

# **Monitoraggio chimico e isotopico delle acque sotterranee presso la Discarica “ Tre Monti ” – Imola**

**Anni di riferimento: 2015-2016**

**Bologna, Maggio 2017**

## Indice

<b>1. Premessa e obiettivi</b> .....	<b>3</b>
<b>2. Area di studio</b> .....	<b>3</b>
2.1. Sintesi delle caratteristiche del suolo e sottosuolo .....	3
2.2. Evoluzione dell'uso del suolo dal 1954 al 2008 .....	5
2.3. Deflusso delle acque superficiali .....	8
2.4. Presenza di acque sotterranee e zone di ricarica degli acquiferi profondi.....	8
<b>3. Modello concettuale e monitoraggio effettuato</b> .....	<b>11</b>
3.1. Definizione del modello concettuale.....	11
3.2. Sistema di gestione del percolato.....	11
3.3. Progettazione della rete di monitoraggio.....	13
3.4. Esecuzione delle campagne di monitoraggio .....	16
3.5. Misure di livello della falda e parametri chimico-fisici misurati in campo .....	17
3.6. Sintesi del chimismo delle acque sotterranee e superamenti delle CSC.....	19
<b>4. Caratterizzazione del percolato e indicatori di contaminazione</b> .....	<b>21</b>
4.1. Identificazione dei markers di contaminazione da percolato.....	22
<b>5. Facies idrochimica delle acque sotterranee e analisi statistica</b> .....	<b>25</b>
5.1. Ricostruzione delle facies idrochimiche.....	25
5.2. Individuazione delle componenti naturali e antropiche con analisi statistica fattoriale .....	28
<b>6. Approfondimenti isotopici (Ossigeno, Deuterio, Trizio, Boro)</b> .....	<b>33</b>
6.1. Indagini inerenti gli isotopi <sup>18</sup> O e Deuterio.....	34
6.2. Indagini inerenti il Trizio .....	41
6.3. Indagini inerenti gli isotopi del Boro .....	44
6.4. Sintesi dei risultati delle indagini isotopiche.....	47
<b>7. Valutazione del monitoraggio di novembre 2016</b> .....	<b>49</b>
<b>Conclusioni</b> .....	<b>53</b>
<b>Bibliografia</b> .....	<b>55</b>

### A cura di:

Marco Marcaccio, Manuela Aloisi, Emanuela Lischi, Cristina Bonora e Giovanna Biagi

### Hanno collaborato:

- Distretto Imolese - Sezione di Bologna per le attività di campionamento
- Laboratorio Integrato Acque di Bologna per le analisi chimiche
- Laboratorio Tematico Isotopia Ambientale di Piacenza per le analisi

### Si ringrazia per il supporto nell'elaborazione di alcune elaborazioni cartografiche:

Dott.ssa Rosalia Costantino – ARPAE - Direzione Tecnica

## 1. Premessa e obiettivi

La presente relazione riguarda l'elaborazione e la presentazione dei risultati del monitoraggio delle acque sotterranee della discarica Tre Monti, di proprietà Con.Ami e gestita da Herambiente Spa, situata in Comune di Imola (BO) – località Pediano – al confine con il Comune di Riolo Terme.

La discarica risulta autorizzata in regime AIA/IPPC per lo smaltimento di rifiuti non pericolosi.

Le attività di monitoraggio di seguito descritte, effettuate nel corso dell'anno 2016, sono state svolte a seguito delle indagini della Sezione Provinciale Arpae di Bologna, che alla fine del 2015 avevano riscontrato superamenti delle Concentrazioni Soglia di Contaminazione (CSC) fissate dal D.Lgs. n. 152/06 e s.m.i. (Tabella 2, Allegato 5 alla Parte IV) per Nitriti, Solfati, Nichel, Arsenico, Cromo esavalente (Cr VI), nelle acque prelevate da pozzi denominati "pozzi spia", localizzati nell'intorno delle vasche di stoccaggio del percolato di discarica. Uno dei principali obiettivi delle attività di monitoraggio effettuate è stato quello di verificare l'estensione della zona interessata dalla contaminazione di percolato nelle acque sotterranee, in particolare se questa avesse interessato anche le zone esterne a valle della discarica, dove scorre il Rio Rondinella, oltre a verificare l'eventuale contaminazione anche delle matrici suolo, sottosuolo ed acque superficiali.

La verifica dell'estensione della potenziale area contaminata ha previsto la progettazione e la realizzazione di una rete di monitoraggio che, oltre ai "pozzi spia" già esistenti, conta di ulteriori 16 nuovi piezometri, di cui 10 interni all'area di proprietà, 3 esterni all'area nella direzione di presumibile migrazione del plume e 3 in zona ritenuta di bianco. Le attività di campionamento e analisi hanno riguardato diverse matrici ambientali (acque superficiali, sotterranee e suolo) nell'ambito del piano di caratterizzazione per la definizione del modello concettuale del sito; nell'ambito di tale progettazione, si è deciso di affiancare alle analisi chimiche dei contaminanti, indagini di tipo geochimico ed isotopico, volte a definire un quadro più completo dell'idrogeologia dell'area di studio.

## 2. Area di studio

La discarica Tre Monti si colloca nell'unità geomorfologica di collina, che costituisce la fascia di rilievi degradanti dall'area appenninica verso l'antistante pianura al confine tra le province di Bologna e Ravenna. Il paesaggio dominante nell'intorno della discarica è rappresentato da calanchi, caratterizzati da intensi processi idrici di ruscellamento superficiale. Le litologie argillose e argilloso-limose, facilmente erodibili, determinano, unitamente alla giacitura, la formazione del tipico pattern dendritico, dove i fondovalle sono in genere occupati da depositi colluviali e gravitativi che spesso producono lunghe colate. Le aree non occupate dai calanchi presentano evoluzioni più lente, e sono caratterizzate da una maggiore stabilità, con versanti solcati da incisioni torrentizie, talvolta profonde, e forme sub-arrotondate.

La discarica si colloca ad una quota variabile tra 110 e 250 metri s.l.m. circa, in un'area a media acclività, la cui morfologia originaria è stata modificata dalla coltivazione della discarica stessa che è iniziata nel 1985. Si tratta di una discarica di versante, il cui invaso destinato all'abbancamento dei rifiuti solidi urbani sfrutta la naturale morfologia ad anfiteatro dei calanchi, al piede della quale si trova il Rio Rondinella.

### 2.1. Sintesi delle caratteristiche del suolo e sottosuolo

La zona in cui è inserita la discarica può essere considerata omogenea dal punto di vista geologico: il suolo è quasi esclusivamente costituito da terreni appartenenti alla formazione delle argille e marne siltose di colore grigio-azzurro (formazione delle argille azzurre - FAA; Benini *et al.*, 2009), caratterizzate da stratificazione spesso indistinta; si tratta di una formazione di spessore elevato (circa 1000 m), al disotto della quale si trovano 1400 m circa di sedimenti argillosi marini di età pliocenica (Figura 2.1).

Le argille azzurre appartengono alla successione neogenico-quadernaria del margine appenninico padano, che caratterizza la fascia esterna dell'Appennino Settentrionale, e risultano ricche in foraminiferi, con subordinati macrofossili (lamellibranchi, gasteropodi, pteropodi) ed evidenti tracce di bioturbazione. Il grado di omogeneità della formazione argillosa è piuttosto elevato: le intercalazioni a granulometria più grossolana (sabbiose o limoso-sabbiose) sono rare e sempre sotto forma di "veli" di modestissimo spessore (ordine di grandezza del millimetro). La peculiarità di tale formazione, caratterizzante l'area in oggetto, è la bassissima permeabilità e l'elevato grado di sovraconsolidazione, con coefficienti di permeabilità pari a  $10^{-7} \div 10^{-8}$  cm/s, tanto da considerare i terreni praticamente "impermeabili", nei quali le acque meteoriche defluiscono sulla superficie e non si infiltrano nel sottosuolo.



Figura 2.1: Stralcio carta geologica in zona discarica Tre Monti (evidenziata con linea rossa tratteggiata). Scala 1:10000 (Regione Emilia-Romagna)

Le uniche modalità con le quali l'acqua si può infiltrare in tali tipologie di terreni è attraverso le incisioni (spaccature poligonali) che si creano nei periodi siccitosi, a causa della presenza di minerali argillosi aventi capacità di rigonfiamento e ritiro in funzione della presenza di acqua. Anche le fessurazioni, che si formano a seguito di movimenti gravitativi e di dissesto idrogeologico, aumentano la possibilità di infiltrazione di acque. A queste zone, si aggiungono quelle dove sono state effettuate operazioni di rimaneggiamento dei materiali (scavi, riporti, modellazione della superficie, ecc.) che, annullando la naturale sovraconsolidazione dei materiali argillosi, permettono una maggiore infiltrazione di acque nel sottosuolo per uno spessore pari a quello rimaneggiato, all'interno del quale il deflusso idrico sotterraneo è determinato dalla eterogeneità, tessitura e granulometria dei materiali assunta a seguito del rimaneggiamento.

## **2.2. Evoluzione dell'uso del suolo dal 1954 al 2008**

Al fine di verificare le attività pregresse all'insediamento della discarica e durante la gestione della stessa, anche per valutare la potenziale estensione delle zone rimaneggiate, è stata ricostruita l'evoluzione dell'uso del suolo nell'intorno della discarica, analizzando la cartografia messa a disposizione e continuamente aggiornata dalla Regione Emilia-Romagna. La cartografia è riferita agli anni 1954, 1976, 1994, 2003 e 2008, rappresentate rispettivamente nelle Figure 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, dove in legenda sono riportate le 5 classi di uso del suolo. La Carta Tecnica Regionale utilizzata come base cartografica in tutte le figure realizzate è alla scala 1:25000, aggiornata dalla Regione Emilia-Romagna all'anno 2016, dove risulta ubicato l'odierno impianto delle vasche di raccolta del percolato.

Risulta evidente che nell'intorno della discarica, anche in zone limitrofe fino a relativamente lontane dalla stessa, risultano presenti territori boscati e ambienti seminaturali (classe 3), adiacenti a terreni agricoli (classe 2). Considerando che la discarica è stata avviata nel 1985, negli anni precedenti (1954 e 1976) risultava essere prevalente, nell'attuale zona di discarica, la presenza di terreni boscati rispetto a quelli agricoli, seppure la tendenza dal 1954 al 1976 risulta quella di un progressivo aumento dell'uso agricolo, con tipologia seminativi, fino ad interessare nel 1976 gran parte della zona dove oggi si trovano le vasche di percolato fino a lambire il Rio Rondinella.

Nel 1994 risultano invece prevalenti i territori modellati artificialmente per effetto delle attività di gestione della discarica e nell'intorno della stessa i territori precedentemente ad uso agricolo risultano non più in uso e convertiti a territori boscati e ambienti seminaturali. Successivamente, nel 2003 e 2008, si evidenziano limitati aumenti delle aree destinate a discarica a scapito dei territori boscati, utilizzati nel 1976 come agricoli. Nel periodo più recente risultano comunque evidenti le zone rimaneggiate e modellate artificialmente per le normali attività di gestione della discarica, in particolare intorno e al piede delle vasche di stoccaggio del percolato.

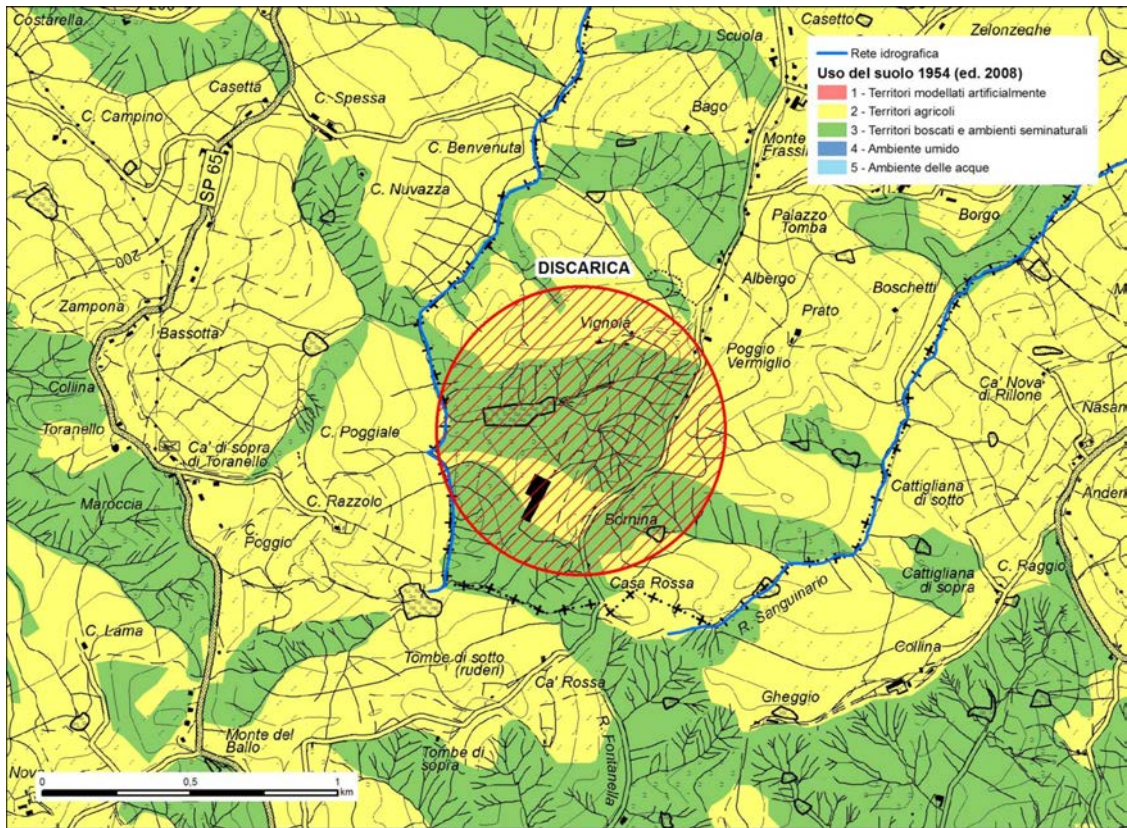


Figura 2.2: Uso del suolo in zona discarica Tre Monti – anno 1954 (Regione Emilia-Romagna)

