SUPERIORE - INFERIORE.

Fig.5: Ubicazione dell'area di Vigna Vecchia nello stralcio del Foglio 301-Fabriano, della Carta Geologica d'Italia (scala 1:50.000).

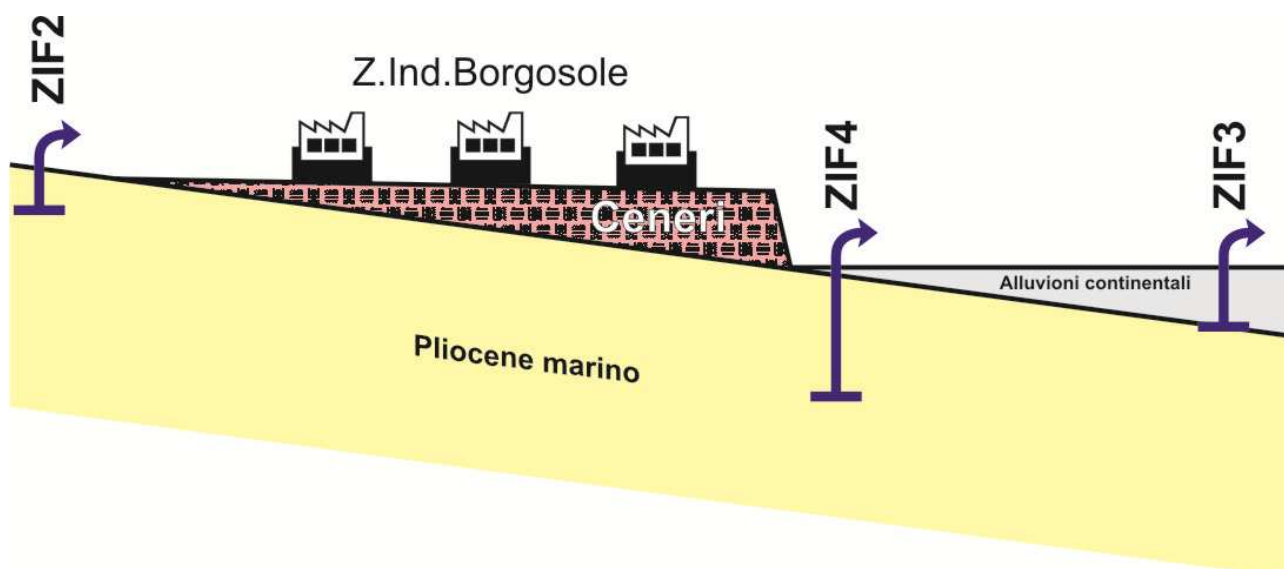


Fig.6: Schema stratigrafico locale (non in scala).

4 - Caratteristiche idrochimiche generali

Data l'esiguità dei dati rilevati nel contesto specifico a causa del modesto numero di punti di monitoraggio presenti, nonché per la necessità di ampliare il set statistico dei dati in modo da disporre di una maggior rappresentatività del contesto geologico rappresentato in Fig.6, è stato ritenuto utile inserire nel dataset anche i dati relativi ad alcuni punti di monitoraggio già utilizzati nella selezione per la formazione della Rete Regionale di Monitoraggio e ricadenti nel corpo idrico "Valle del Chiani" (AV300), la cui ubicazione è riportata in Fig.7. Dal 2012 tale corpo idrico è stato inserito nell'attività di monitoraggio dei corpi idrici umbri, con inizialmente 5 punti campionati a cadenza trimestrale, poi divenuti 3 a partire dal 2013.

Le acque captate dai pozzi ZIF1, ZIF2 e ZIF3 mostrano una composizione chimica sostanzialmente bicarbonato-calcica (**Fig.8-A**) e una salinità totale compresa tra 0.8 e 1.3g/l, riconducibile essenzialmente al processo di dissoluzione dei minerali carbonatici (calcite) costituenti la matrice acquifera. Il pozzo ZIF4 presenta invece una composizione decisamente diversa, tendente verso termini clorurato-sodici e con salinità molto più elevata (ca. 5.2 g/l). Come già evidenziato al prg. precedente, la zona industriale è ubicata in prossimità del bordo occidentale della valle, dove lo spessore dei depositi alluvionali continentali diviene modesto con l'approssimarsi del limite litologico fra questi e il sottostante complesso pliocenico marino. In tale contesto è ipotizzabile che il pozzo ZIF4, profondo ca. 20 m, possa attraversare i depositi alluvionali e di colmata e captare la falda contenuta nei depositi pliocenici, al contrario del ZIF3, profondo 10 m circa, verosimilmente attestato nei sedimenti alluvionali recenti.

Ciò nonostante, il carattere chimico rilevato al punto ZIF4 si discosta anche da quello del punto ZIF2, verosimilmente impostato nel medesimo contesto geologico ma mancante della spiccata componente solfato-clorurata e alcalina.

Ricordando che, rispetto all'abbancamento delle ceneri, ZIF2 e ZIF4 vengono a trovarsi rispettivamente sopra e sottogradiente piezometrico, la presenza in ZIF4 di tale componente è potenzialmente attribuibile a **due processi diversi ma non necessariamente alternativi**:

- ⇒ dissoluzione di NaCl e gesso, localmente presenti nei depositi marini pliocenici;
- ⇒ interazione con le ceneri.

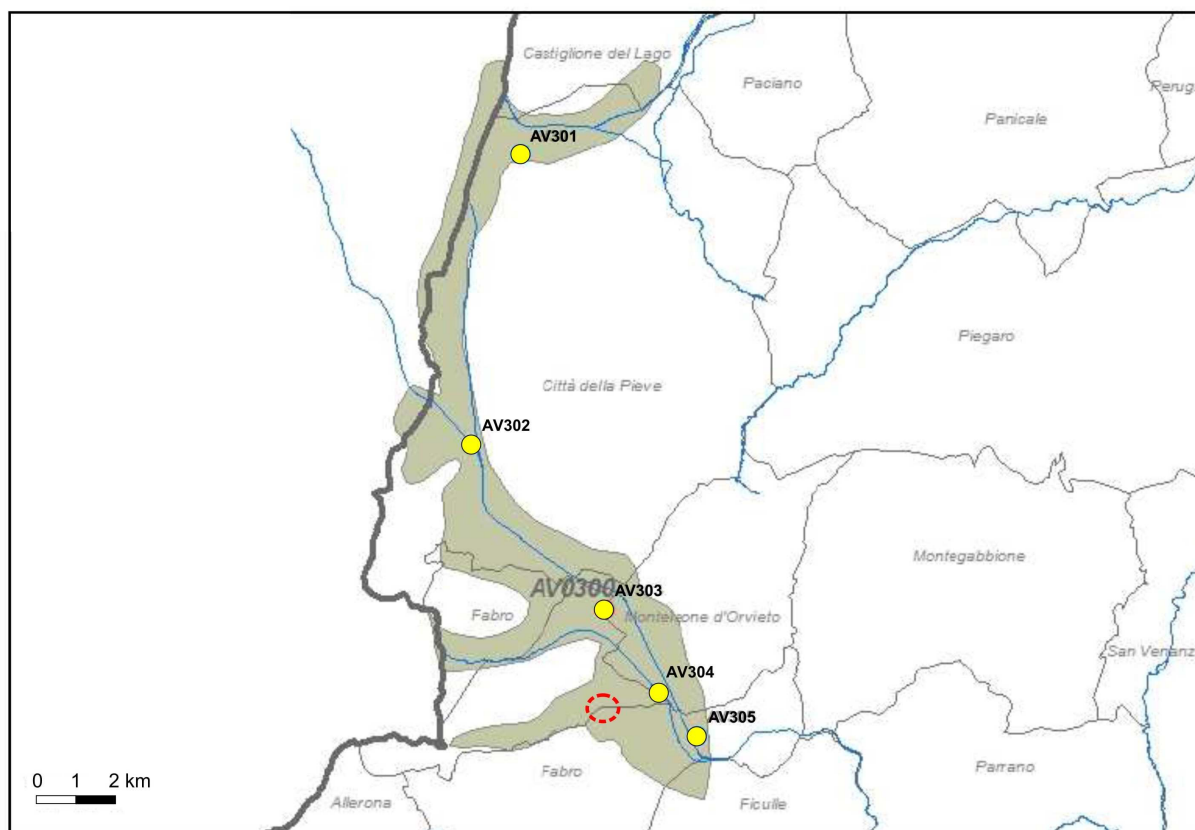


Fig.7: Ubicazione dei pozzi della Rete Regionale di Monitoraggio del corpo idrico *Valle del Chiani* (AV300) e localizzazione (in rosso) della Zona Industriale “Borgosole”.