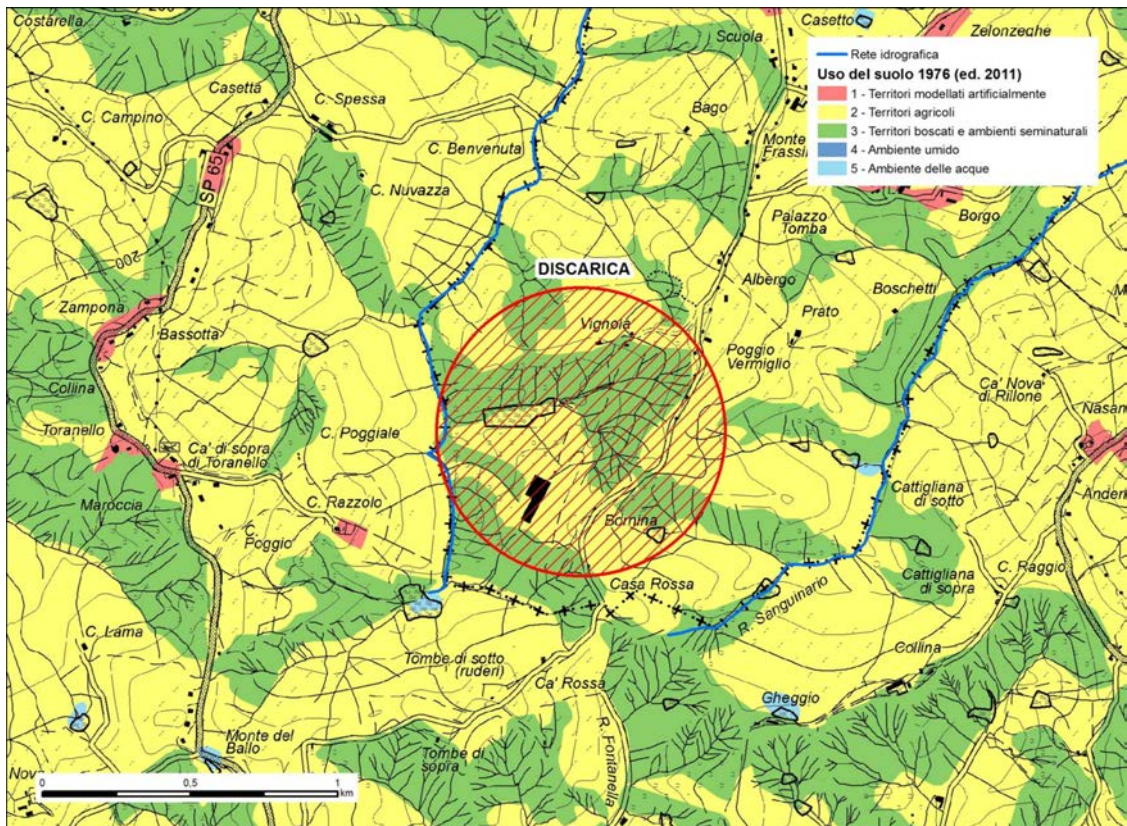


Figura 2.3: Uso del suolo in zona discarica Tre Monti – anno 1976 (Regione Emilia-Romagna)

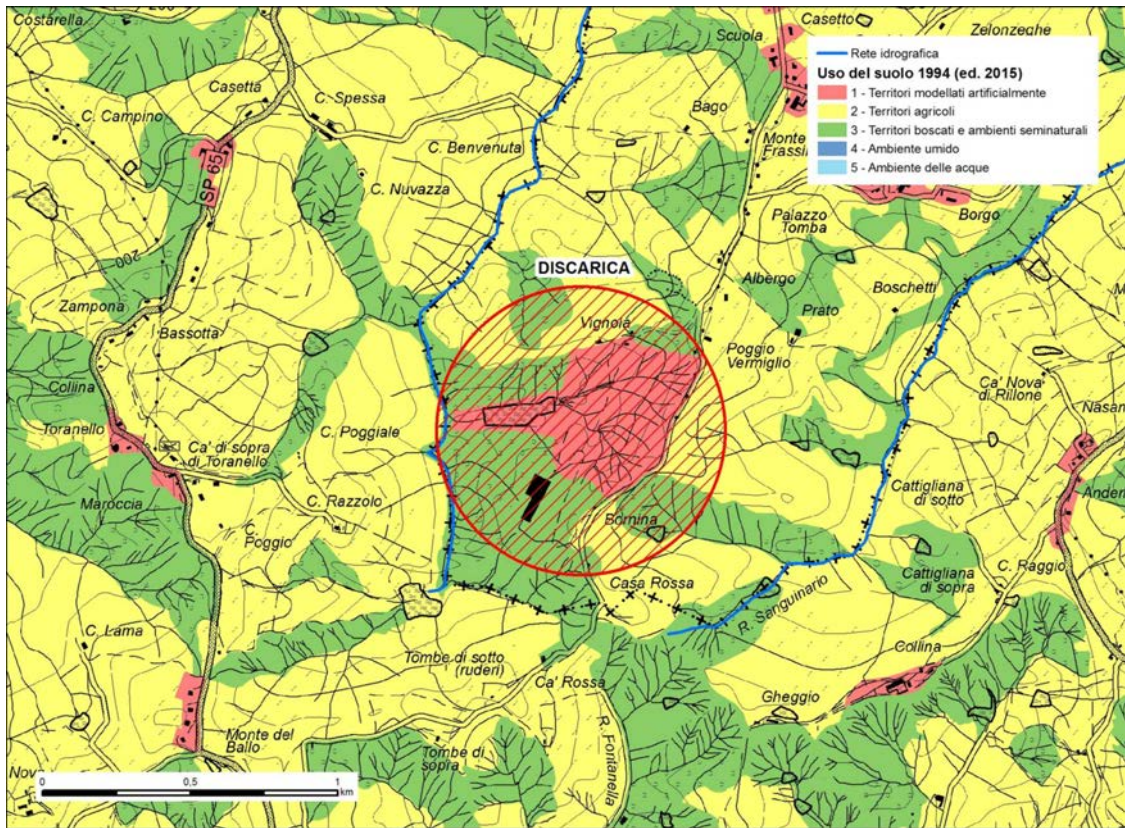


Figura 2.4: Uso del suolo in zona discarica Tre Monti – anno 1994 (Regione Emilia-Romagna)

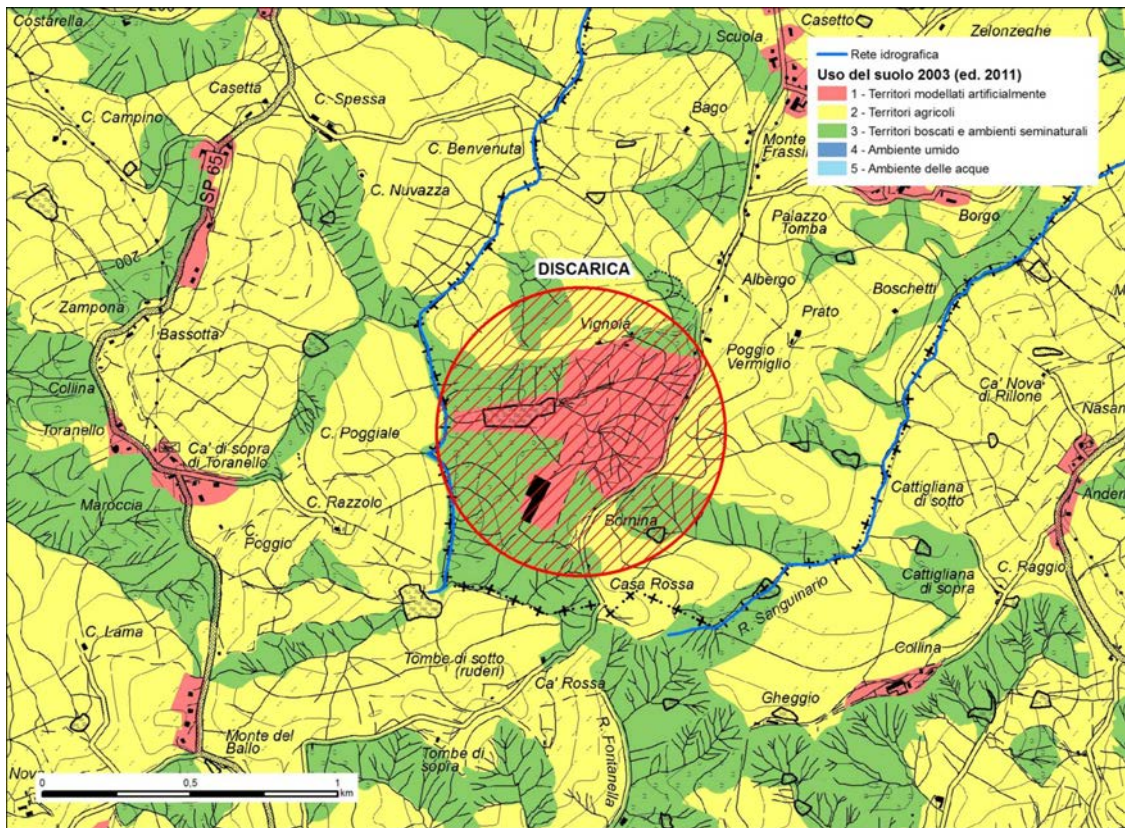


Figura 2.5 Uso del suolo in zona discarica Tre Monti – anno 2003 (Regione Emilia-Romagna)

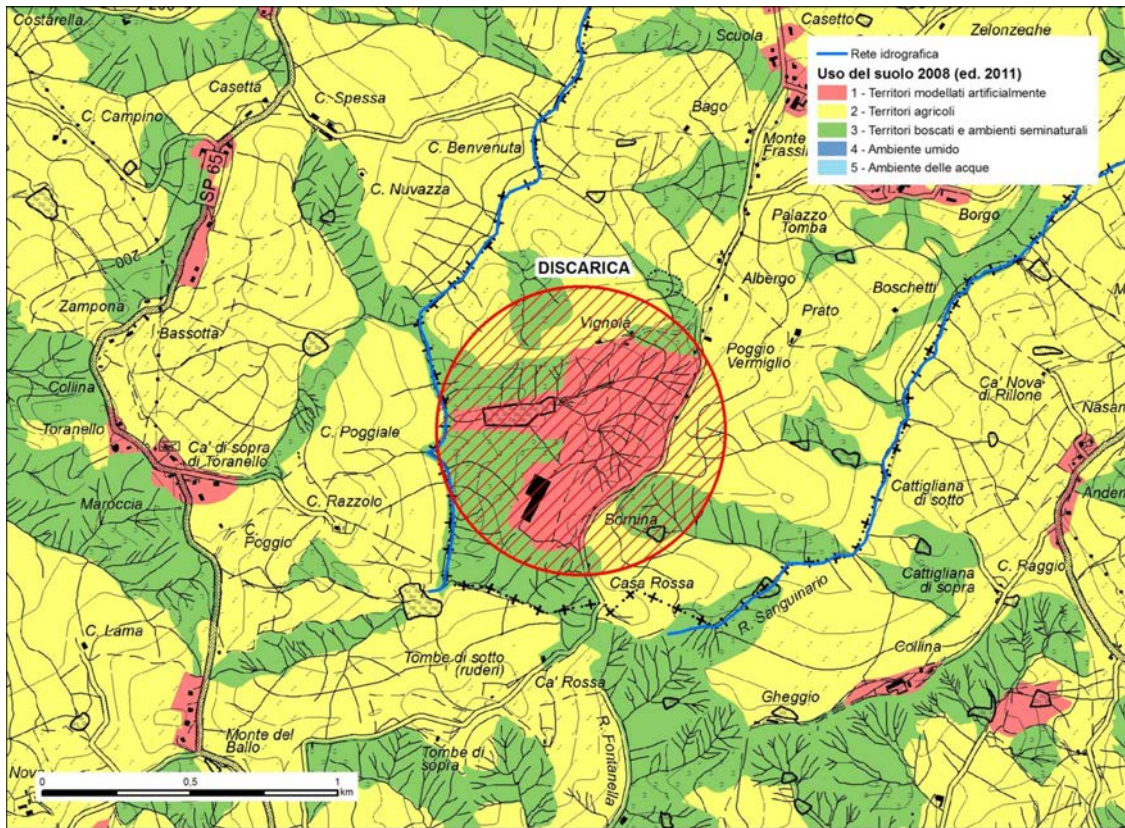


Figura 2.6: Uso del suolo in zona discarica Tre Monti – anno 2008 (Regione Emilia-Romagna)

### 2.3. Deflusso delle acque superficiali

Il deflusso superficiale delle acque meteoriche dell'area di discarica viene drenato dal Rio Rondinella che confluisce, circa 4 km più a valle, in corrispondenza dell'abitato di Imola, nel torrente Santerno come affluente di destra.

Oltre il crinale, dove termina la zona adibita a discarica, si trova il bacino imbrifero drenato dal Rio Sanguinario, che non riceve le acque dell'area della discarica, e che confluisce anch'esso in destra del torrente Santerno alcuni chilometri più a valle. L'idrografia naturale dell'area è fortemente condizionata dalla presenza di un terreno praticamente impermeabile, e quindi caratterizzata da un reticolo ad elevata densità di drenaggio, caratterizzato da fenomeni di ruscellamento concentrato (vallecole).

Il Rio Rondinella ha origine poco a monte della discarica dove il bacino imbrifero è di ridotte dimensioni e sono presenti solo terreni ad uso agricolo. Le acque che il Rio Rondinella drena a monte della discarica sono costituite dalle acque meteoriche di ruscellamento dei terreni agricoli circostanti che per la limitata estensione territoriale non garantiscono un flusso costante di acqua durante tutto l'anno, risultando molto frequenti i periodi in secca durante i quali non è possibile campionare le acque per il monitoraggio ambientale.

### 2.4. Presenza di acque sotterranee e zone di ricarica degli acquiferi profondi

Le caratteristiche del sottosuolo descritte nei paragrafi precedenti non permettono in generale l'esistenza di acquiferi, così come definiti dal D. Lgs. 152/06 e s.m.i., all'art. 54, comma 1, *“uno o più strati sotterranei di roccia o altri strati geologici di porosità e permeabilità sufficiente da consentire un flusso significativo di acque sotterranee o l'estrazione di quantità significative di acque sotterranee”*.

Pertanto, nell'area della discarica non vi sono acquiferi aventi quantità e flusso significativi di acque sotterranee, come definiti dall'Allegato 1 del D. Lgs. 30/09, e ciò determina l'assenza di corpi idrici sotterranei come definiti dalla Regione Emilia-Romagna ai sensi delle Direttive europee



2000/60/CE e 2006/118/CE (Regione Emilia-Romagna, 2010 e 2015a) e riportati nei Piani di Gestione del Distretto Idrografico dell'Appennino Settentrionale. In Figura 2.7 sono riportati i corpi idrici sotterranei nelle zone circostanti l'area della discarica, nella quale si osserva che quelli più vicini sono a circa 3 km di distanza in direzione ovest (depositi di fondovalle del torrente Santerno) senza però che vi sia alcuna possibilità di interazione idrogeologica, sia per distanza, per geologia e per diverso bacino imbrifero, con le acque superficiali e sotterranee presenti in zona di discarica. Ciò è avvalorato dalla cartografia delle zone di protezione degli acquiferi e pozzi ad uso acquedottistico (Figura 2.8; estratto da Piano di Tutela delle Acque della Regione Emilia-Romagna, 2005), che risultano ubicate più a valle rispetto l'area di discarica, dove le formazioni ad argille azzurre terminano e iniziano le formazioni a sabbie gialle e i depositi di conoide alluvionale. Nelle due figure risulta evidente che, non essendovi collegamento idrogeologico diretto tra l'area di discarica e i corpi idrici di pianura, sfruttati anche ad uso acquedottistico, il Rio Rondinella rappresenta l'unico potenziale elemento idrico di connessione, in quanto attraversa a valle dell'area di discarica (dopo circa 2 km dalla discarica) la zona di protezione C e solo marginalmente e, per lunghezze limitate, le zone di protezione B e A. La zona di protezione C rappresenta le porzioni di bacino imbrifero di alimentazione delle zone di ricarica indiretta (zona B) e di ricarica diretta (zona A) degli acquiferi profondi di pianura. E' stata fatta una verifica dei parametri chimici analizzati nelle stazioni della rete di monitoraggio delle acque sotterranee (BOF1-00 e BO69-00) ubicate nella conoide del Santerno - la seconda stazione coincidente con un pozzo ad uso acquedottistico - ma non risultano stati di contaminazione antropica e le due stazioni interessate sono classificate in buono stato chimico ai sensi del D.Lgs. 30/09 (Regione Emilia-Romagna, 2015b).

Nonostante in zona di discarica non vi siano acquiferi, è comunque possibile che nel primo sottosuolo si formino piccole falde lentiformi di carattere "effimero", isolate e non connesse spazialmente tra loro. Queste limitate presenze di acque nel sottosuolo si sviluppano nei primi livelli di argilla dove sono presenti discontinuità o valori di permeabilità relativamente più alti rispetto ai materiali circostanti: la loro estensione in profondità è estremamente limitata tanto più la permeabilità dei materiali è bassa, in quanto la limitata e sporadica alimentazione delle acque avviene per infiltrazione di acque meteoriche e non, come avviene per gli acquiferi produttivi, da un flusso idrico sotterraneo avente zone di ricarica identificate e delimitate, come già evidenziato precedentemente. Tali acque sono comunque da considerare "acque sotterranee" in quanto ricadono nella definizione di cui al D. Lgs. 152/06 e s.m.i., all'art. 54, comma 1: *"tutte le acque che si trovano sotto la superficie del suolo nella zona di saturazione e a contatto diretto con il suolo o il sottosuolo"*, ma risultano limitate nello spazio e caratterizzate da limitata o assente capacità di deflusso, ovvero una limitata possibilità di movimento o di stagnazione nel sottosuolo. Come già detto nei paragrafi precedenti, la movimentazione/rimaneggiamento dei materiali può portare ad un aumento dell'infiltrazione e mobilità dell'acqua nello strato rimaneggiato.

E' importante segnalare che zone limitrofe, ma relativamente distanti dalla zona di discarica, sono caratterizzate da presenza di acque sotterranee di tipo particolare, per effetto della presenza, più a sud e a quote maggiori rispetto l'area di discarica, di formazioni gessoso-solfifere affioranti (vena del gesso). Mentre nel bacino adiacente l'area della discarica, che è drenato dal Rio Sanguinario, sono presenti in località Bergullo diverse evidenze di salse (*"vulcani di fango"*) con venuta a giorno di fango e acque con caratteristiche salsobromoiodiche, utilizzate dalle Terme di Riolo, di origine profonda, spinte naturalmente a giorno, attraverso discontinuità presenti nelle argille azzurre, dalla pressione di gas contenenti prevalentemente metano di origine biogenica (Etioppe et al., 2007; Zambrini, 2011; <http://www.termediriolo.it/terme-di-riolo/acque-terapeutiche-e-fango-vergine.php>).

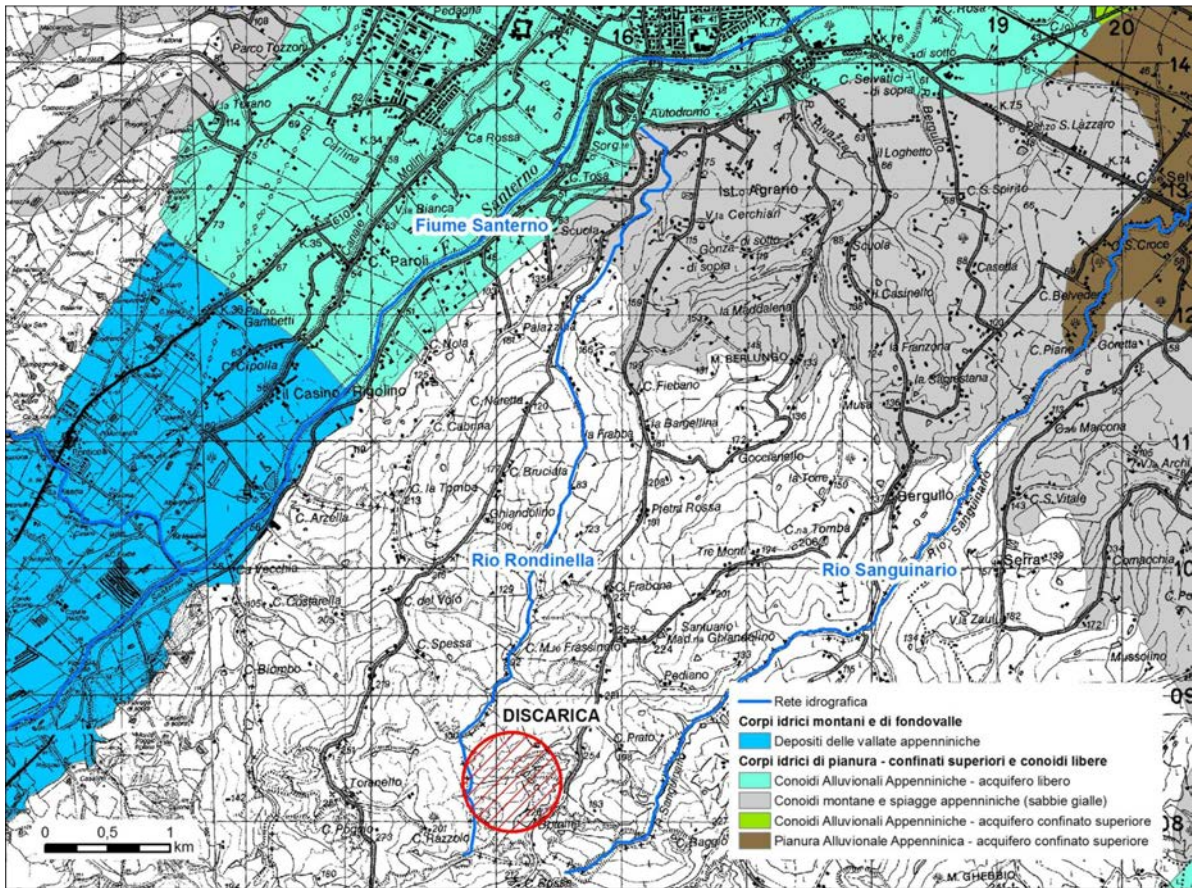


Figura 2.7: Ubicazione dei corpi idrici sotterranei e della rete idrografica in zona discarica Tre Monti

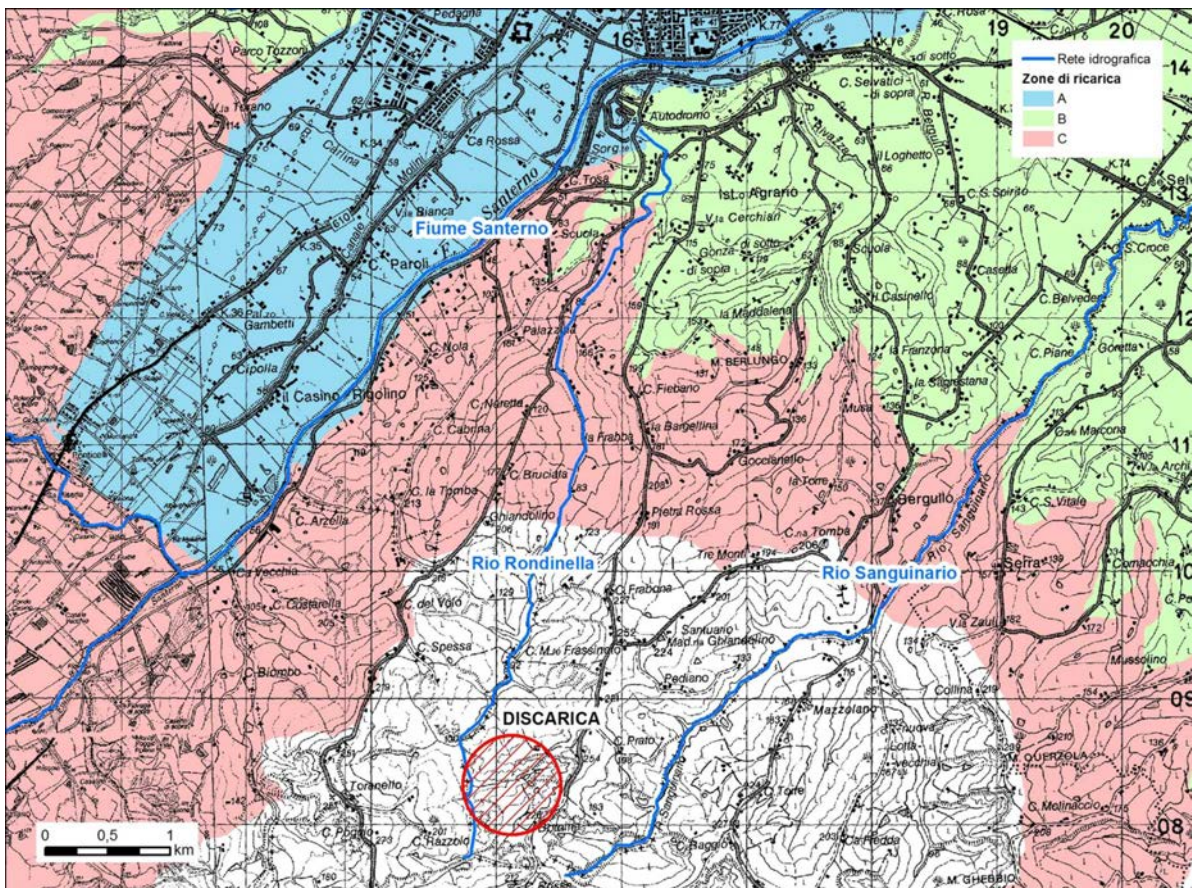


Figura 2.8: Zone di protezione degli acquiferi e pozzi ad uso acquedottistico in zona discarica Tre Monti

### 3. Modello concettuale e monitoraggio effettuato

#### 3.1. Definizione del modello concettuale

Per la definizione del piano di indagini, come previsto dai Criteri *generali per la caratterizzazione dei siti contaminati* (Allegato 2 alla Parte Quarta del D. Lgs. 152/06 e s.m.i.), è stato definito il Modello Concettuale Preliminare, ricostruendo:

- le caratteristiche specifiche del sito in termini di potenziali fonti di contaminazione;
- l'estensione, le caratteristiche e le qualità preliminari delle matrici ambientali influenzate dalla presenza dell'attività esistente o passata svolta sul sito;
- i potenziali percorsi di migrazione dalle sorgenti di contaminazione ai bersagli individuati.

La definizione del Modello Concettuale Preliminare è stata preceduta da una fase di studio delle caratteristiche idrogeologiche dell'area ricavate dalla letteratura geologica ed idrogeologica, dalle informazioni storiche a disposizione quali studi idrogeologici condotti sull'area, sondaggi realizzati in sede di realizzazione della discarica e monitoraggi eseguiti nel corso degli anni di gestione del sito da parte del gestore e di ARPAE.

L'ipotesi iniziale, nella definizione del modello concettuale preliminare, è stata che si siano verificate delle perdite di percolato dalle vasche di stoccaggio V1 e V2, ulteriori perdite sono state riscontrate in corrispondenza di uno dei tunnel che attraversano l'argine di valle della discarica, verso il materiale di riempimento che costituisce il rinfianco e la base delle vasche stesse, che ha una granulometria molto più grossolana (sabbiosa-ghiaiosa) dei materiali argillosi caratteristici della zona, in grado di ospitare una falda capace di fluire qualora vi siano le condizioni di porosità efficace (granulometria dei materiali) e di pendenza favorevoli. Pertanto, le vasche V1 e V2 e l'immediato intorno, definite come "area rimaneggiata", costituiscono la potenziale fonte di contaminazione, la cosiddetta "zona sorgente".

Come percorso di migrazione, è stato ipotizzato che il percolato possa fluire verso il Rio (a valle delle vasche di stoccaggio del percolato), individuato come possibile bersaglio della contaminazione, in seguito ad innalzamento del livello nelle vasche con conseguente superamento di un dosso argilloso presente naturalmente nel sottosuolo localizzato lungo la strada di accesso al piazzale delle vasche (ubicato tra le stazioni Pz2015/4 e Pz2015/5 in Figura 3.1), che costeggia il fianco sud della discarica, e successiva migrazione nel sottofondo stradale che è costituito da materiale di riporto grossolano con permeabilità  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  m/s. È stata, invece, esclusa, per la natura dei materiali argillosi presenti, la possibilità del percorso di migrazione dal fondo delle vasche verso il Rio.

Le informazioni disponibili per le acque sotterranee prima della progettazione della rete di monitoraggio erano relative principalmente ai "pozzi spia".

#### 3.2. Sistema di gestione del percolato

Il percolato è la frazione liquida che si forma all'interno del corpo di discarica a seguito dell'infiltrazione delle acque meteoriche e della degradazione anaerobica dei rifiuti e deve essere gestito rispettando precise indicazioni tecniche dettate dalla normativa.

Nella discarica Tre Monti, il percolato viene intercettato e captato con modalità diverse, a seconda che si tratti dei lotti di abbancamento antecedenti all'emanazione del D. Lgs. 36/03 o successivi; in particolare, per i lotti I e II, il sistema prevede:

- un sistema di drenaggio perimetrale, all'interno del pacchetto di impermeabilizzazione definitivo;
- un sistema orizzontale, costituito da una serie di drenaggi in ghiaia posti in opera sulla sommità di ogni strato intermedio di rifiuto (banca), prima del ricoprimento e del deposito del successivo strato di abbancamento;
- un sistema verticale, composto dall'insieme dei pozzi, collegati direttamente al drenaggio di fondo, costituiti da tubi fessurati protetti da un dreno ghiaioso racchiuso in una gabbia

metallica; la testa del pozzo è poi collegata alla rete perimetrale per il convogliamento del biogas.

Per il Lotto III, il sistema di raccolta e captazione del percolato è costituito da:

- un sistema di drenaggio di fondo, al di sopra dell'impermeabilizzazione, costituito da uno strato di 10 cm di sabbia e 40 cm di ghiaia di granulometria 16-32 mm; tale strato rappresenta il sistema di drenaggio principale del fondo in coerenza con quanto previsto dal D. Lgs. 36/03;
- un sistema di raccolta longitudinale (principale) costituito da cinque tubazioni fessurate in PEAD; tali tubazioni raccolgono il percolato del lotto III e anche quello dei lotti I e II tramite il collegamento dei pozzetti di raccolta a tre delle cinque tubazioni fessurate.
- un sistema di raccolta trasversale (secondario), costituito da tubazioni fessurate in PEAD, poste all'interno di bauletti drenanti in ghiaia, disposte rispettivamente a lisca di pesce sul fondo discarica e trasversalmente sulle banche. Le tubazioni poste sulle banche sono, inoltre, tra loro connesse attraverso collegamenti longitudinali.