Sul diagramma classificativo di Langelier-Ludwig è tuttavia evidente come all'interno del corpo idrico le acque sotterranee presentino composizione chimica caratterizzata da una forte variabilità composizionale, anche nell'ambito del medesimo punto di monitoraggio e quindi legata alle condizioni stagionali (fase di morbida e fase di magra) di alimentazione delle falde idriche.

Il punto **AV304** p.e., ubicato circa 1.5 km a valle dell'area indagata e campionato anche in un periodo simile per condizioni a quello di effettuazione della presente indagine (in autunno, alla conclusione di una fase di magra particolarmente spinta), nel quale ha manifestato un valore della salinità molto simile a quello del punto ZIF4, mostra una composizione stagionalmente variabile da solfato-calcica ($\text{SO}_4\text{-Ca}$) a bicarbonato-calcica ($\text{HCO}_3\text{-Ca}$) che tuttavia si discosta dal carattere alcalino manifestato da ZIF4.

Il pozzo **AV302** (Loc. Ponticelli-Città della Pieve) presenta invece una marcata componente alcalina e salinità elevata (4.3 g/l), ma risulta altresì mancante della componente solfato-clorurata rilevata in ZIF4.

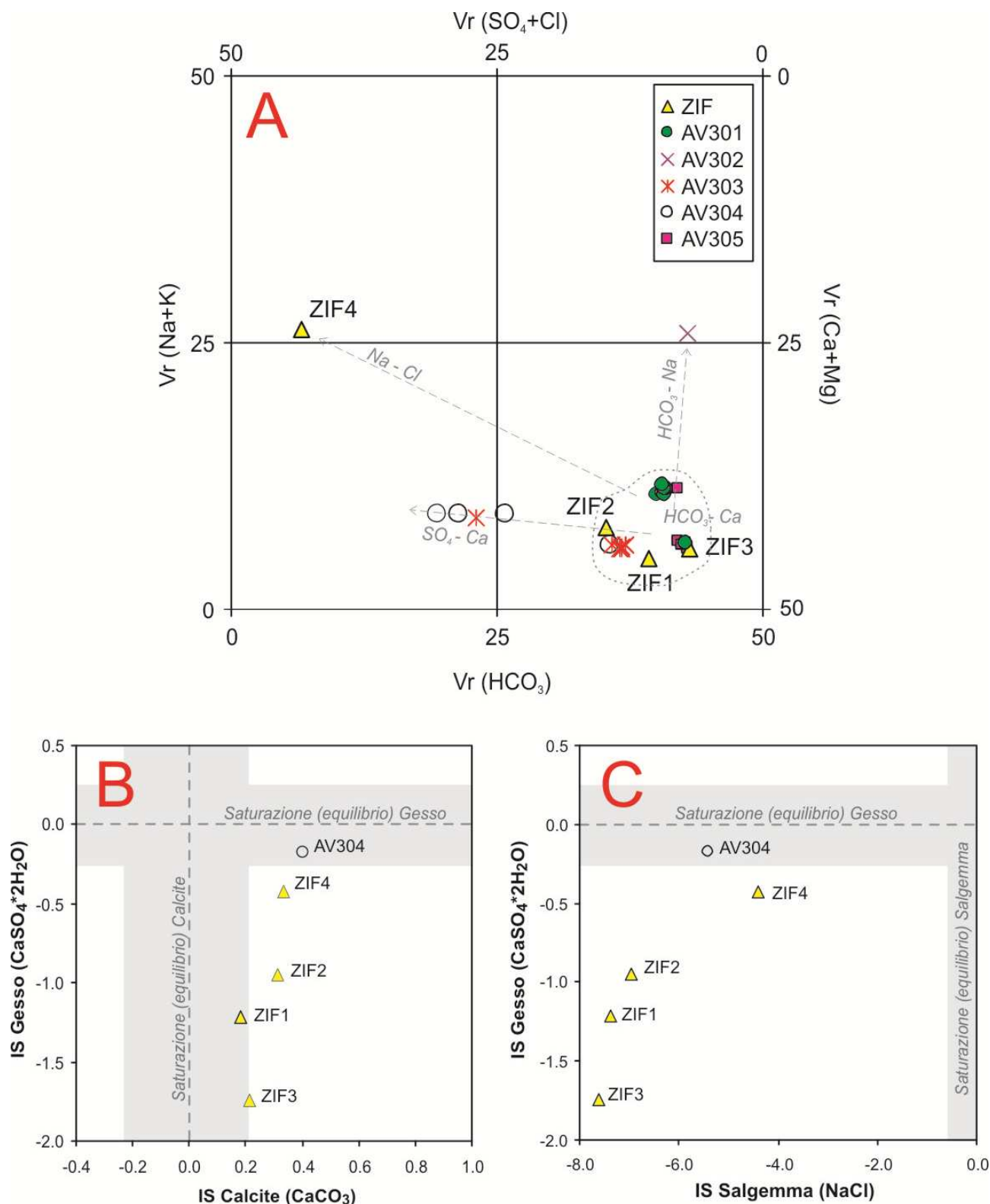


Fig.8: Diagramma classificativo Langelier-Ludwig.

Risulta quindi evidente che i punti aggiunti al dataset evidenziano caratteristiche di analogia con ZIF4 ma anche profonde differenze. Tale singolarità risulta ben evidente dagli indici di saturazione calcolati mediante il software di speciazione chimica *PHREEQC* (Parkhurst e Appelo, 1999), rispetto ad alcune fasi minerali potenzialmente presenti nell'acquifero (calcite, gesso e salgemma). Per tali calcoli sono stati considerati tutti campioni prelevati nell'intorno della zona industriale, nonché il campione relativo al punto

AV304, il più adiacente all'area indagata rispetto agli altri punti della Rete Regionale. Tutte le acque risultano da sature (in equilibrio) a sovrassature rispetto alla calcite. Rispetto al gesso, il solo campione AV304 propone condizioni attorno all'equilibrio mentre i campioni dell'area indagata propongono un ampio range di sottosaturazione, di cui il termine ZIF4 rappresenta quello che più si avvicina alle condizioni di AV304. Tutti i campioni risultano sottosaturi rispetto al salgemma (halite), anche se il campione ZIF4, similmente a AV304, presenta un grado di saturazione maggiore di tre ordini di grandezza rispetto agli altri punti.

Quando si passa a ragionare in termini di valori di concentrazione è possibile fare alcune ulteriori considerazioni, principalmente rivolte ad evidenziare che il punto ZIF4 presenta caratteristiche che lo differenziano da restante set di dati e con poche analogie, sia relativamente ai valori di concentrazione dei singoli ioni maggiori, sia ai loro rapporti reciproci. In tal senso le **Figg.9 e 10** propongono una correlazione delle concentrazioni relative al punto ZIF4 molto modesta in rapporto agli altri punti di monitoraggio, sia quelli pertinenti alla zona industriale, sia a quelli della Rete Regionale.

Allo stesso modo, anche le relazioni con i valori di concentrazione del **Boro**, risultano di difficile lettura (**Figg.11 e 12**) in quanto il punto ZIF4 presenta concentrazioni molto elevate, decisamente scorrelate rispetto agli ioni maggiori (si evidenzia semmai solo una possibile relazione col Sodio che tuttavia dovrà essere oggetto di approfondimento).