Il sistema di drenaggio è quindi strutturato a maglia dove, in corrispondenza dei nodi, sono collocati i pozzi verticali di raccolta del biogas che hanno anche la funzione di drenare verso il fondo della discarica il percolato dove viene poi captato.

Il sistema di captazione del percolato favorisce il drenaggio dello stesso verso cinque pozzi appoggiati sulla parete di monte dell'argine di fondovalle. All'interno dei suddetti pozzi, sono alloggiati pompe sommerse per l'estrazione del percolato che viene, poi, inviato a delle vasche a superficie scoperta. Inizialmente, le vasche erano cinque, autorizzate con la funzione di garantire un pretrattamento del percolato tramite lagunaggio in quanto all'interno delle stesse dovevano avvenire i processi naturali biochimici caratteristici dell'ecosistema paludoso, col fine di ottenere una parziale riduzione del carico organico biodegradabile principalmente in termini di BOD5, COD, azoto ammoniacale e solidi sospesi.

Successivamente, dopo la realizzazione del terzo lotto di discarica, il sistema è stato modificato riducendo il numero delle vasche a quattro (denominate V1, V2, V3 e V4) con la sola funzione di stoccaggio. Nel 2013, sono state riscontrate anomalie in corrispondenza delle strutture di fondo delle vasche V1 e V2 che, da quel momento in poi, sono state mantenute vuote; il percolato è stato stoccato nelle restanti due (V3 e V4). Per un breve periodo (nel 2015) le due vasche V1 e V2 sono state riattivate, ma in seguito ad un'altra anomalia sono state nuovamente svuotate e inutilizzate.

Fino al primo trimestre del 2017 il percolato è stato stoccato soltanto nelle vasche V3 e V4, dalle quali, mediante condotta (percolatodotto), viene inviato a dei serbatoi di stoccaggio posti nell'area del Depuratore Comunale Santerno in un'area esterna alla discarica, da cui viene prelevato per essere inviato a impianti di trattamento di rifiuti liquidi esterni.

### **3.2.1. Presidi ambientali del sistema di gestione del percolato**

Come indicato in premessa, nell'intorno delle vasche di stoccaggio del percolato, sono presenti dei manufatti, denominati "pozzi spia", installati in epoche diverse e tutti aventi la finalità di monitorare, da parte del gestore, la tenuta idraulica del sistema di gestione del percolato. Tali manufatti sono stati realizzati all'interno del materiale di rinfianco delle vasche, costituito da materiale granulare misto stabilizzato.

La zona intorno alle vasche, a seguito di eventi meteorici, si comporta come un bacino, in cui le acque meteoriche tendono ad infiltrarsi e ristagnare, in quanto nell'intorno il bacino è limitato dalle argille azzurre naturalmente presenti. Pertanto, i pozzi spia svolgono anche la funzione di pozzi di emungimento delle acque che vengono trattenute nell'intorno delle vasche dal materiale di riporto posto attorno ad esse e sono anche utilizzati per mantenere drenato lo stabilizzato compattato che costituisce la base di fondazione delle vasche.

Ciascun pozzo spia è dotato di una pompa sommersa per emungere le acque eventualmente presenti nella zona sottostante ed è dotato di apposito contatore volumetrico per la misura del quantitativo di liquido emunto.

In Tabella 3.1 si riportano le principali caratteristiche costruttive dei sei pozzi spia realizzati nel luglio 2010 (P1/10 P2/10 e P3/10) e nell'aprile 2013 (P1/13 P2/13 e P3/13).

Tabella 3.1: Caratteristiche costruttive dei pozzi spia

Stazione	Diametro (pollici)	Profondità (m da p.c.)	Lunghezza tratto fessurato (m da p.c.)
P1/10	4	15	1 - 10
P2/10	4	12	1 - 8
P3/10	4	13	1 - 8
P1/13	5	11	2 - 11
P2/13	5	8	2 - 8
P3/13	5	11	1 - 11

Nel 2015, il gestore al fine di incrementare i presidi ambientali e di sicurezza connessi alla gestione del percolato, ha realizzato un intervento a valle dell'argine di contenimento della discarica consistente in una trincea drenante, impermeabilizzata sul lato di valle, che ha la funzione di intercettare eventuali trafile e impedirne, mediante un effetto barriera, la dispersione a valle; la stessa è dotata di pompa che invia le eventuali acque di infiltrazione o le perdite di percolato alle vasche di stoccaggio del percolato.

### 3.3. Progettazione della rete di monitoraggio

La progettazione della rete di monitoraggio delle acque sotterranee ha tenuto conto della necessità di individuare dei punti di indagine posti sia a monte (nell'intorno delle vasche) che a valle idrogeologico della zona sorgente, rispetto al possibile percorso di migrazione ipotizzato nell'ambito del Modello Concettuale Preliminare. Pertanto, la rete di monitoraggio delle acque sotterranee, è stata realizzata individuando principalmente tre gruppi di piezometri: interni alla discarica e distribuiti intorno alla zona sorgente, esterni in prossimità del bersaglio (corpo idrico superficiale) ed esterni, in zona non interessata da attività di gestione rifiuti, considerati punti di "bianco".

I piezometri, ubicati in Figura 3.1, sono così ripartiti:

- 10 piezometri interni alla discarica, distribuiti lungo il perimetro delle vasche di stoccaggio del percolato, di cui 4 all'interno della zona rimaneggiata (Pz2015/1, Pz2015/2, Pz2015/3, Pz2015/4), 1 lungo la zona di potenziale transito lungo le vasche (Pz2015/5), 3 a valle delle vasche di stoccaggio del percolato (Pz2015/6, Pz2015/7, Pz2015/8), 2 lungo le vasche, ma dal lato opposto rispetto alla direzione di potenziale transito (Pz2015/9, Pz2015/10);
- 3 piezometri esterni, in prossimità del corpo idrico superficiale (Pz2015/11, Pz2015/12, Pz2015/13);
- 3 piezometri esterni, in area non interessata dalla gestione dei rifiuti, considerati punti di "bianco" (Pz2015/B, Pz2015/B2, Pz2015/B3).

I piezometri, interni ed esterni alla discarica, sono stati realizzati dal gestore, alla presenza dei tecnici di ARPAE, a fine anno 2015 ed inizio anno 2016. In ogni foro di sondaggio è stato installato un tubo piezometrico di diametro pari a 3 pollici, microfessurato per tutta la lunghezza, ad eccezione dei primi 2-3 metri di profondità dal piano di campagna, al fine di ridurre al minimo le possibili infiltrazioni di acqua dalla superficie all'interno del piezometro. La testa del pozzo è stata sigillata con bentonite in corrispondenza del tratto cieco e ricoperta, a scopo protettivo, con un pozzetto carrabile comprensivo di botola in ghisa.

In Tabella 3.2 si riportano le principali caratteristiche costruttive dei piezometri realizzati, dove si indicano anche le relative profondità delle unità stratigrafiche A e B riconosciute:

- **Unità A:** terreni di origine antropica o spessore fortemente rimaneggiato. E' una unità costituita da diverse unità in funzione della tipologia di attività in essa svolta, ad esempio A2 si tratta dei materiali di riporto a granulometria sabbiosa e sabbioso-ghiaiosa intorno alle vasche V1 e V2 e come sottofondo di stabilizzazione delle strade interne alla discarica;
- **Unità B:** substrato di origine naturale allentato e/o alterato costituito da limo, limo argilloso e argilla limosa di colore marrone con variegature grigiastre e striature e puntature nere, con presenza di frustoli organici e rari bioclasti, avente un grado bassissimo di sovra consolidazione.
- **Unità C:** formazione delle argille azzurre distinto in due unità con la profondità (C1 e C2) avente un grado di sovra consolidazione che progressivamente va da medio a elevato.

Nella medesima Tabella 3.2 sono inoltre evidenziate in grassetto le profondità delle Unità A e B comprese nel tratto filtrante delle diverse stazioni, dove l'Unità C (argille azzurre) viene filtrata dai piezometri dalla fine dell'Unità B fino alla fine del tratto filtrante di ciascun piezometro che coincide sempre con la profondità massima di ciascun piezometro. In questo modo è possibile distinguere le stazioni sulla base delle Unità che vengono intercettate, rispettivamente le 3 Unità (A, B, C), quelle che filtrano 2 Unità (B e C) e quelle che filtrano solo l'Unità C delle argille azzurre:

- Unità A, B, C – stazioni Pz2015/1 (A e C) e Pz2015/2;
- Unità B e C – stazioni Pz2015/5, Pz2015/6, Pz2015/7, Pz2015/8, Pz2015/11, Pz2015/B3;
- Unità C – stazioni Pz2015/4, Pz2015/9, Pz2015/10, Pz2015/12, Pz2015/13, Pz2015/B, Pz2015/B2.

Occorre osservare che alcune stazioni hanno i filtri alla stessa profondità del passaggio di Unità, pertanto in tabella sono state indicate tra parentesi le Unità potenzialmente filtrate.

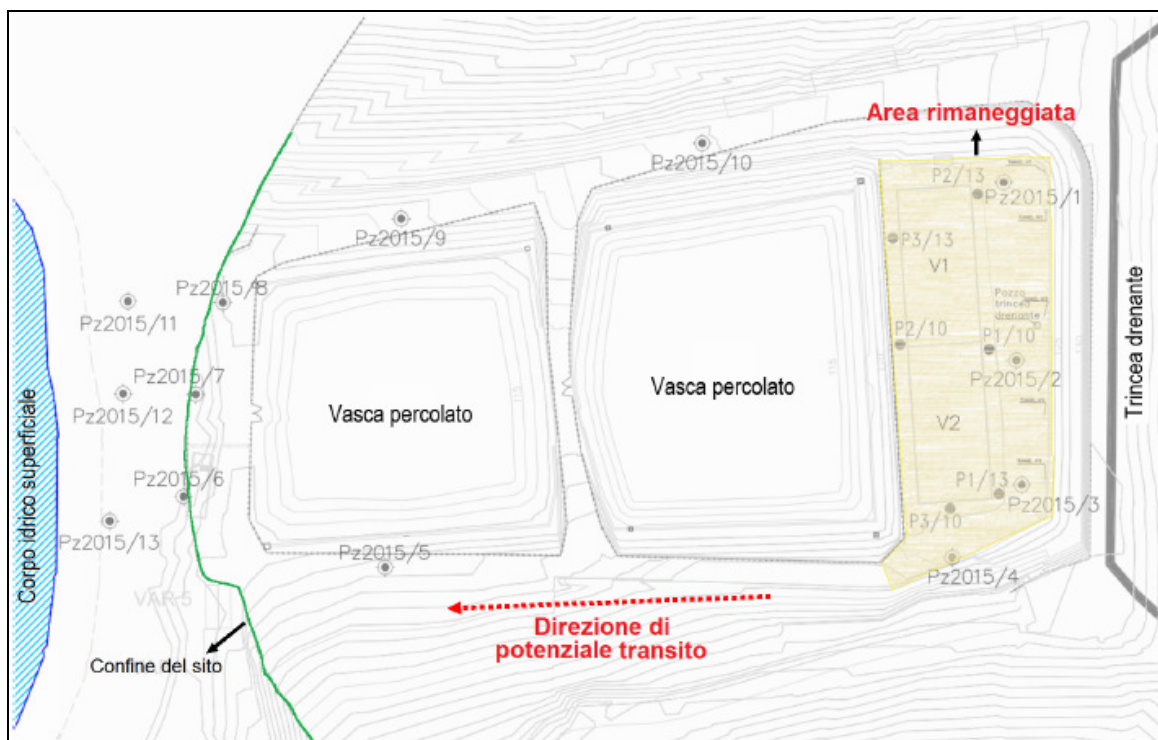


Figura 3.1: Ubicazione punti di monitoraggio discarica Tre Monti

Tabella 3.2: Caratteristiche costruttive dei piezometri di monitoraggio e relative Unità intercettate.

Stazione	Profondità (m da p.c.)	Profondità filtri (inizio – fine filtri da p.c.)	Profondità Unità A (Rimaneggiata)	Profondità Unità B (Substrato naturale allentato/alterato)	Unità filtranti (A, B, C)
Pz2015/1	8	2 - 8	<b>2.90</b>		A, C
Pz2015/2	16	3 - 16	<b>8.75</b>	<b>12.00</b>	A, B, C
Pz2015/3	9	3 - 9	1.70	<b>4.60</b>	B, C
Pz2015/4	10	3 - 10	2.00	3.00	(B), C
Pz2015/5	9	3 - 9	0.50	<b>3.20</b>	B, C
Pz2015/6	11.5	2.5 - 11.5	2.00	<b>5.90</b>	(A), B, C
Pz2015/7	15	3 - 15	2.80	<b>10.00</b>	(A), B, C
Pz2015/8	15	3 - 15	1.30	<b>9.50</b>	B, C
Pz2015/9	9	3 - 9	0.40		C
Pz2015/10	8	2 - 8	1.00	2.00	C
Pz2015/11	8	2 - 8	1.50	<b>5.50</b>	(A), B, C
Pz2015/12	8	2 - 8	1.00	3.20	C
Pz2015/13	8	2 - 8		3.10	C
Pz2015/B	8.5	2.5 - 8.5		0.70	C
Pz2015/B2	7	1 - 7		0.70	C
Pz2015/B3	11	2 - 11	2.00	<b>6.50</b>	B, C

Legenda: in **grassetto** le profondità delle Unità A e B comprese nel tratto filtrante dei piezometri.

Il protocollo dei parametri analitici previsto per le analisi di laboratorio è stato costruito per rispondere alla necessità di verificare la presenza o meno di uno stato di contaminazione delle acque sotterranee tramite la verifica delle concentrazioni soglia di contaminazione (CSC). I parametri da analizzare, oltre a quelli definiti fondamentali dal D. Lgs. 36/03, sono stati individuati tenendo conto della tipologia di impatto da indagare e, trattandosi in questo caso di una possibile contaminazione da percolato, si è tenuto conto delle caratteristiche chimico fisiche dello stesso sulla base dei monitoraggi eseguiti negli anni di gestione della discarica nell'ambito del Piano di Monitoraggio e Controllo dell'AIA (Arpae Sezione di Bologna, 2016a).

Oltre ai parametri chimici relativi ai contaminanti, sono stati analizzati presso il Laboratorio Integrato della Sezione provinciale Arpae di Bologna, anche cationi e anioni principali per caratterizzare la facies idrochimica delle acque. Sono stati inoltre misurati costantemente i livelli della falda tramite freatimetro e misurati in campo, tramite strumentazione portatile, i parametri chimico-fisici quali pH, conducibilità, ossigeno disciolto e potenziale redox.

Tenendo conto della particolare composizione chimica della matrice solida, come riportata nella documentazione di Arpae Sezione di Bologna (2016b) e del contesto idrogeologico, dove le acque sotterranee, in particolare nelle zone non rimaneggiate, sono effimere e generalmente derivanti da infiltrazione meteorica, si è ritenuto importante analizzare gli isotopi di ossigeno e deuterio su tutte le stazioni da parte del Laboratorio Tematico della Sezione provinciale Arpae di Piacenza, mentre su alcune stazioni individuate come significative, sono stati determinati il trizio e gli isotopi del boro da parte del Laboratorio dell'Istituto di Geoscienze e Georisorse di Pisa (CNR).

Il monitoraggio delle acque sotterranee nei piezometri individuati è stato inoltre integrato con i seguenti monitoraggi:

- acque prelevate dai 6 pozzi spia all'interno dell'area rimaneggiata (P1/10, P2/10, P3/10, P1/13, P2/13 e P3/13);
- acque di drenaggio della trincea a monte delle vasche di stoccaggio del percolato;
- acque superficiali: 3 punti sul corpo idrico superficiale, uno a monte e due a valle del complesso di discarica.
- percolato prelevato dalle vasche di stoccaggio.

Il set di parametri chimici analizzato per le acque prelevate dai 6 pozzi spia, per le acque di drenaggio della trincea e per il percolato è lo stesso delle acque sotterranee.

Per le acque superficiali, invece, è stata fatta una scelta dei parametri ritenuti maggiormente rappresentativi per verificare lo stato qualitativo del corso d'acqua alla luce delle possibili variazioni quantitative tra i punti di campionamento a monte e a valle della discarica. Nello specifico i risultati analitici del monitoraggio del Rio Rondinalla sono presentati e commentati nel documento di Arpae Sezione di Bologna (2016c).

### 3.4. Esecuzione delle campagne di monitoraggio

Le campagne di monitoraggio e campionamento svolte nell'anno 2016 in periodi stagionali differenti sono state effettuate nei mesi di febbraio, marzo, agosto e novembre.

I risultati analitici delle prime 3 campagne sono stati utilizzati per le diverse elaborazioni di seguito presentate, mentre quella di novembre è stata utilizzata per verificare l'evoluzione delle concentrazioni e fa già parte del monitoraggio previsto dal progetto di bonifica tuttora in corso. Le analisi isotopiche di ossigeno e deuterio sono state sempre effettuate, mentre trizio e isotopi del boro sono state effettuate nel mese di marzo 2016. Il campionamento delle acque dei piezometri non sempre è stato possibile per mancanza di acqua nel piezometro. I piezometri di bianco (Pz2015/B, Pz2015/B2, Pz2015/B3) non sono mai risultati campionabili in quanto sono sempre risultati secchi. Le acque della trincea di drenaggio e dei pozzi spia non sono state inserite nel programma di campionamento della campagna di agosto 2016, ritenendo significativo proseguire con il solo monitoraggio delle acque sotterranee dei piezometri. Anche il Rio Rondinella non è stato campionato in agosto 2016 in quanto privo di acqua.

In tabella 3.3 si riporta lo schema riassuntivo dei punti della rete di monitoraggio dei piezometri e pozzi spia campionati nelle diverse campagne.

I risultati analitici dei diversi contaminanti riscontrati nelle campagne di monitoraggio sono riportati con i relativi superamenti delle CSC nei due report di Arpae Sezione di Bologna (2016d; 2017) ai quali si rimanda per approfondimenti.

Tabella 3.3: Campionamenti effettuati nei piezometri, pozzi spia e trincea di drenaggio

Stazione	Data di campionamento			
	15/02/2016	14/03/2016	03/08/2016	08/11/2016
Pz2015/1	X	X	X	X
Pz2015/2	X	X	X	
Pz2015/3	X	X	n.c.	n.c.
Pz2015/4	X	X	n.c.	X
Pz2015/5	X	X	X	X
Pz2015/6	X	X	X	X
Pz2015/7	X	X	X	X
Pz2015/8	X	X	X	X
Pz2015/9	X	X	n.c.	n.c.
Pz2015/10	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
Pz2015/11	X	X	X	X
Pz2015/12	X	X	X	X
Pz2015/13	X	X	n.c.	n.c.
P1/10	X	X		
P2/10	X	X		
P3/10	X	X		
P1/13	X	X		
P2/13	n.c.	n.c.		
P3/13	X	X		
Trincea di drenaggio	X	X	n.c.	

Legenda: X - campionamento eseguito; n.c. - campionamento non eseguito per assenza di acqua



### 3.5. Misure di livello della falda e parametri chimico-fisici misurati in campo

Nelle Tabelle 3.4 e 3.5 si riportano le misure di livello della falda espresse rispettivamente come soggiacenza (profondità rispetto il piano campagna) e come piezometria (quota rispetto il livello medio del mare) nel periodo da febbraio ad agosto 2016.

Sulla base della profondità di inizio dei filtri nelle diverse stazioni, è possibile evidenziare (celle in grigio) le misure di livello che sono più alte rispetto l'inizio dei filtri stessi, situazioni che evidenziano una falda in pressione di modesta entità. Ciò risulta sempre evidente nelle stazioni Pz2015/1, Pz2015/2, Pz2015/6, risulta variabile a seconda dei periodi nelle stazioni Pz2015/4, Pz2015/5 e Pz2015/11, mentre non si verifica mai nel resto delle stazioni.

Sulla base delle Unità intercettate dai filtri delle rispettive stazioni, si osserva quindi una condizione idrogeologica freatica della falda nelle stazioni che filtrano solo le argille azzurre, mentre le stazioni che filtrano in diverse proporzioni anche le Unità A e B presentano in diversi casi livelli più alti rispetto all'equilibrio freatico indicando in questi ultimi un ruolo importante dell'acqua contenuta nelle due Unità.

Osservando infine l'entità dei valori di livello emerge che le stazioni dove si registrano le variazioni stagionali più rilevanti sono quelle che filtrano sia la sola Unità C, risultando anche senza acqua nella misura di agosto, sia quelle che hanno dimostrato di avere situazioni non persistenti di pressione della falda (confronto con profondità inizio filtri) filtrando le Unità B e C. Risultano invece avere variazioni di livello stagionale molto limitate le stazioni che intercettano le 3 Unità, in particolare l'Unità A.

A questo proposito occorre tenere presente la presenza a monte del Pz2015/5 di un dosso naturale in grado di confinare entro certi limiti le acque all'interno dell'area rimaneggiata intorno le vasche V1 e V2.

A fine di caratterizzare meglio il regime pluviometrico della zona, si riporta in Figura 3.2 la precipitazione cumulata dell'anno 2016, dove risulta evidente che la misura del 15/02/2016 è stata preceduta da un periodo relativamente povero di precipitazioni, la misura di marzo è stata preceduta da circa un mese di precipitazioni rappresentando bene la stagione con abbondanti precipitazioni, mentre la misura di agosto è tipica della stagione secca.

Tabella 3.4: Misure di livello della falda nei piezometri espressa come soggiacenza

Stazione	Quota PC (m s.l.m.)	Profondità inizio filtri (m)	Soggiacenza (m) 15/02/2016	Soggiacenza (m) 14/03/2016	Soggiacenza (m) 19/04/2016	Soggiacenza (m) 03/08/2016
Pz2015/1	120.08	2	0.95	0.93	0.89	1.09
Pz2015/2	122.66	3	2.23	2.12	2.42	2.58
Pz2015/3	122.86	3	6.78	6.7	3.95	8.11
Pz2015/4	122.91	3	2.75	3.44	2.93	-
Pz2015/5	118.55	3	1.81	2.67	0.73	5.76
Pz2015/6	114.01	2.5	1.68	1.59	1.81	2.18
Pz2015/7	113.14	3	3.15	3.41	4.15	4.83
Pz2015/8	117.32	3	4.3	4.02	3.94	4.32
Pz2015/9	120.49	3	6.12	6.31	5.05	-
Pz2015/10	125.67	2	-	-	7.7	-
Pz2015/11	109.38	2	1.61	2.04	1.85	5.65
Pz2015/12	110.07	2	2.15	2.15	2.47	3.41
Pz2015/13	110.93	2	5.18	2.51	2.9	-

Legenda: evidenziati in grigio i livelli di falda più elevati rispetto la profondità di inizio dei filtri.

Tabella 3.5: Misure di livello della falda nei piezometri espressa come piezometria

Stazione	Quota PC (m s.l.m.)	Profondità inizio filtri (m)	Piezometria (m) 15/02/2016	Piezometria (m) 14/03/2016	Piezometria (m) 19/04/2016	Piezometria (m) 03/08/2016
Pz2015/1	120.08	2	119.13	119.15	119.19	118.99
Pz2015/2	122.66	3	120.43	120.54	120.24	120.08
Pz2015/3	122.86	3	116.08	116.16	118.91	114.75
Pz2015/4	122.91	3	120.16	119.47	119.98	-
Pz2015/5	118.55	3	116.74	115.88	117.82	112.79
Pz2015/6	114.01	2.5	112.33	112.42	112.20	111.83
Pz2015/7	113.14	3	109.99	109.73	108.99	108.31
Pz2015/8	117.32	3	113.02	113.30	113.38	113.00
Pz2015/9	120.49	3	114.37	114.18	115.44	-
Pz2015/10	125.67	2	-	-	117.97	-
Pz2015/11	109.38	2	107.77	107.34	107.53	103.73
Pz2015/12	110.07	2	107.92	107.92	107.60	106.66
Pz2015/13	110.93	2	105.75	108.42	108.03	-

Legenda: evidenziati in grigio i livelli di falda più elevati rispetto la profondità di inizio dei filtri.

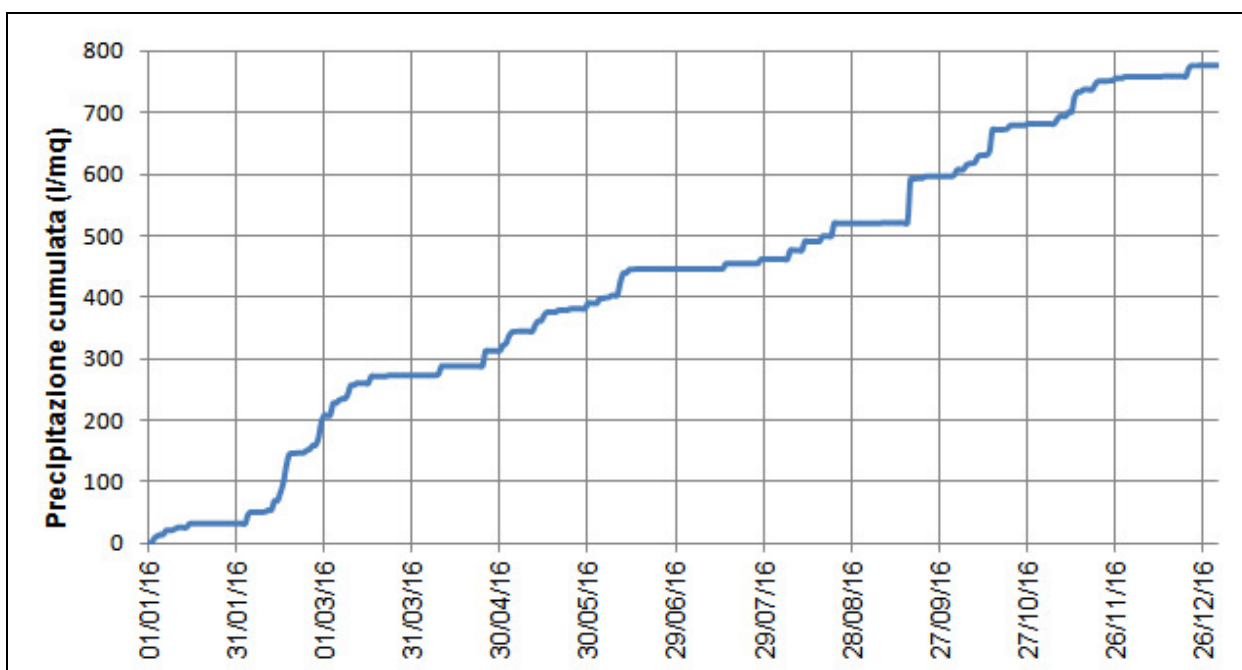


Figura 3.2: Precipitazione cumulata - anno 2016 - presso la stazione di misura di Imola (Arpae Emilia-Romagna).

In concomitanza al campionamento delle acque sotterranee, in ciascuna stazione è stata determinata la temperatura, il potenziale redox e il contenuto di ossigeno disciolto (Tabella 3.6). Nella campagna di agosto sono state registrate temperature più elevate rispetto a quelle di marzo, in particolare in corrispondenza dei piezometri (Pz2015/1 e Pz2015/2) all'interno dell'area rimaneggiata. Tutti gli altri valori registrati, compresi quelli in corrispondenza dei piezometri esterni, sono paragonabili a quelli di un'acqua di falda. Ciò conferma che le acque sotterranee contenute nell'area rimaneggiata sono di infiltrazione di acque superficiali che nel periodo estivo assumono valori di temperatura superiori ai 20 °C.

I dati del potenziale redox evidenziano in agosto valori negativi per tutti i punti con i minimi nei piezometri ricadenti nell'area rimaneggiata, che lascia presupporre la presenza di sostanze riducenti; nella campagna di marzo è stato registrato un valore negativo soltanto nella stazione Pz2015/12.

L'ossigeno disciolto presenta invece valori molto simili nella campagna di marzo in tutte le stazioni, mentre in agosto si osserva una maggiore variabilità con valori medio alti anche nelle stazioni Pz2015/11 e Pz2015/12.

Tabella 3.6: Parametri chimico-fisici misurati in campo durante i campionamenti di febbraio, marzo e agosto 2016

Stazione	Temperatura (°C)			Potenziale Redox (mV)			Ossigeno disciolto (mg/l)		
	15/02/16	14/03/16	03/08/16	15/02/16	14/03/16	03/08/16	15/02/16	14/03/16	03/08/16
P1/10	14.2	-	-	-87	-	-	4.37	-	-
P1/13	14.1	-	-	61	-	-	7.83	-	-
P2/10	13	-	-	6	-	-	6.33	-	-
P3/10	9.8	-	-	35	-	-	8.10	-	-
P3/13	14.2	-	-	-37	-	-	4.61	-	-
Trincea	14.8	-	-	-34	-	-	2.84	-	-
Pz2015/1	12.8	12.2	21.4	85	124	-117	3.97	6.00	3.23
Pz2015/2	14	14.2	22	-74	23	-141	3.30	4.94	7.71
Pz2015/3	13.3	13.9	-	214	281	-	5.80	6.42	-
Pz2015/4	12.4	13.1	-	205	266	-	3.23	6.03	-
Pz2015/5	11.5	12.9	16.3	145	187	-150	5.00	6.72	7.91
Pz2015/6	10.8	11.2	16.4	103	142	-2.4	4.23	6.00	7.07
Pz2015/7	12.1	12.8	15.4	124	175	-6.7	5.15	5.17	6.99
Pz2015/8	12.9	13.9	16.2	25	192	-24.2	3.27	4.84	7.1
Pz2015/9	14.2	14.8	-	157	162	-	3.21	4.52	-
Pz2015/11	9.3	10.5	16.3	122	75	-35	3.10	6.68	7.15
Pz2015/12	9.9	10.7	18	67	-2	-40	7.42	6.98	6.74
Pz2015/13	12.3	11.6	-	128	82	-	6.59	6.71	-

### 3.6. Sintesi del chimismo delle acque sotterranee e superamenti delle CSC

Dall'esame dei dati riportati nei documenti Arpae Sezione di Bologna (2016d e 2017), con riferimento ai monitoraggi effettuati nei mesi di febbraio, marzo e agosto 2016, si evidenzia che le stazioni interne all'area rimaneggiata, in prossimità delle vasche di stoccaggio V1 e V2, presentano un profilo analitico caratterizzato da alti valori dei parametri caratteristici di inquinamento organico, riconducibile quindi alle perdite di percolato, in particolare i parametri sono: conducibilità elettrica, COD, Azoto ammoniacale, e valori medi superiori alle CSC per nitriti e solfati. Il pH si attesta su valori più marcatamente alcalini rispetto ai valori medi rilevati nel percolato e ciò è determinato dalla presenza di terre stabilizzate a calce che costituiscono il piede dell'argine di valle della discarica.