Per quanto riguarda il Boro, occorre tuttavia specificare che nelle rocce sedimentarie le più alte concentrazioni sono generalmente riscontrate nelle facies argillose ricche di materia organica (120 ppm), nelle quali l'elemento si concentra per adsorbimento superficiale. In particolare, poiché a causa della maggiore solubilità dell'acido borico in soluzioni leggermente alcaline le acque oceaniche contengono concentrazioni relativamente alte di B, ne consegue che i sedimenti marini, soprattutto quelli argillosi ricchi di materia organica, siano caratterizzati da concentrazioni di B relativamente alte rispetto ai sedimenti continentali (Ure e Berrow, 1982). **Al riguardo, si rimanda a quanto già evidenziato al prg.3 circa la presenza nell'area di indagine di sedimenti pliocenici marini, i quali costituiscono con ogni probabilità il substrato su cui sono state (in tutto o in parte) abbancate le ceneri.**

D'altro canto occorre considerare che nei campioni di **ceneri carbonifere** sono state rilevate elevate concentrazioni di Boro (9000 mg/l - Soong e Berrow, 1979), evidenziando quindi la marcata affinità dell'elemento con la materia organica (De Vivo et al., 2004). **Oltre al Boro, anche SO₄, Mo, Li, Br, K, Na e F debbono essere considerati potenziali indicatori di apporto di percolato (EPRI, 2012), prodotto da ceneri generate della combustione di carbone (CCPs).** Il quadro dei markers può essere completato in base agli studi effettuati da US-EPA (2006), la quale ha interpretato le elevate concentrazioni di boro (fino 24 mg/l) e molibdeno (fino 10.4 µg/l) rilevate nelle acque sotterranee presso la cittadina di Pines (Indiana-USA), come derivanti dalla lisciviazione di accumuli superficiali di CCPs (ceneri di combustione vennero utilizzate per anni come base per la costruzione di strade e materiale di riempimento in depressioni presenti nell'area, oltre ad essere stoccate in una discarica dagli anni 60' fino al 2001 -Buszka et al., 2007-).

Per quanto riguarda l'associazione col **molibdeno**, occorre considerare che ne risultano arricchiti sia i CCPs, con concentrazioni medie intorno a 10-20 mg/Kg, sia le argilliti (oltre 70 mg/Kg, rispetto a valori di 0.5 e 2 mg/Kg in rocce quarzoso-feldspatiche e rocce carbonatiche (Ure e Berrow, 1982). Nelle argilliti può essere presente sotto forma di solfuro, la molibdenite (MoS₂) la quale, esposta in ambiente subaereo e in condizioni di Eh molto positivo e pH elevato, può formare complessi solubili.

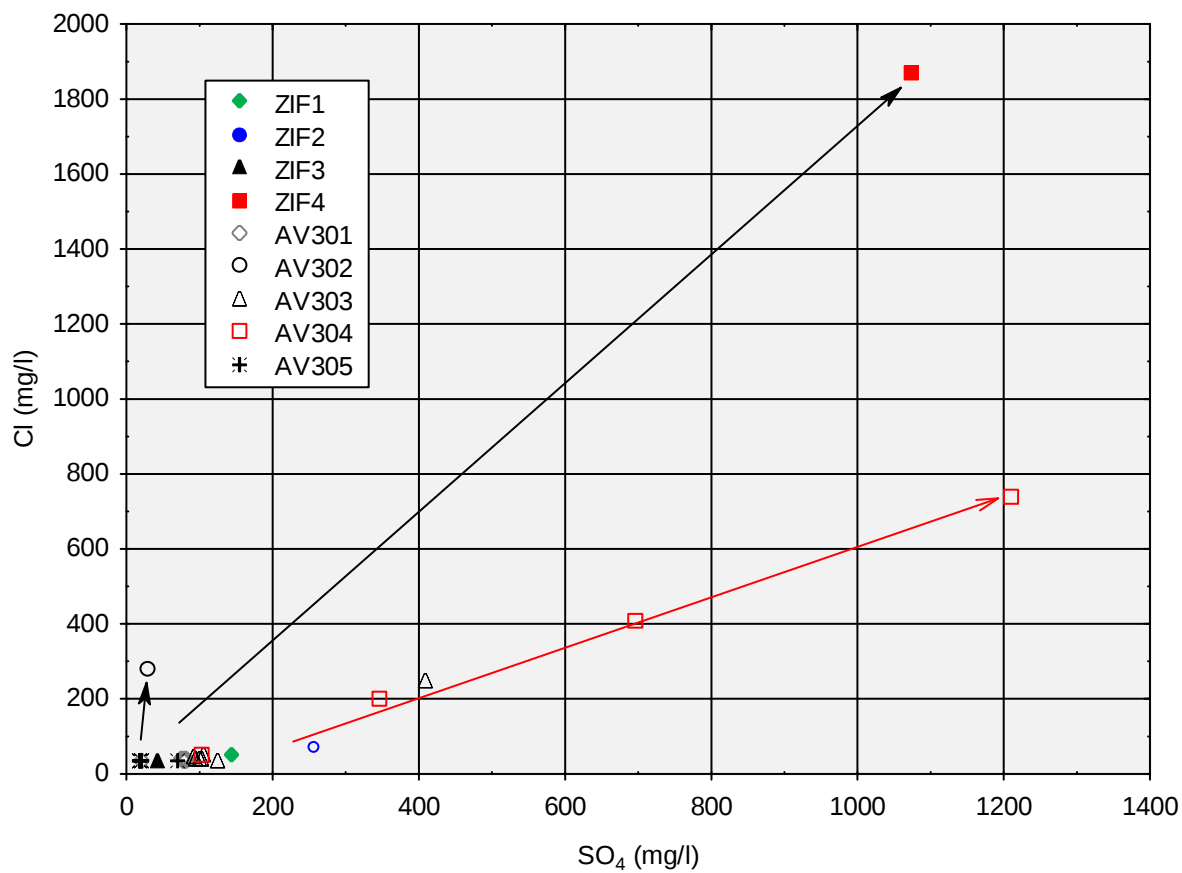
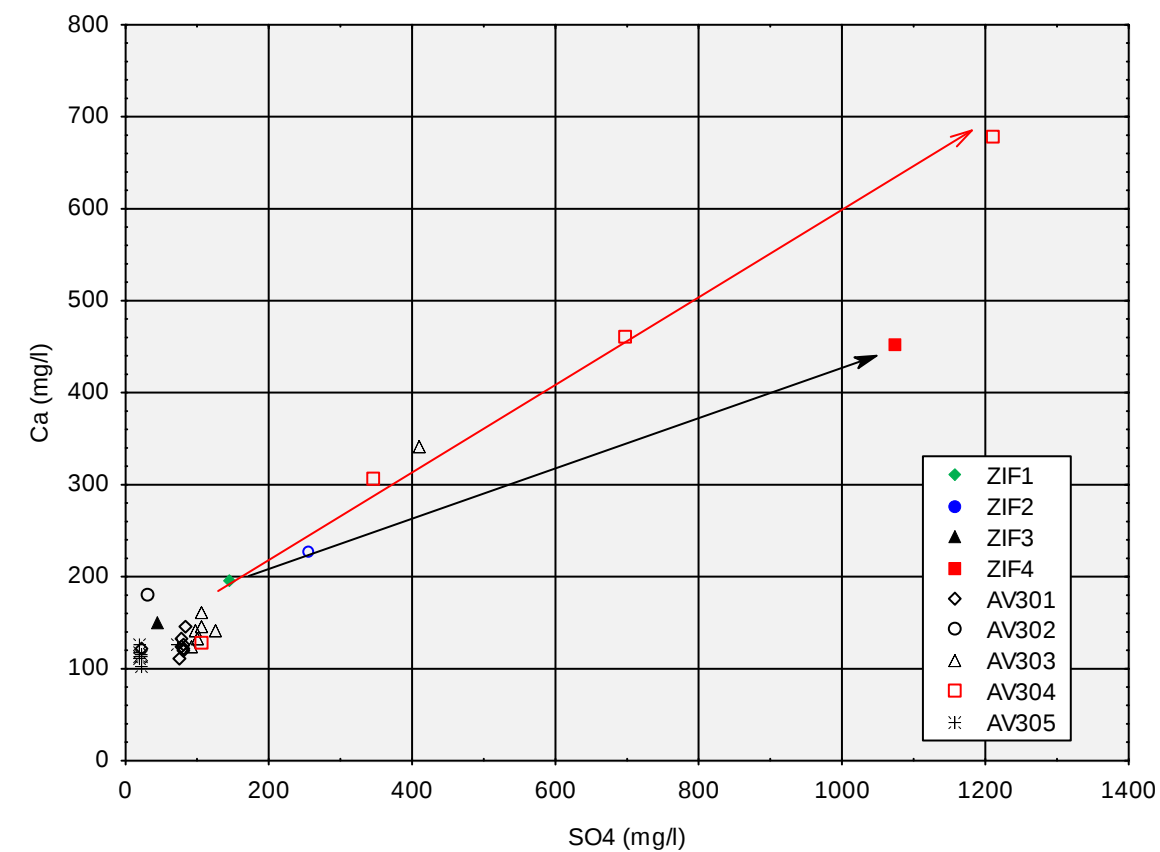


Fig.9: Relazioni binarie $\text{SO}_4 \div \text{Ca}$ e $\text{SO}_4 \div \text{Cl}$.

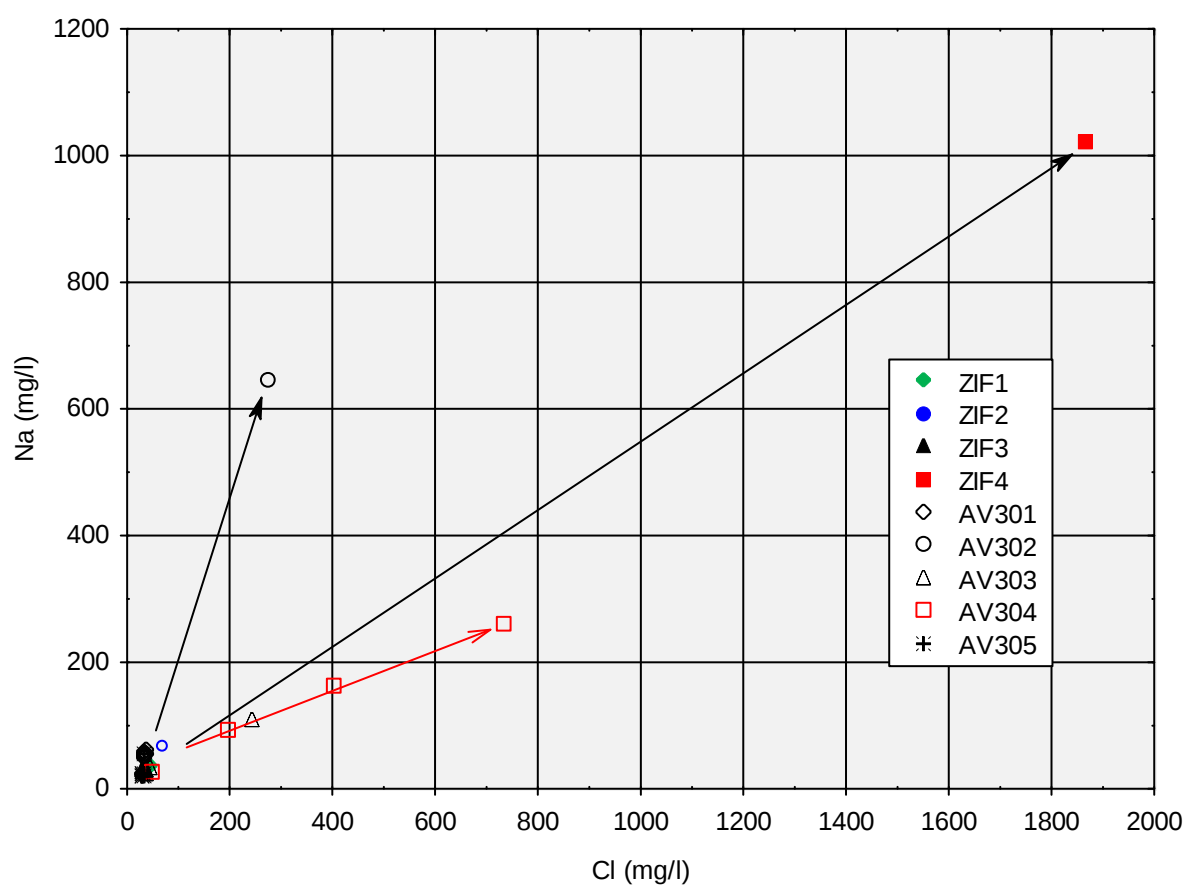
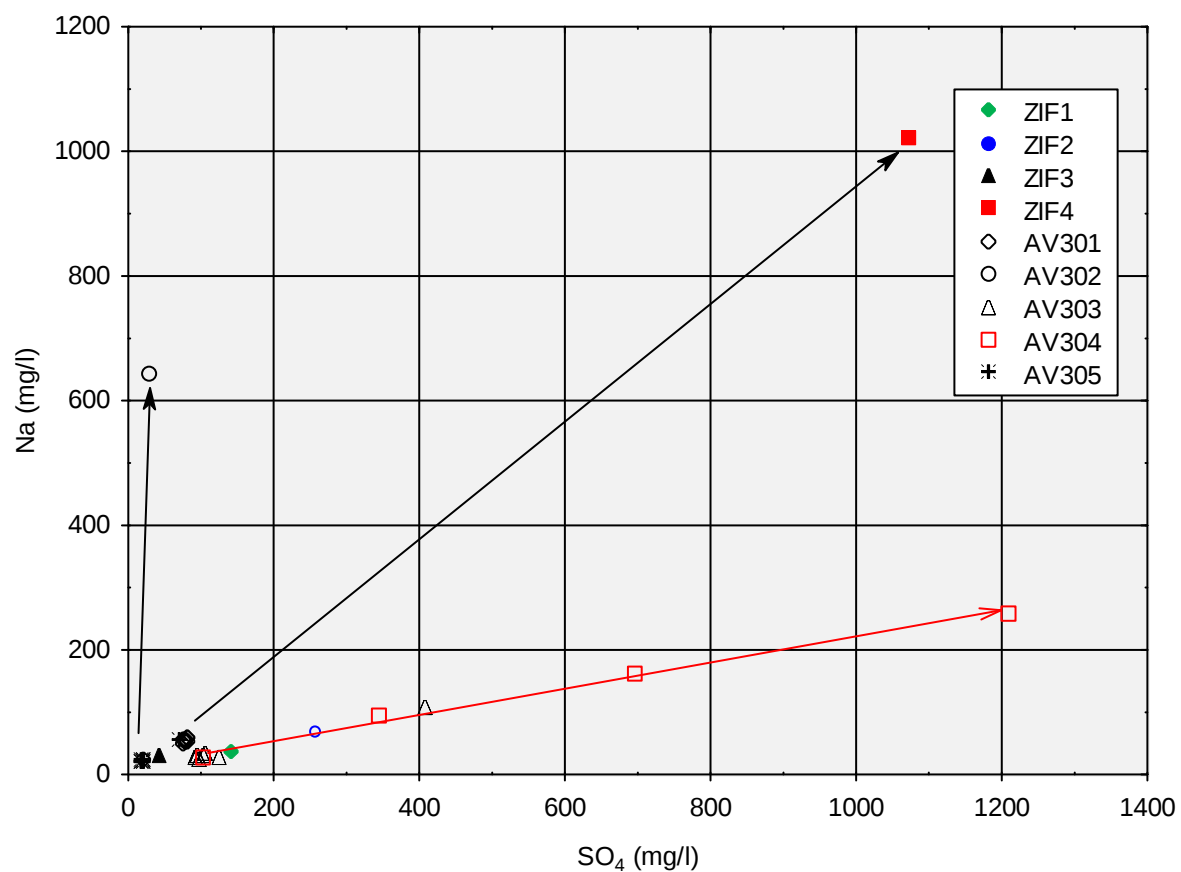


Fig.10: Relazioni binarie SO₄÷Ca e SO₄÷Cl.