In termini di superamenti delle Concentrazioni Soglia di Contaminazione (CSC) delle stazioni interne all'area rimaneggiata, si riscontra:

- Nichel nelle stazioni P1/10, P1/13, P2/10, P3/13 e Pz2015/2, Pz2015/3;
- Arsenico in tutte le stazioni ad eccezione del P3/10;
- Cromo esavalente in tutte le stazioni ad eccezione di P1/10, P1/13, Pz2015/1-2-3, per i quali invece la concentrazione è sempre risultata inferiore al limite di quantificazione;
- Boro per le stazioni P2/10, P3/10, Pz2015/1-3-4;
- Fenoli, nella forma di clorofenoli e di metil fenoli, in tutte le stazioni interne all'area rimaneggiata, ad eccezione di Pz2015/3; si segnala in proposito che nel corso della campagna di marzo è stato rilevato il superamento della CSC per il parametro pentaclorofenolo in riferimento ai pozzi P2/10, P3/10, P1/13.

Le stazioni ancora interne al sito, ma all'esterno dell'area rimaneggiata, presentano valori medi di pH meno alcalini rispetto ai pozzi interni all'area rimaneggiata, con valori caratteristici di acque sotterranee. I valori medi di conducibilità risultano invece dello stesso ordine di grandezza di quelli in zona rimaneggiata, mentre risultano mediamente inferiori le concentrazioni medie di COD ed azoto ammoniacale. Si osservano, inoltre, concentrazioni medie superiori alle CSC per i seguenti parametri:

- Boro, Solfati e Manganese, in tutte le stazioni;
- Nichel nella stazione Pz2015/7;
- Nitriti nelle stazioni Pz2015/5 e Pz2015/9;

Non si rileva presenza significativa di fenolo e clorofenoli per nessuna delle stazioni interne al sito ma esterne all'area rimaneggiata, solo nel Pz2015/5 e Pz2015/7 si riscontrano valori di poco superiori al limite di quantificazione ma ben lontani dalle relative CSC.

I piezometri esterni al sito di discarica e ubicati in prossimità del Rio Rondinella, presentano valori medi di pH, conducibilità, COD ed azoto ammoniacale comparabili con i piezometri esterni all'area rimaneggiata; si osservano concentrazioni medie superiori alle CSC per le seguenti sostanze:

- Boro, Solfati e Manganese;
- Nichel nel solo piezometro Pz2015/12.

In nessun piezometro esterno al sito di discarica è stata rilevata presenza di fenoli, né sotto forma di clorofenoli né di metilfenoli.

#### 4. Caratterizzazione del percolato e indicatori di contaminazione

La caratterizzazione chimica del percolato prodotto dalla discarica è importante anche per individuare i parametri chimici indicatori delle potenziali contaminazioni nelle matrici suolo, acque sotterranee e acque superficiali nell'intorno della discarica. La variabilità della composizione del percolato dipende da diversi fattori, in particolare connessi all'età della discarica, agli eventi meteorologici, alle caratteristiche del rifiuto conferito e dalle modalità di gestione (compattazione, grado di umidità del rifiuto) (Canziani e Cossu, 1989).

Il D. Lgs. 36/03 non prevede un elenco di parametri da analizzare sul percolato, in quanto variabili in funzione della composizione dei rifiuti depositati in discarica, rimandandone l'individuazione al provvedimento di autorizzazione AIA. Quest'ultimo prevede, nell'ambito del Piano di Monitoraggio e Controllo, un autocontrollo da parte del gestore ed un controllo da parte di ARPAE, sulla composizione chimica del percolato della discarica, con frequenza almeno annuale; tale indagine comprende i seguenti quattro gruppi fondamentali di inquinanti:

- composti organici disciolti: acidi grassi, alcoli e altre sostanze refrattarie come acidi fulvici e umici, quantificate come COD (richiesta di ossigeno chimico) o BOD<sub>5</sub> (richiesta di ossigeno biochimico);
- principali composti inorganici: solfati, cloruri, ammoniaca, nitriti, nitrati, ferro, manganese;
- principali metalli pesanti: piombo, cromo, zinco, cadmio, nichel, rame;
- idrocarburi aromatici (BTXS), clorurati alifatici, alifatici alogenati, idrocarburi policiclici aromatici (IPA), Policlorobifenili (PCB) e cloruro di vinile (CVM).

In Tabella 4.1 si riportano gli esiti analitici dei monitoraggi sul percolato condotti da ARPAE nei mesi di febbraio, marzo e agosto 2016. Si fa presente che nella tabella non sono stati riportati i valori dei parametri (BTXS, clorurati alifatici, alifatici alogenati, IPA, PCB, CVM) risultati inferiori al limite di quantificazione della metodica.

Il percolato risulta caratterizzato da valori di pH lievemente basici e di composizione chimica relativamente costante, in termini di rapporti tra i diversi elementi, evidenziando solo variazioni di concentrazione nel tempo attribuibili al diverso grado di diluizione che è funzione del regime pluviometrico e della relativa infiltrazione delle acque meteoriche nel corpo di discarica. Tutte le campagne analitiche hanno confermato l'assenza di cianuri, nitriti, cadmio, mercurio, cromo VI e selenio, mentre è stata sempre riscontrata la presenza di fenoli (in particolare i metil fenoli).

Il confronto delle concentrazioni dei diversi parametri con quelle di discariche simili presenti in provincia di Bologna (Arpae Sezione di Bologna, 2016e) e con i valori noti in bibliografia (Christensen et al., 2001) non si rilevano differenze significative. In merito alla concentrazione di fenoli si evidenzia che le concentrazioni sono in linea con l'età della discarica e il relativo stadio di biostabilizzazione (anaerobico metanogeno). I fenoli sono infatti presenti nel percolato di discariche di rifiuti solidi urbani, contenuti nei prodotti chimici industriali e sono generalmente utilizzati come disinfettanti nei prodotti commerciali, in cui sono contenuti in basse concentrazioni, si degradano e tendono a diminuire come concentrazione nel percolato con il passare del tempo.

Tabella 4.1: Caratterizzazione chimica del percolato della discarica Tre Monti

Parametro	Unità misura	Data di campionamento ARPAE		
		15/02/2016	14/03/2016	03/08/2016
pH	unità di pH	8.3	8.0	8.3
Conducibilità a 20 °C	µS/cm	22600	15270	18700
COD	mg/L (O <sub>2</sub> )	6130	4260	6500
BOD <sub>5</sub> (O <sub>2</sub> )	mg/L	1593	-	-
Azoto ammoniacale (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	mg/L	2900	1950	2110
Nitriti (NO <sub>2</sub> )	µg/L	<30	<30	<30
Azoto nitrico (N)	mg/L	<0.2	3.9	0.4
Cloruri (Cl <sup>-</sup> )	mg/L	2689	1500	3074
Solfati (SO <sub>4</sub> )	mg/L	119	329	659
Cianuri liberi (CN)	µg/L	<10	<10	<10
Arsenico (As)	µg/L	235	138	227
Rame (Cu)	µg/L	51	19	54
Piombo (Pb)	µg/L	33	11	14
Cadmio (Cd)	µg/L	<0.5	<0.5	<0.5
Manganese (Mn)	µg/L	335	443	303
Mercurio (Hg)	µg/L	<0.5	<0.5	<0.5
Nichel (Ni)	µg/L	476	252	434
Zinco (Zn)	µg/L	450	342	556
Cromo VI (Cr)	µg/L	<2	<2	<2
Cromo totale (Cr)	µg/L	3648	1670	2820
Stagno (Sn)	µg/L	2015	396	219
Selenio (Se)	µg/L	<5	<5	<5
Ferro (Fe)	µg/L	7336	8432	5225
Boro (B)	µg/L	10492	6011	16950
Molibdeno (Mo)	µg/L	2160	<5	8
Vanadio (V)	µg/L	251	129	238
Bario (Ba)	µg/L	1161	693	1102
Magnesio (Mg)	mg/L	-	92.3	120
Calcio (Ca)	mg/L	-	114	70.4
Sodio (Na)	mg/L	-	1648	2515
Potassio (K)	mg/L	-	836	1273
<b>Fenoli e Clorofenoli :</b>				
<i>2-Clorofenolo</i>	µg/L	2.1	6.0	1.3
<i>2,4-Diclorofenolo</i>	µg/L	1.4	4.0	1.1
<i>2,4,6-Triclorofenolo</i>	µg/L	0.2	1.5	0.6
<i>Pentaclorofenolo</i>	µg/L	<0.1	<0.1	0.2
<i>Fenolo</i>	µg/L	64	465	62
<i>2 metil fenolo</i>	µg/L	107	141	57
<i>3 metil fenolo</i>	µg/L	35	131	27
<i>4 metil fenolo</i>	µg/L	29	192	96

#### 4.1. Identificazione dei markers di contaminazione da percolato

La valutazione del potenziale impatto della perdita di percolato nei confronti delle acque sotterranee può essere in prima approssimazione effettuata confrontando le concentrazioni medie dei diversi parametri chimici contenuti nel percolato con quelle presenti nelle acque sotterranee prossime al sito di discarica in punti esterni alla stessa che possano essere considerati punti di

“bianco”. Ciò al fine di valutare le concentrazioni e la relativa variabilità nel tempo dei parametri in condizioni naturali e indisturbate.

Nel caso specifico sono stati individuati 3 punti di bianco (Pz2015/B, Pz2015/B2, Pz2015/B3), che però non sono mai stati campionati per assenza di acqua, a causa delle caratteristiche idrogeologiche dell'area che non permette l'esistenza di una falda.

La valutazione dei markers per le acque sotterranee, ovvero parametri in grado di rilevare tempestivamente situazioni di inquinamento nelle acque sotterranee riconducibili alla discarica, è stata condotta confrontando le concentrazioni medie dei diversi parametri riscontrati nel percolato, desunti dai campionamenti effettuati nel corso del 2016 (Vedi Tabella 4.1), con le concentrazioni medie dei parametri riscontrate nei 3 piezometri esterni all'area di discarica, posti in prossimità del Rio Rondinella (Pz2015/11, Pz2015/12, Pz2015/13) (Tabella 4.2), che risultano essere campionabili, anche se non tutti in tutti i periodi dell'anno. A tal proposito si precisa che della metodologia applicata per l'individuazione dei markers, descritta da Agostini et al. (2016), della concentrazione differenziale percolato/falda di almeno un ordine di grandezza (cautelativo rispetto ai due ordini di grandezza indicati dalla metodologia), ma non è stata verificata la non-correlazione tra i parametri per la ridotta significatività statistica determinata dalla limitata serie temporale di dati. Ciò risulta comunque ininfluente per determinare la rappresentatività dei markers in quanto la verifica statistica è solo orientata a ridurre il numero dei markers eliminando quelli ridondanti. Come suggerito dalla metodologia non sono stati considerati i parametri pH, COD e Conducibilità elettrica.

In Tabella 4.2 sono pertanto evidenziati i markers del percolato individuati come significativi per le acque sotterranee circostanti la zona di discarica, dove si evince che diversi parametri presentano concentrazioni medie nel percolato inferiori o confrontabili con quelle dei piezometri esterni, ad esempio cloruri, solfati, nitriti, manganese, mentre diversi altri parametri risultano differenziarsi chiaramente dal percolato e quindi possono essere considerati markers (traccianti) di contaminazione da percolato, come di seguito elencati:

- **Azoto** - in forma ammoniacale in elevate concentrazioni rappresenta un indizio di processi di degradazione di sostanza organica. Le forme di azoto ammoniacale, nitroso e nitrico rappresentano gli ultimi stadi della decomposizione delle sostanze azotate di provenienza animale e vegetale presenti nei rifiuti. La forma nitrosa rappresenta uno stadio intermedio tra le altre due;
- **Metalli e semimetalli:** Arsenico, Rame, Piombo, Nichel, Zinco, Cromo totale, Stagno, Ferro, Boro, Vanadio, Bario e Potassio, possono costituire utili traccianti della contaminazione da percolato;
- **Fenoli** - costituiscono un tracciante inequivocabile dell'inquinamento antropico in quanto la loro presenza non può essere in alcun modo legata alle caratteristiche naturali del suolo ma sicuramente ad attività antropiche.

Tabella 4.2: Caratterizzazione media del percolato e delle acque sotterranee nei piezometri esterni alla discarica (Pz2015/11, Pz2015/12, Pz2015/13)

Parametri	Unità misura	Media Percolato	Media Piezometri esterni
pH	unità di pH	8.2	7.4
Conducibilità a 20 °C	µS/cm	18857	9793
COD	mg/L	5630	81.75
Azoto ammoniacale (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	mg/L	2320	8.5
Nitriti (NO <sub>2</sub> )	µg/L	30	102.75
Azoto nitrico (N)	mg/L	1.5	0.4
Cloruri (Cl <sup>-</sup> )	mg/L	2421	2459
Solfati (SO <sub>4</sub> )	mg/L	369	1970,5
Cianuri liberi (CN)	µg/L	10	10
Arsenico (As)	µg/L	200	5.5
Rame (Cu)	µg/L	41.3	5.1
Piombo (Pb)	µg/L	19.3	5
Cadmio (Cd)	µg/L	0.5	0.5
Manganese (Mn)	µg/L	360.3	602.9
Mercurio (Hg)	µg/L	0.5	0.5
Nichel (Ni)	µg/L	387.3	20.4
Zinco (Zn)	µg/L	449.3	17.1
Cromo VI (Cr)	µg/L	2	2
Cromo totale (Cr)	µg/L	2712.7	5
Stagno (Sn)	µg/L	876.7	5
Selenio (Se)	µg/L	5	5
Ferro (Fe)	µg/L	6997.7	58.1
Boro (B)	µg/L	11151	2574
Molibdeno (Mo)	µg/L	6.5	10.6
Vanadio (V)	µg/L	183.5	5
Bario (Ba)	µg/L	897.5	100.4
Magnesio (Mg)	mg/L	106.2	327.2
Calcio (Ca)	mg/L	92.2	398
Sodio (Na)	mg/L	2081.5	1842.6
Potassio (K)	mg/L	1054.5	76.2
<b>Fenoli e clorofenoli</b>			
<i>2-Clorofenolo</i>	µg/L	3.13	0.10
<i>2,4-Diclorofenolo</i>	µg/L	2.17	0.10
<i>2,4,6-triclorofenolo</i>	µg/L	0.77	0.10
<i>Pentaclorofenolo</i>	µg/L	0.13	0.10
<i>Fenolo</i>	µg/L	197	0.10
<i>2-metil fenolo</i>	µg/L	101.67	-
<i>3-metil fenolo</i>	µg/L	64.33	-
<i>4-metil fenolo</i>	µg/L	105.67	-

Legenda: evidenziati in grigio i markers del percolato individuati per le acque sotterranee.