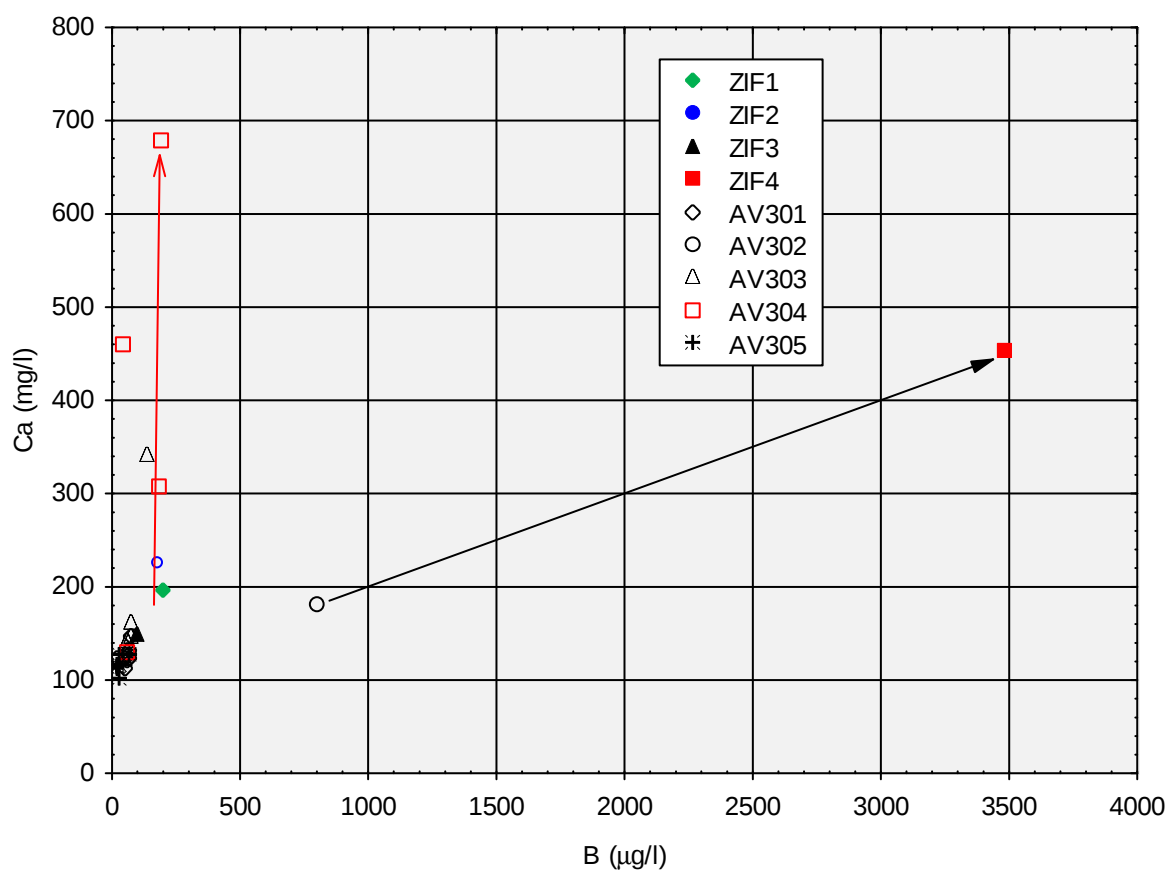
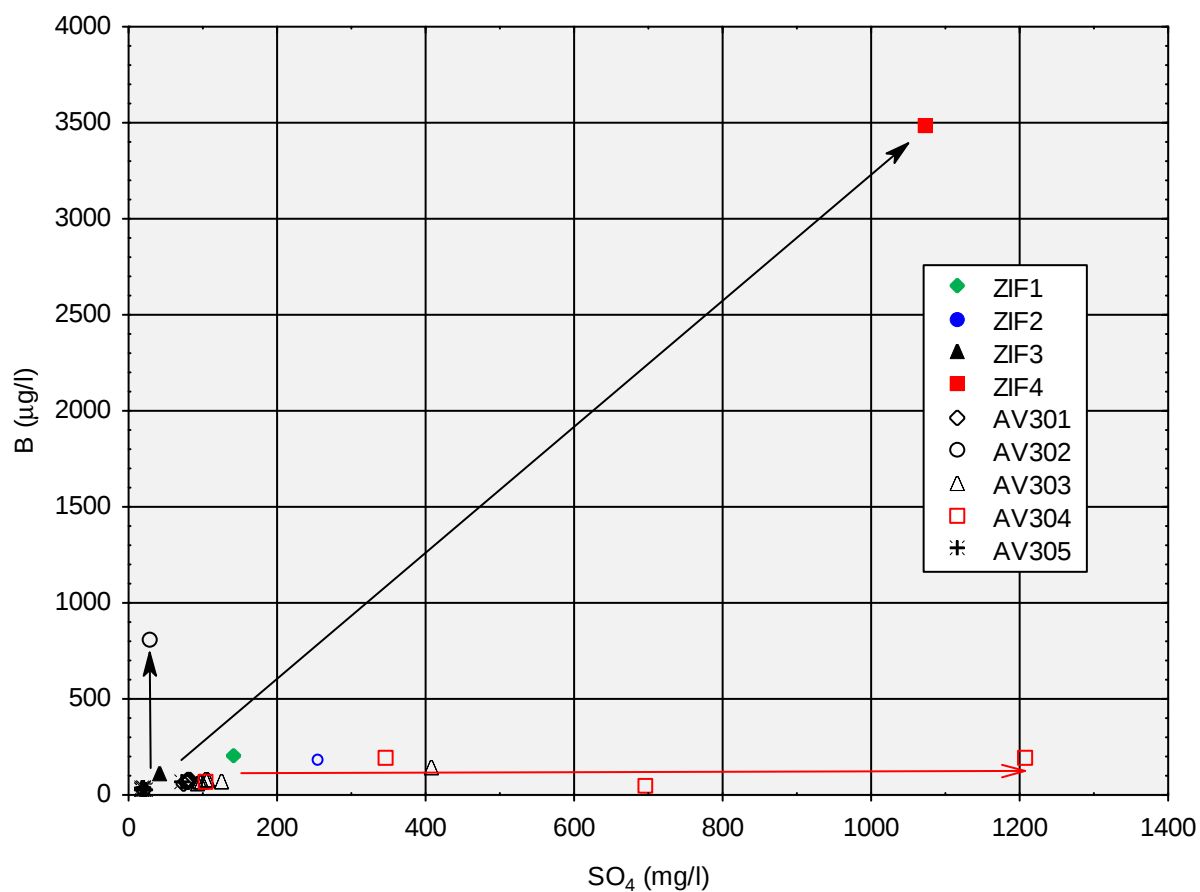


Fig.11: Relazioni binarie B- SO_4 e B-Ca.