## 5. Facies idrochimica delle acque sotterranee e analisi statistica

### 5.1. Ricostruzione delle facies idrochimiche

Le caratteristiche chimico-fisiche delle acque sotterranee sono influenzate da diversi fattori: la composizione della roccia-serbatoio, alcuni fenomeni fisici legati all'interazione acqua-roccia, le condizioni idrodinamiche esistenti nell'acquifero, i tempi di residenza nel sottosuolo, le condizioni di temperatura e pressione, i fenomeni di mescolamento fra acque a differente chimismo. Lo studio della chimica delle acque sotterranee viene effettuato attraverso prospezioni idrogeologiche che consentono di ricostruire i circuiti, di caratterizzare il bacino di alimentazione, di individuare le aree di alimentazione e drenaggio preferenziali, di risalire alle temperature profonde e di correlare tra loro le varie acque (Celico, 2003).

È importante evidenziare come nessun parametro chimico-fisico (preso singolarmente) ha un significato idrogeologico univoco; anche acque circolanti in uno stesso acquifero possono avere caratteristiche fra loro molto diverse a causa di differenti condizioni idrodinamiche esistenti nel sottosuolo.

Nel caso delle formazioni argillose, ad esempio, che non danno luogo a falde acquifere caratterizzate da flusso significativo di acqua, data la loro generale scarsa permeabilità, l'acqua si rinviene soprattutto a livello dei pori o in corrispondenza di intercalazioni e livelli sabbiosi permeabili, contenuti talvolta in queste formazioni. L'acqua di tali intercalazioni è generalmente correlata al sistema idrologico dell'ambiente. L'acqua dei pori, o interstiziale, è più strettamente connessa agli equilibri geochimici che si stabiliscono a seguito delle intense interazioni tra l'acqua e i minerali delle formazioni argillose. E' per tale motivo che la caratterizzazione delle acque dei pori può derivare dalle originarie condizioni chimico-fisiche dell'ambiente di genesi con modifiche determinate dalla successiva storia evolutiva delle formazioni stesse.

Non è quindi possibile interpretare correttamente i dati idrochimici in assenza di un'approfondita conoscenza idrogeologica del territorio, che ne evidenzia le zone di ricarica, il deflusso delle acque sotterranee e le formazioni geologiche attraversate. Le prospezioni idrogeochimiche vengono eseguite utilizzando alcuni parametri fisico-chimici che, per motivi diversi, si prestano ad una interpretazione di carattere idrogeologico. A seconda del livello di approfondimento varia il numero e la tipologia dei parametri da determinare: un livello minimo di informazioni necessarie per una caratterizzazione idrogeochimica ottimale sono la determinazione di temperatura, pH, conducibilità elettrica ed i principali cationi ed anioni (Tabelle 5.1, 5.2, 5.3). La determinazione analitica dei cationi e anioni consente di determinare, sulla base della coppia catione-anione predominante, la "facies chimica" intesa come la famiglia geochimica di appartenenza dell'acqua sotterranea.

L'identificazione della facies di appartenenza del campione d'acqua permette di ricavare importanti informazioni relativamente ai meccanismi di circolazione sotterranea e sull'idrodinamica degli acquiferi. La maggior parte degli ioni è presente in acqua a seguito della dissoluzione di sali e di fenomeni di scambio ionico per adsorbimento da parte di minerali argillosi presenti nel terreno; per queste motivazioni, campioni di acqua di falda prelevati dallo stesso bacino idrogeologico sono caratterizzati, in genere, dalla stessa facies idrochimica.

La facies chimica identificativa viene attribuita sulla base dell'anione predominante che funge da sostantivo, cui si aggiunge un aggettivo che indica il tipo di catione dominante. Esistono 4 facies chimiche principali (Celico, 1986):

- bicarbonato-calcica;
- solfato-calcica;
- cloruro-alcalina;
- bicarbonato-alcalina.

Tabella 5.1: Esiti analitici dei parametri aggiuntivi sui campioni di acque sotterranee (periodo marzo e agosto 2016) dei piezometri interni alla discarica (Pz2015/1, Pz2015/2, Pz2015/3, Pz2015/4, Pz2015/5)

Parametro	U.M.	PZ2015/1		PZ2015/2		PZ2015/3	PZ2015/4	PZ2015/5	
		14/03/2016	03/08/2016	14/03/2016	03/08/2016	14/03/2016	14/03/2016	14/03/2016	03/08/2016
Molibdeno (Mo)	µg/L	81	81	304	295	64	97	18	12
Bario (Ba)	µg/L	77	70	40	30	114	47	36	34
Vanadio (V)	µg/L	69	91	53	54	21	265	<5	<5
Calcio (Ca)	mg/L	366	144	129	72.3	869	34.1	173	40.9
Magnesio (Mg)	mg/L	77.6	22.8	0.8	1.3	45.1	5.1	10.9	63
Sodio (Na)	mg/L	379	1973	1629	1577	1988	569	757	1516
Potassio (K)	mg/L	230	121	5.3	36.6	71.1	39.8	51.9	53.8
Alcalinità (Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	mg/L	182	162	1041	1404	439	207	992	904

Tabella 5.2: Esiti analitici dei parametri aggiuntivi sui campioni di acque sotterranee (periodo marzo e agosto 2016) dei piezometri interni alla discarica (Pz2015/6, Pz2015/7, Pz2015/8, Pz2015/9)

Parametro	U.M.	PZ2015/6		PZ2015/7		PZ2015/8		PZ2015/9
		14/03/2016	03/08/2016	14/03/2016	03/08/2016	14/03/2016	03/08/2016	14/03/2016
Molibdeno (Mo)	µg/L	12	12	21	5	7	<5	93
Bario (Ba)	µg/L	21	42	49	118	57	73	47
Vanadio (V)	µg/L	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Calcio (Ca)	mg/L	161	263	138	424	312	233	63.4
Magnesio (Mg)	mg/L	66.4	160	44.9	363	139	275	27.8
Sodio (Na)	mg/L	253	419	258	1011	647	1163	1896
Potassio (K)	mg/L	12.9	17.6	38.9	115	48.3	50.4	60.3
Alcalinità (Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	mg/L	513	1045	573	1393	947	1459	426

Tabella 5.3: Esiti analitici dei parametri aggiuntivi sui campioni di acque sotterranee (periodo marzo e agosto 2016) dei piezometri esterni alla discarica (Pz2015/11, Pz2015/12, Pz2015/13)

Parametro	U.M.	PZ2015/11		PZ2015/12		PZ2015/13
		14/03/2016	03/08/2016	14/03/2016	03/08/2016	14/03/2016
Molibdeno (Mo)	µg/L	17	18	<5	<5	8
Bario (Ba)	µg/L	62	316	39	20	65
Vanadio (V)	µg/L	<5	<5	<5	<5	<5
Calcio (Ca)	mg/L	55.2	205	550	619	561
Magnesio (Mg)	mg/L	50.9	214	503	648	220
Sodio (Na)	mg/L	468	4412	1505	1539	1289
Potassio (K)	mg/L	27.7	120	82.1	81	70.4
Alcalinità (Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	mg/L	1123	1220	1185	1104	2042

### 5.1.1. Caratterizzazione geochimica delle acque sotterranee e del percolato

Utilizzando gli esiti analitici relativi al contenuto di cationi e anioni relativi a tutti i punti di acqua analizzati nelle due campagne di marzo e agosto, con il software GW\_chart (USGS, versione 1.29), sono stati costruiti i diagrammi di Piper di seguito riportati nelle Figure 5.1 e 5.2.

Nella campagna di marzo 2016 si osserva quanto segue:

- per i piezometri e pozzi spia una prevalenza di cloruri e solfati sui carbonati, mentre per i cationi, vi è una prevalenza di sodio rispetto agli altri;
- la maggior parte dei punti di acqua analizzati si collocano all'interno della facies cloruro-alcalina, compresi pozzi spia e acque di trincea;
- il percolato, invece, ha una facies bicarbonato-alcalina con una evidente presenza di bicarbonati ed una concentrazione di cloruri più alta rispetto ai solfati.

Nella campagna di agosto 2016, dove sono stati analizzati i soli piezometri e percolato, si osserva quanto segue:

- la maggior parte dei punti analizzati si collocano all'interno della facies cloruro-alcalina;

- viene confermata per il percolato la facies bicarbonato-alkalina con concentrazione di bicarbonati analogamente a quanto riscontrato nella precedente campagna.

In generale, benché non si assista ad un vero e proprio cambio di facies idrochimica per i diversi punti d'acqua, tra la prima e la seconda campagna, alcuni di questi mostrano una variazione, probabilmente legata alla stagionalità che comporta una maggiore diluizione nella campagna primaverile. Tra tutte le variazioni, quella che si ritiene più significativa riguarda il piezometro Pz2015/1 interno all'area rimaneggiata, che passa dalla facies solfato-calcica alla cloruro-alkalina, per riduzione degli ioni Ca e Mg e aumento significativo di Na. Si osserva che anche il Pz2015/11, pur mantenendosi nella stessa facies cloruro-alkalina, presenta una notevole variabilità delle concentrazioni di cloruri e sodio per effetto di diluizione a seguito di infiltrazione di acque superficiali/meteoriche, mentre per il Pz2015/1, che si trova nell'area rimaneggiata, vi è stato il solo incremento del Na e non dei cloruri, probabilmente determinato dal contributo dei trafiletti di percolato.

Per quest'ultimo, si può osservare che in entrambe le campagne ricade in una facies bicarbonato-alkalina in posizione molto distante da tutti gli altri punti di acqua, che peraltro sono prevalentemente caratterizzati dalla facies cloruro-alkalina.

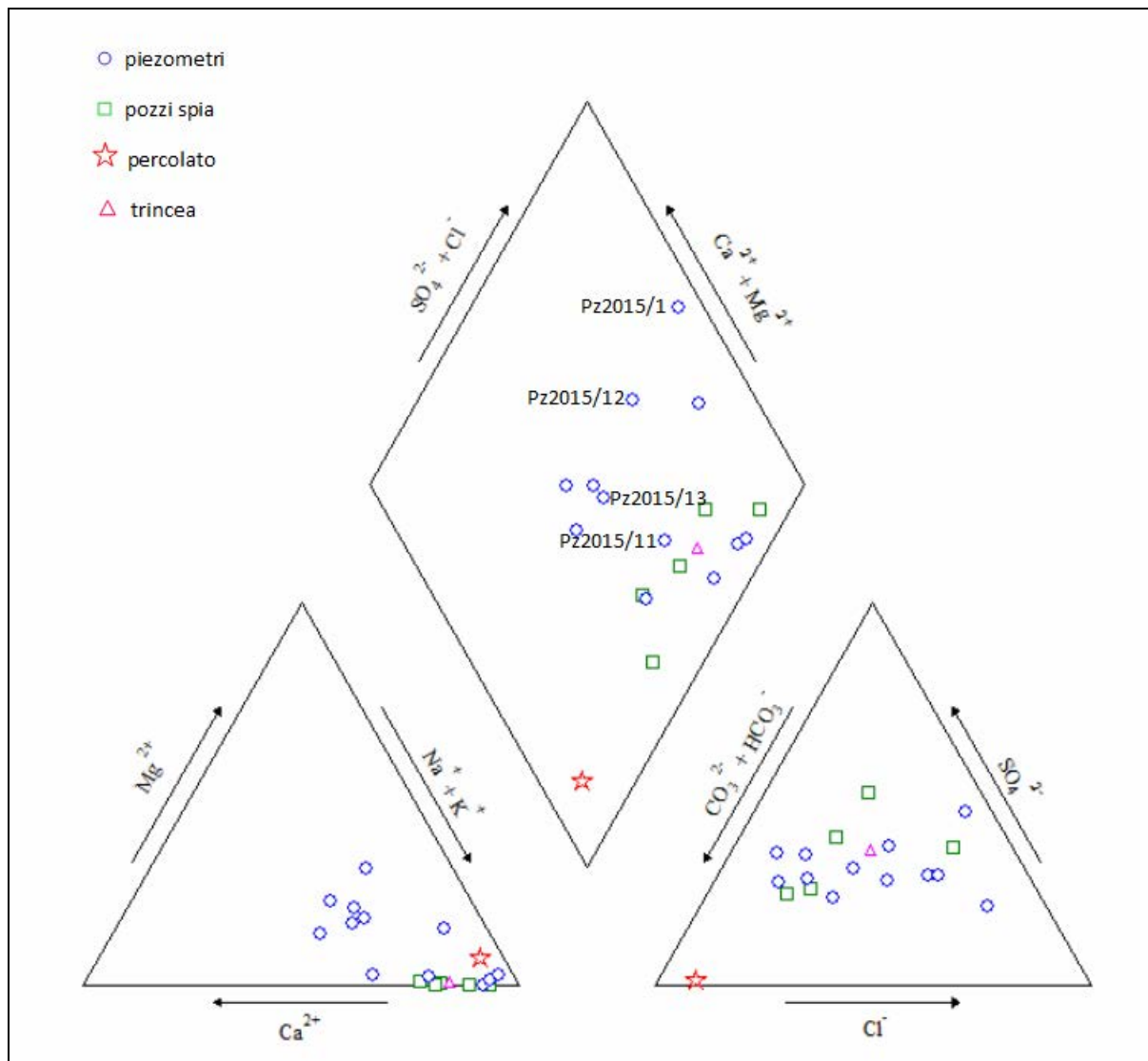


Figura 5.1: Diagramma di Piper relativo alla campagna di marzo 2016.