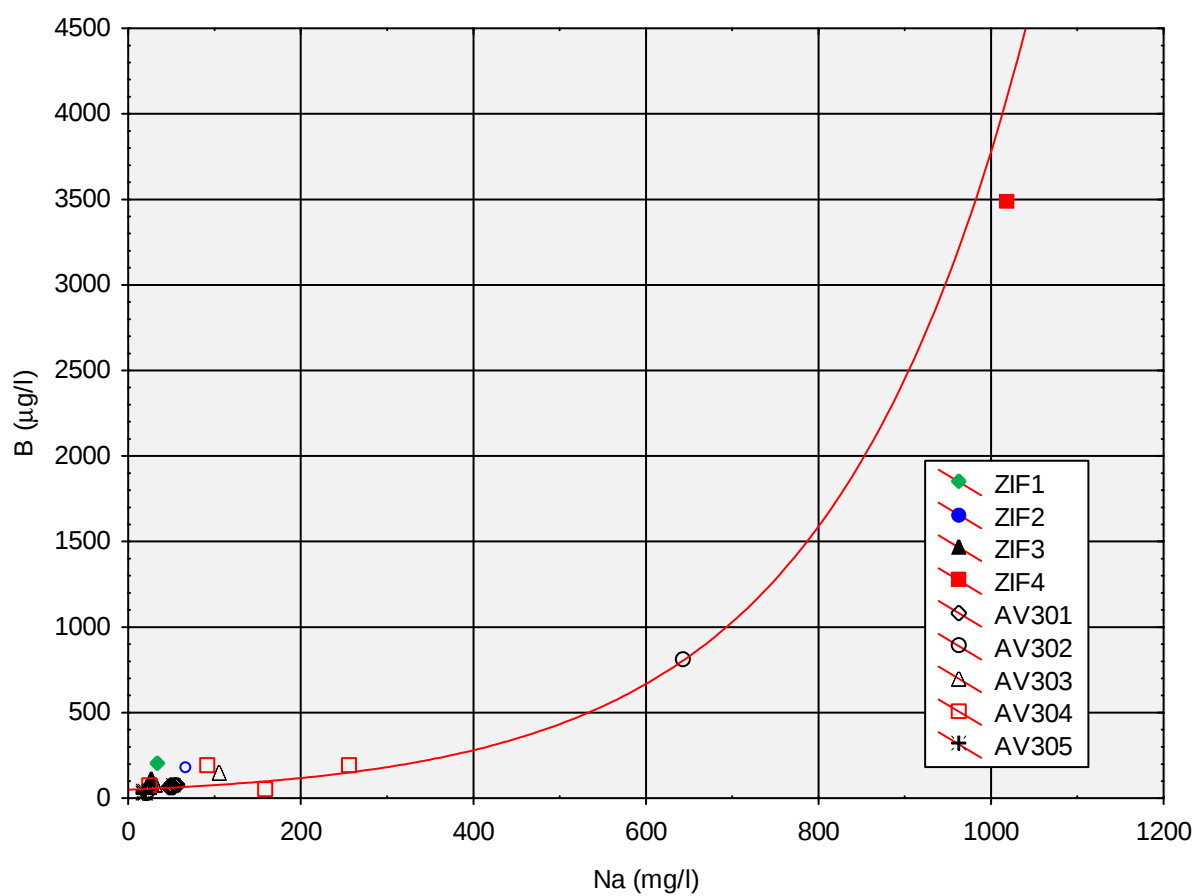
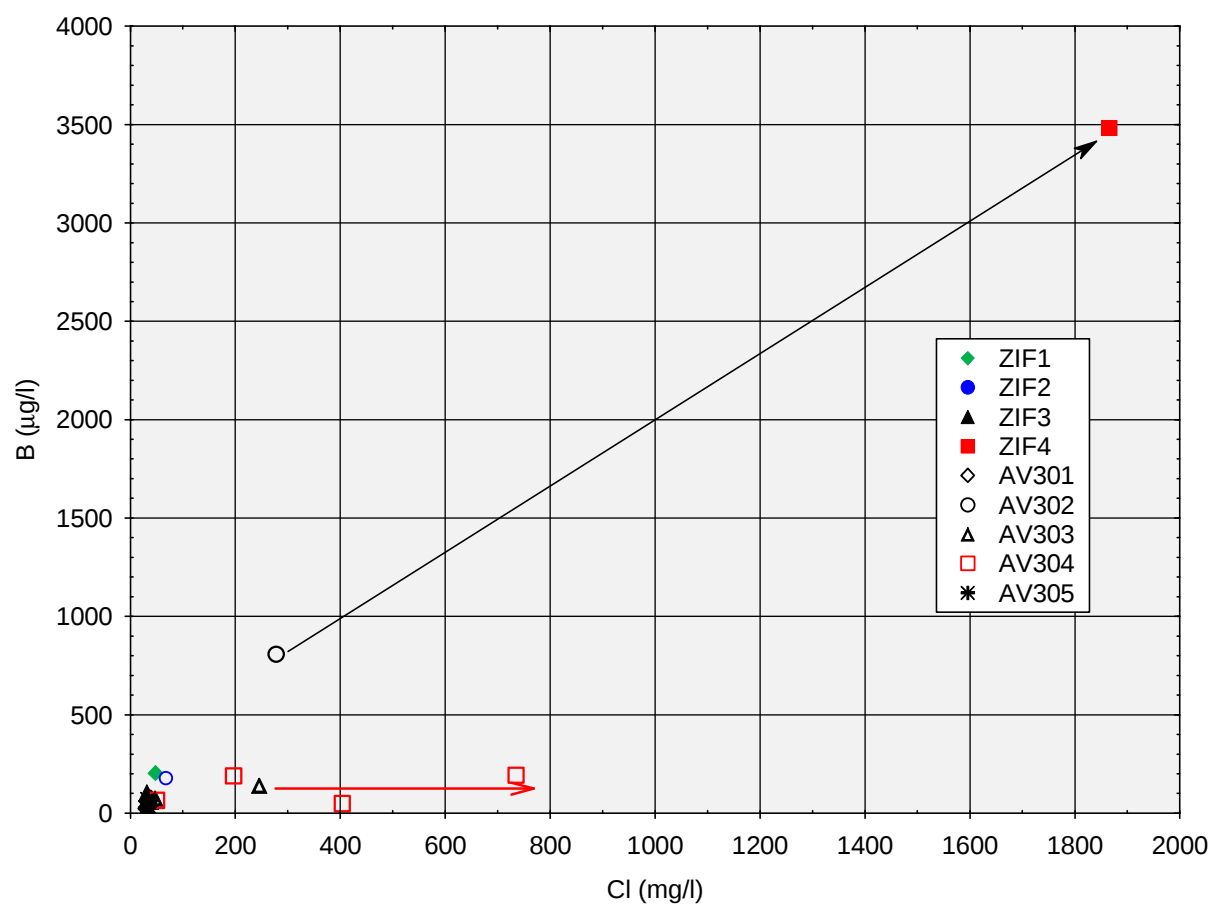


Fig.12: Relazioni binarie Cl÷B e Na÷B.

Il trasporto in falda del boro non è tuttavia limitato dai processi di precipitazione e adsorbimento superficiale che possono coinvolgere il molibdeno e tale condizione evidenzia che il boro può essere ritenuto il principale indicatore “conservativo” di interazione tra CCP e acque sotterranee locali. Se consideriamo il boro come principale elemento caratteristico di una possibile contaminazione da CCPs, in virtù del suo comportamento conservativo, è tuttavia necessario evidenziare che nel caso oggetto dell'area indagata le concentrazioni, pur eccedenti le CSC, risultano di un ordine di grandezza inferiore rispetto a quelle proposte nel caso in letteratura. La concentrazione di B rilevata al pozzo ZIF4 è infatti dello stesso ordine di grandezza (ma superiore) dei più elevati valori di B (1-1.5 mg/l) sporadicamente rilevati in falde sotterranee ospitate in analoghi contesti geo-litologici (depositi di origine marina).

A ciò occorre inoltre aggiungere un aspetto evidentemente non trascurabile, consistente nell'associazione dell'elevata concentrazione di boro rilevata al punto ZIF4 con una concentrazione di Molibdeno pari a 29 µg/l, sicuramente elevata rispetto ai valori generalmente riscontrati nelle falde idriche sotterranee.

5 - Diagrammi Eh-pH e stabilità delle principali fasi che controllano la distribuzione di Manganese e Ferro

Le ragioni della presenza in soluzione di Fe, Mn e Mo sono state affrontate sulla base delle condizioni redox complessive nell'ambiente idrico sotterraneo, rilevate all'atto del campionamento e sulla base delle concentrazioni di altre specie che presentano più di uno stato di ossidazione.

Lo stato redox di un elemento determina infatti il suo comportamento chimico (e biologico), la sua tossicità e mobilità nell'ambiente. Gli equilibri redox possono essere convenientemente rappresentati mediante diagrammi, in funzione di alcuni parametri quali il potenziale redox (Eh) e il pH. L'utilità primaria dei diagrammi Eh-pH è quella di fornire una visione qualitativa dello stato ossido-riduttivo ipotetico di un elemento alter valente, presente in forma disciolta nella soluzione acquosa. I diagrammi Eh-pH quindi, oltre a dare indicazioni qualitative sullo stato di speciazione dei soluti (ovvero la ripartizione caratteristica delle varie specie ioniche e/o neutre presenti in una soluzione acquosa), e sui loro equilibri con le fasi minerali indicate, possono essere estremamente utili nella comprensione dei fenomeni geochimici in atto.

Le condizioni di isoattività definiscono “limiti di predominanza” all'interno dei quali ciascuna specie risulta maggiormente stabile rispetto alle altre, ma non necessariamente l'unica ad essere presente nella soluzione. Si deve infatti considerare che la metastabilità persistente di alcune fasi e il disequilibrio indotto dall'attività biologica, oltre che la complessità chimica delle soluzioni acquose, possono introdurre alcuni problemi nell'interpretazione rigorosa dello stato di speciazione (Ottonello, 1991; Appelo e Postma, 2005).

Di seguito vengono proposti e descritti i diagrammi redox relativi agli elementi di maggiore interesse (**Fig.13**) per la loro propensione ad assumere stati diversi di ossidazione in risposta alle condizioni Eh-pH della falda idrica sotterranea.

FERRO

I valori di Eh e pH misurati, sono stati plottati in un diagramma di stabilità in un sistema C-S-Si-O-H. Il Ferro può presentarsi in soluzione come catione bivalente (Fe^{2+}) e trivalente (Fe^{3+}). Per le acque del pozzo ZIF 2, la presenza di ferro in soluzione sembra essere

principalmente controllata dall'ossido ferrico (Fe_2O_3), che ne limita effettivamente la solubilità (concentrazione di Fe_{tot} più bassa, $7.7 \mu\text{g/l}$). I restanti campioni, caratterizzati da valori dell'Eh anche molto più negativi, ricadono pienamente nel campo di stabilità del Fe^{2+} . Per tali campioni la stabilità della forma ridotta evidenzia una mobilità del Fe in soluzione a partire dai minerali localmente presenti nella matrice acquifera.

MANGANESE

In un sistema che include le specie Mn-C-S-O-H, tutti i campioni ricadono nel campo di stabilità della forma ridotta Mn^{2+} . Tale aspetto implica che la mobilità del Mn non sia controllata da alcuna fase solida e che in seguito alla disponibilità di Mn come elemento presente nella matrice solida che costituisce le formazioni rocciose sede della circolazione idrica sotterranea, le condizioni Eh-pH dell'ambiente idrico sotterraneo favoriscano la mobilità (la solubilità) del Mn^{2+} verso la fase acquosa, a partire dai minerali argillosi localmente presenti nella matrice acquifera. La notevole differenza di concentrazione rilevata tra i punti ubicati in posizione sopragradiente piezometrico (ZIF1 e ZIF2) e quelli sottogradiente (ZIF3 e ZIF4), non può tuttavia essere giustificata solo in base alle condizioni Eh-pH, ma **probabilmente imputabile ad una maggiore (e localizzata) disponibilità di Mn nella matrice acquifera e/o ad un apporto esterno, non verificabile in base alle attuali conoscenze.**

MOLIBDENO

Nelle condizioni ambientali più diffuse, il Mo presenta due stati di ossidazione: Mo(IV) e Mo(VI). Nei sedimenti, il Mo tende ad essere fortemente complessato dal materiale organico e risulta più mobile in condizioni alcaline e ossidanti di quanto lo sia in condizioni riducenti-acide (De Vivo et al., 2004). I campioni raccolti presentano valori di acidità molto simili, attorno alla neutralità, mentre si distribuiscono in un ampio range di valori dell'Eh. Per due dei campioni (ZIF2 e ZIF4) il Mo(VI) sembra essere predominante con la specie anionica MoO_4^{2-} , caratterizzata da maggiore mobilità, mentre per ZIF1 e ZIF3 la stabilità del Mo è essenzialmente controllata dalla specie ridotta Mo(IV), più affine alla fase solida. Ciò nonostante, mentre il campione ZIF4 si caratterizza per una concentrazione piuttosto elevata ($29.7 \mu\text{g/l}$), in ZIF2, dove il valore dell'Eh propone condizioni di maggiore mobilità, si mantiene sul valore del Limite di Rilevabilità Strumentale ($1 \mu\text{g/l}$). Allo stesso modo del Mn, **la maggiore concentrazione di Mo in ZIF4 può essere imputabile sia ad una maggiore disponibilità locale nei sedimenti e/o ad un apporto esterno al sistema acquifero, non verificabile in base all'attuale dettaglio di informazioni.**

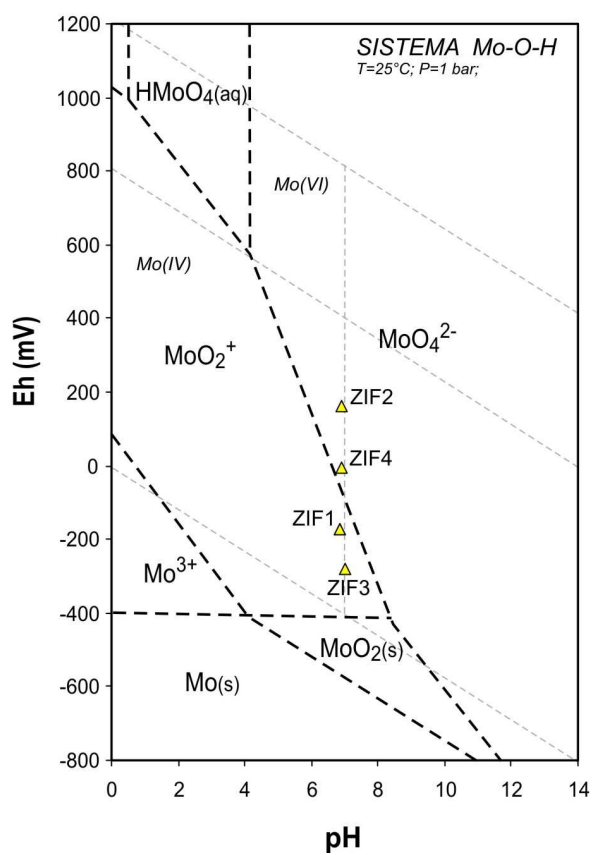
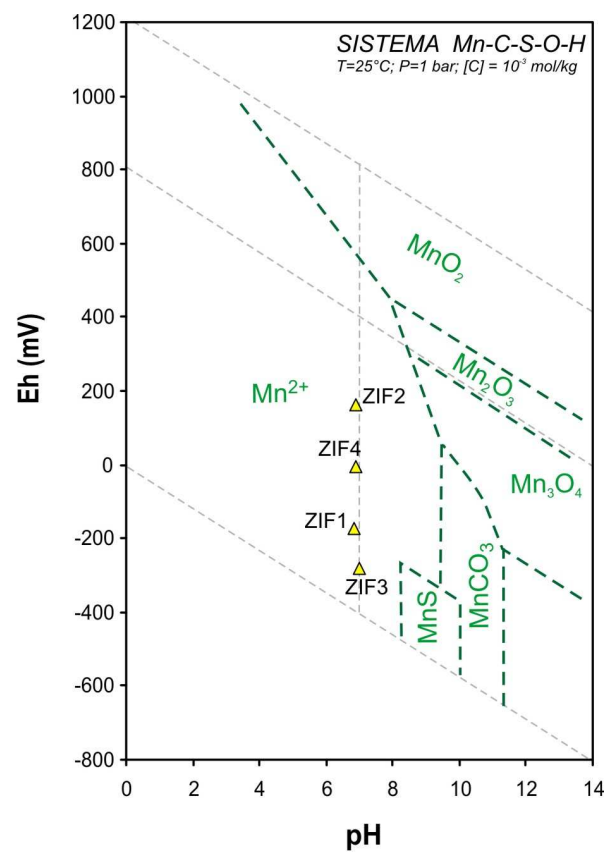
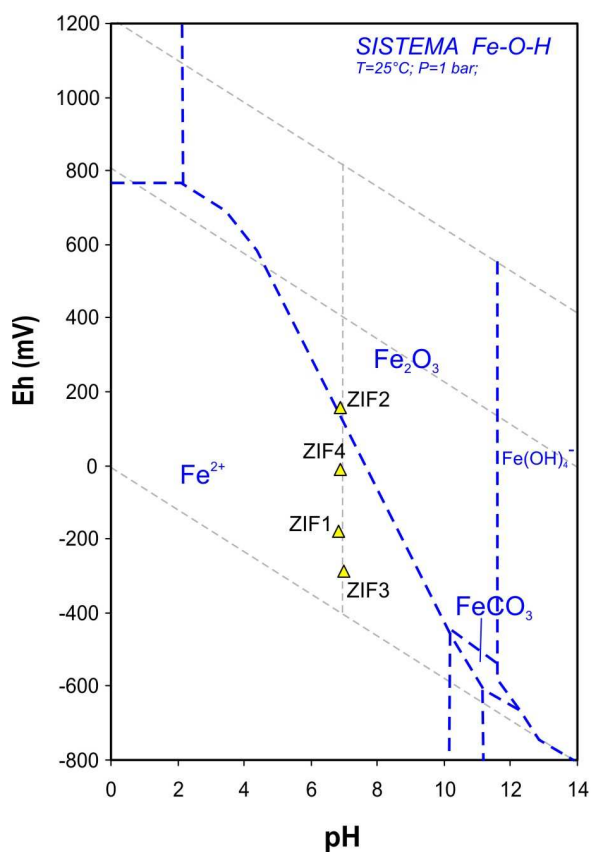


Fig.13: Diagrammi Eh-pH.

6 – Inquinanti di chiara derivazione antropica

Tra gli inquinanti di chiara derivazione antropica, ma **non correlabili ai CCPs**, si segnala una concentrazione di **tetracloroetilene** superiore alle CSC (**Tab.3**) nell'area sottogradiente piezometrico ma limitata al solo punto ZIF3, impostato nei livelli più epidermici dell'acquifero, probabilmente corrispondenti ai sedimenti continentali. La distribuzione delle concentrazioni e i loro valori non consentono l'individuazione di una precisa sorgente secondaria di contaminazione e quindi non consentono di formulare alcuna ipotesi su quella primaria. Si evidenzia che comunque le concentrazioni (come somma di PCE+TCE) non risultano eccedenti i limiti per le acque destinate al consumo umano, previsti dal D.Lgs.31/2001.

Codice	PCE	TCE	PCE+TCE	Fenoli
	ug/l	ug/l	ug/l	mg/l
limiti D.Lgs.31/2001	--	--	10	--
C.S.C. D.Lgs.152/2006	1.1	1.5	--	--
ZIF 1	1	0.19	1.2	<0.005
ZIF 2	< 0.10	< 0.10	< 0.10	<0.005
ZIF 3	4.8	0.55	5.4	0.012
ZIF 4	< 0.10	< 0.10	< 0.10	<0.005
AV304	< 0.10	< 0.10	< 0.10	--

Tab.3: Superamenti delle CSC (D.Lgs.152/2006 – in rosso grassetto) per i composti di origine antropica.

7 - Conclusioni

L'indagine effettuata nell'area della zona industriale e artigianale, denominata "complesso Borgosole", nel Comune di Fabro, costruita su un terrapieno costituito da CCPs riferibili alla centrale ENEL di La Spezia, ivi stoccati nel periodo attorno al biennio 1988-89, ha consentito di accertare **vari superamenti delle Concentrazioni Soglia di Contaminazione (CSC - D.Lgs.156/06, All.5, Tab.2), per solfati, boro e manganese e tetracloroetilene (PCE).**

Tali superamenti delle CSC si realizzano in un contesto geologico caratterizzato, oltre che dalla presenza di CCPs, dalla presenza di sedimenti alluvionali fluviali, attuali e recenti, in parte apportati da operazioni di bonifica per colmata, sovrastanti depositi pliocenici di origine marina, con livelli salmastri e gesso. **I sedimenti marini pliocenici presentano varie caratteristiche composizionali simili a quelle dei CCPs.**

Il confronto tra le caratteristiche proposte dai punti di monitoraggio ubicati nell'area di abbancamento dei CCPs e quelli della Rete Regionale, distribuiti in un'area più vasta, propone un **quadro idrochimico caratterizzato da parziali analogie ma anche notevoli differenze, specialmente per i campioni raccolti nel settore ubicato sottogradiente piezometrico all'abbancamento di CCPs.**

In tale settore, **il punto ZIF4 propone caratteristiche solo parzialmente correlabili a caratteristiche naturali** e che, soprattutto per quanto attiene alle concentrazioni in Mn e soprattutto del Mo, **evidenzia la possibilità di apporti esterni correlabili alla presenza dei CCPs.**

Allo stato attuale delle conoscenze, **il dettaglio informativo non consente di correlare con sufficiente certezza tali caratteristiche alla presenza dei CCPs e necessita di essere completato** mediante un **ampliamento di indagine**, che verrà avviato a partire dal prossimo mese di gennaio e da focalizzare sui seguenti aspetti:

- ⇒ **allargamento dell'area di indagine e reperimento di ulteriori punti di monitoraggio;**
- ⇒ in base alle indicazioni dell'EPRI, **allargamento del set analitico agli isotopi dello Sr e del B;**
- ⇒ **confronto con le caratteristiche idrogeochimiche delle falde idriche in altre aree interessate da presenza di CCPs ed in cui non siano presenti sedimenti pliocenici di origine marina.**

8 - Riferimenti Bibliografici

Appelo, C.A.J. e Postma, D. 2005. Geochemistry, groundwater and pollution. Balkema Publ. 2nd Ed.- Amsterdam, 649 pp.

Buszka, P.M., Fitzpatrick, J., Watson, L.R., and Kay, R.T., 2007. Evaluation of groundwater and boron sources by use of boron stable-isotope ratios, tritium, and selected water-chemistry constituents near Beverly Shores, northwestern Indiana, 2004: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2007–5166, 46 p.

De Vivo B., Lima A., Siegel F.R. 2004. Geochimica ambientale – Metalli potenzialmente tossici, Liguori ed., 450 pp.

EPRI - Electric Power Research Institute, 2011. Chemical Constituents in Coal Combustion Products: Molybdenum.

EPRI - Electric Power Research Institute, 2012. Groundwater quality signatures for assessing impact from coal combustion product leachate.

Ottonello, G., 1991. Principi di Geochimica. Zanichelli, 700 pp.

Soong e Berrow, 1979. Distribution of chemical elements in coal fuel and residual ash. New Zeland J. of Sci. 22, 229-235.

Ure A.M. e Berrow M.L., 1982. The elemental constituents of soils. In: Environmental chemistry, Bowen HJM, Ed., London, Royal Society of Chemistry Special Report Series. 2:94-204.

US-EPA Environmental Protection Agency, 2006. Pines ground water plume site, Background: accessed March 20, 2007.