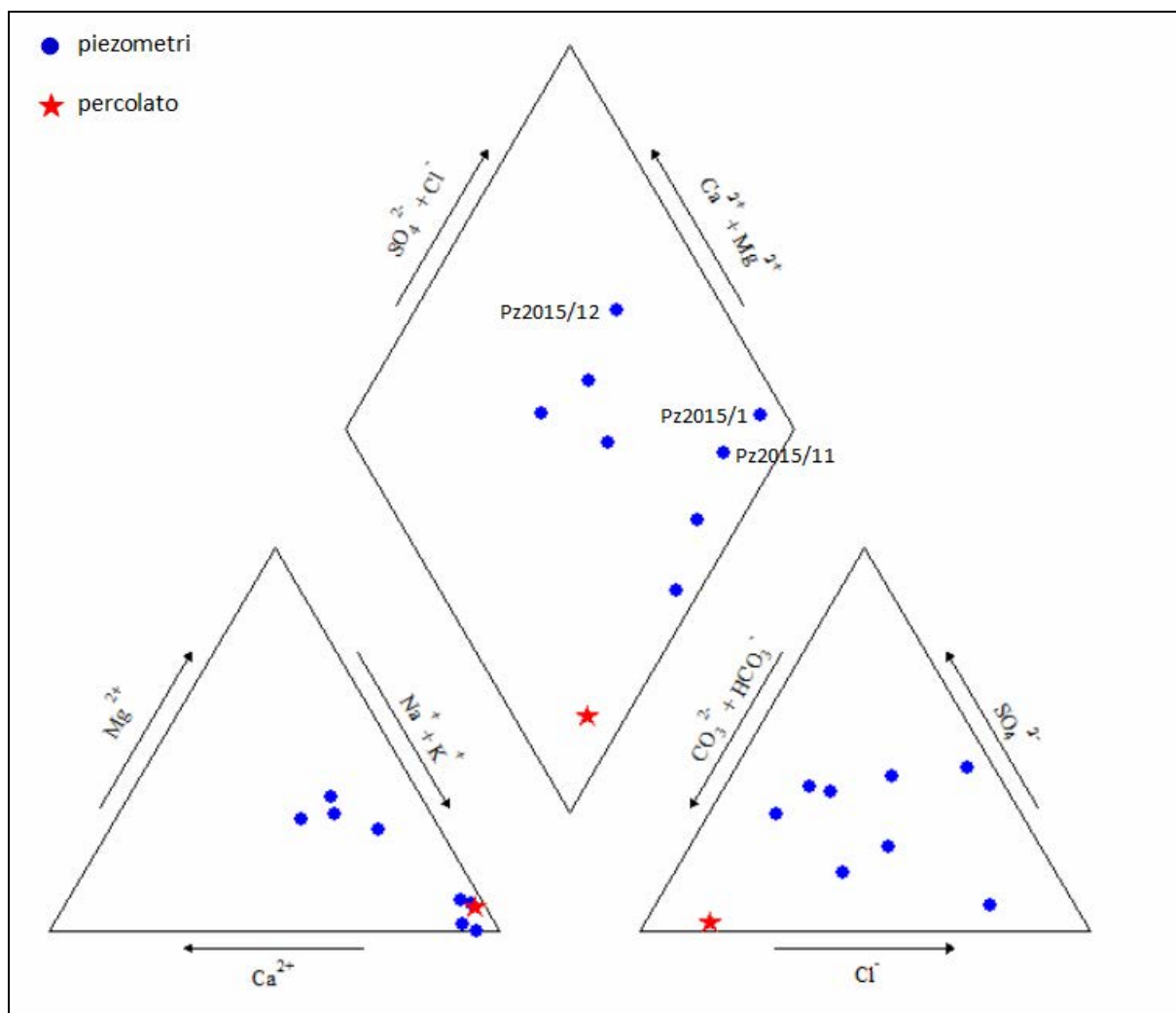


Figura 5.2: Diagramma di Piper relativo alla campagna di agosto 2016.

## 5.2. Individuazione delle componenti naturali e antropiche con analisi statistica fattoriale

Tra le analisi statistiche multivariate vi è l'analisi statistica fattoriale, che permette di analizzare i dati riducendo un sistema complesso di relazioni multiple fra campioni (o variabili) ad un sistema semplificato, individuando le componenti principali (Davis J. C., 1986).

### 5.2.1. Metodologia statistica applicata – Analisi fattoriale

Una matrice di dati  $N \times n$  ( $N$ =numero di campioni,  $n$ =numero di variabili associate ad ogni campione), può essere considerata come un insieme di  $N$  vettori in uno spazio ortogonale  $n$ -dimensionale. L'analisi fattoriale, nel caso descritto, consiste nella formazione di un nuovo spazio ortogonale  $m$ -dimensionale, con  $m < n$ , che può essere usato come riferimento per i campioni-vettori, con minima perdita di informazione totale.

Il metodo impiega inoltre alcune procedure (Varimax, Davis J. C., 1986) per ruotare questo nuovo sistema di riferimento, in modo da ottimizzare la posizione nello spazio rispetto ai campioni-vettori. Con questo metodo si possono confrontare fra loro sia i campioni (Q-FA) che le variabili (R-FA).

I dati chimici sono stati analizzati statisticamente tramite Q-FA, eseguendo in sequenza le seguenti operazioni:

- standardizzazione dei dati tra il minimo e il massimo valore di ogni variabile;

- costruzione della matrice dei coefficienti ( $\cos \Theta$ ) tra tutte le possibili coppie di campioni; i coefficienti sono stati calcolati secondo la seguente formula:

$$\cos \Theta_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^n x_{ik} x_{jk}}{\sqrt{\sum_{k=1}^n x_{ik}^2 \sum_{k=1}^n x_{jk}^2}}$$

dove:  $i=1, \dots, N$ ;  $j=1, \dots, N$

$i$  e  $j$  sono i campioni considerati

$x_{ik}$  è la  $k$ -esima variabile misurata sul campione  $i$

$x_{jk}$  è la  $k$ -esima variabile misurata sul campione  $j$

$n$  è il numero delle variabili

- determinazione dell'entità e della posizione nello spazio dei fattori, attraverso il metodo delle "componenti principali", che permette il calcolo degli autovettori della matrice varianza-covarianza. In questo modo vengono determinati gli assi di riferimento e i corrispondenti autovalori, che determinano la varianza dei dati lungo gli assi stessi. I fattori vengono definiti dalla normalizzazione, secondo la radice quadrata, degli autovettori;
- scelta del numero dei fattori da prendere in considerazione per la rotazione; in questo caso sono stati considerati tutti i fattori che avevano il corrispondente autovalore maggiore di 1;
- rotazione del sistema di riferimento ortogonale, costituito dal numero dei fattori considerati, utilizzando il metodo iterativo Varimax, fino a massimizzare la varianza spiegata da ogni fattore.

Il risultato dell'analisi statistica consiste quindi nell'individuazione delle variabili che descrivono ciascun fattore e la relativa varianza spiegata. Ogni campione, proiettato sui singoli fattori, è statisticamente rappresentato dal fattore sul quale ottiene la più alta varianza spiegata. Quando la varianza spiegata è pari a 1, ovvero il 100%, significa che il campione appartiene al fattore stesso e prende il nome di "end member reale" a differenza di tutti gli altri campioni che sono end-member relativi. Ciò è utile per tradurre nella realtà ciò che nei fattori è espresso soltanto attraverso rapporti reciproci tra le variabili.

### 5.2.2. Risultati dell'analisi statistica applicata

L'analisi statistica fattoriale, così sinteticamente descritta, è stata applicata considerando 28 campionamenti disponibili di acque sotterranee tra quelli effettuati nei punti di monitoraggio e controllo di marzo e agosto, e per ciascun campione sono stati selezionati 28 parametri chimici significativi (Tabella 5.4). Tra questi ultimi sono stati inseriti i parametri chimico-fisici, i cationi e gli anioni principali, diversi metalli, altre sostanze inorganiche e contaminanti specifici contenuti in particolare nel percolato e nelle acque prelevate dalla trincea.

Il monitoraggio effettuato in agosto è stato condotto prevalentemente sui piezometri esterni all'area rimaneggiata, e non è stato possibile campionare tutti i punti di monitoraggio, come avvenuto in marzo, in quanto diversi piezometri non avevano acqua considerando la stagione secca.

L'analisi statistica è risultata significativa con la rotazione di 5 fattori che complessivamente spiegano l'87.3% della varianza totale del sistema. In Figura 5.3 è riportata la composizione dei 5 fattori in termini di variabili considerate e la relativa varianza spiegata da ciascuno di essi. Per ciascun fattore sono inoltre indicati i relativi campioni spiegati dall'analisi e ordinati in modo decrescente secondo la varianza spiegata, considerando quindi il primo campione di ciascun fattore come end member relativo del fattore stesso. I punti di monitoraggio sottolineati indicano stazioni non esclusive del fattore e pertanto si trovano con un valore minore, ma ancora

significativo, di varianza spiegata anche in altro fattore, dove in quest'ultimo fattore la stazione viene indicata tra parentesi. Ciò è importante per evidenziare le situazioni nelle quali alcuni campioni risultano statisticamente spiegati da più di un fattore.

Tabella 5.4: campioni e parametri utilizzati per l'analisi statistica fattoriale

Campionamenti		Parametro	Unità di misura
15 Marzo 2016	8 Agosto 2016		
Percolato	Percolato	pH	unità di pH
Trincea		Conducibilità	µS/cm
P1/10		COD	mg/L (O <sub>2</sub> )
P1/13		Cloruri	mg/L
P2/10		Solfati	mg/L
P3/10		Alcalinità	mg/L
P3/13		Calcio	mg/L
Pz2015/01	Pz2015/01	Magnesio	mg/L
Pz2015/02	Pz2015/02	Sodio	mg/L
Pz2015/03		Potassio	mg/L
Pz2015/04		Boro	µg/L
Pz2015/05	Pz2015/05	Azoto amm.	mg/L
Pz2015/06	Pz2015/06	Nitriti	µg/L
Pz2015/07	Pz2015/07	Azoto nitrico	mg/L
Pz2015/08	Pz2015/08	Ferro	µg/L
Pz2015/09		Manganese	µg/L
Pz2015/11	Pz2015/11	Arsenico	µg/L
Pz2015/12	Pz2015/12	Rame	µg/L
Pz2015/13		Nichel	µg/L
		Zinco	µg/L
		Cromo	µg/L
		Stagno	µg/L
		Selenio	µg/L
		Bario	µg/L
		Vanadio	µg/L
		Molibdeno	µg/L
		2-Clorofenolo	µg/l
		2,4-Diclorofenolo	µg/l

Analizzando la composizione dei singoli fattori è possibile evidenziare quanto segue:

- **Fattore 1:** spiega il 17.4% della varianza totale del sistema, ed è caratterizzato da concentrazioni elevate di Manganese associato a solfati, Calcio e Magnesio e bassissime concentrazioni di cloruri e Sodio. Nel fattore non sono rappresentati i contaminanti tipici e markers del percolato. I parametri chimici di questo fattore sono tipici di matrici a solfati e carbonati il cui Manganese oltre che nella matrice carbonatica può derivare da processi di mobilizzazione degli idrossidi. La stazione che rappresenta al meglio questo fattore è la Pz2015/6, mentre è parzialmente rappresentata la stazione Pz2015/7 e in misura ancora minore le stazioni Pz2015/8, e le stazioni esterne al sito Pz2015/11, Pz2015/12 e Pz2015/13 che vengono meglio rappresentate nel fattore 3;
- **Fattore 2:** spiega il 20.7% della varianza totale ed è caratterizzato da valori elevati di pH, di nitriti e azoto nitrico, Rame, Vanadio e Molibdeno. Le stazioni che rappresentano questo fattore sono alcuni pozzi spia (P2/10, P3/10, P1/13 e in misura minore il P3/13), il piezometro Pz2015/4 e le acque drenate dalla trincea. Il fattore rappresenta una delle zone contaminate nella zona rimaneggiata intorno le vasche V1 e V2 caratterizzata da elevati pH determinati dalla presenza al piede dell'argine di valle della discarica di terre stabilizzate a calce. In queste condizioni di pH elevati il Molibdeno rimane facilmente in soluzione, per poi precipitare nella matrice solida nelle zone dove il pH si abbassa, come avviene nelle altre zone contaminate rappresentate dal fattore 5;

- **Fattore 3:** è il fattore con la massima varianza spiegata del sistema, pari al 30.4%, caratterizzato da parametri riconducibili all'interazione di acque con matrici naturali, rappresentate principalmente da formazioni evaporitiche a solfati e cloruri di sodio, aventi una elevata conducibilità elettrica e boro. Non presenta correlazioni con metalli pesanti o con sostanze dichiaratamente antropiche come i fenoli. Le stazioni che rappresentano questo fattore sono in ordine decrescente di varianza spiegata: Pz2015/5, Pz2015/11 e Pz2015/13 che sono in parte rappresentate anche nel fattore 1 insieme a Pz2015/12 oltre a Pz2015/8 e Pz2015/7, infine si ha Pz2015/1, Pz2015/9 e Pz2015/3;
- **Fattore 4:** spiega il 6.9% della varianza totale del sistema ed è caratterizzato da valori elevati di concentrazione che caratterizzano il percolato. Il campione che rappresenta questo fattore è infatti il percolato;
- **Fattore 5:** spiega l'11.9% della varianza totale e si caratterizza per i parametri tipici di contaminazione da percolato, tra cui alcuni metalli, pH relativamente elevato, fenoli, arsenico. Le stazioni che rappresentano il fattore sono Pz2015/2, P1/10 e P3/13 che in parte viene spiegato anche dal fattore 2.

Le risultanze dell'analisi statistica permettono di identificare chiaramente il percolato (fattore 4), le zone principalmente contaminate rappresentate dalle stazioni spiegate dai fattori 2 e 5, dove quest'ultimo potrebbe rappresentare insieme alla perdita delle vasche V1 e V2 anche i trafiletti in corso nella zona rimaneggiata, come testimoniato dalla presenza dei fenoli. I fattori 1 e 3 rappresentano il chimismo delle acque determinato dall'interazione con due tipologie di matrici solide naturali, presenti in diversi rapporti nella matrice solida della zona indagata, rappresentate da:

- matrice argillosa avente anche una frazione evaporitica come rappresentato dal fattore 3;
- matrice argillosa avente anche una frazione carbonatica con eventuali processi di mobilizzazione di idrossidi, come indicato dal fattore 1.

Sebbene, come già detto, queste due facies sono presenti in proporzioni diverse nelle diverse zone dell'area indagata, la zona di passaggio, dall'una all'altra facies, più facilmente individuabile può essere rappresentata dal piezometro Pz2015/7.

Considerando che il Pz2015/5 si trova a monte idrogeologico rispetto i piezometri descritti dal fattore 1, e considerando che lo stesso piezometro si trova poco a valle del dosso che confina la zona rimaneggiata, intorno le vasche V1 e V2, e la zona a valle che poi giunge al Rio Rondinella, si può ipotizzare che la facies 1 sia il risultato del progressivo trasporto solido fine operato dalle acque meteoriche verso la zona di accumulo (piezometri 6, 7, 11, 12 e 13) attraverso l'Unità A e con flusso più attenuato nell'Unità B.

L'unità A viene infatti indicata come potenziale interazione nei piezometri Pz2015/6 e 7 e quest'ultimo ha un rilevante spessore di Unità B filtrata. Il processo ipotizzato ha pertanto comportato nel tempo un dilavamento delle Unità più superficiali, quelle più permeabili e rimaneggiate, testimoniato dal basso contenuto di cloruri, associato a processi di mobilizzazione del manganese dalla matrice solida alle acque i cui processi sono governati dalla stabilità degli ossidi e idrossidi presenti nella matrice solida.

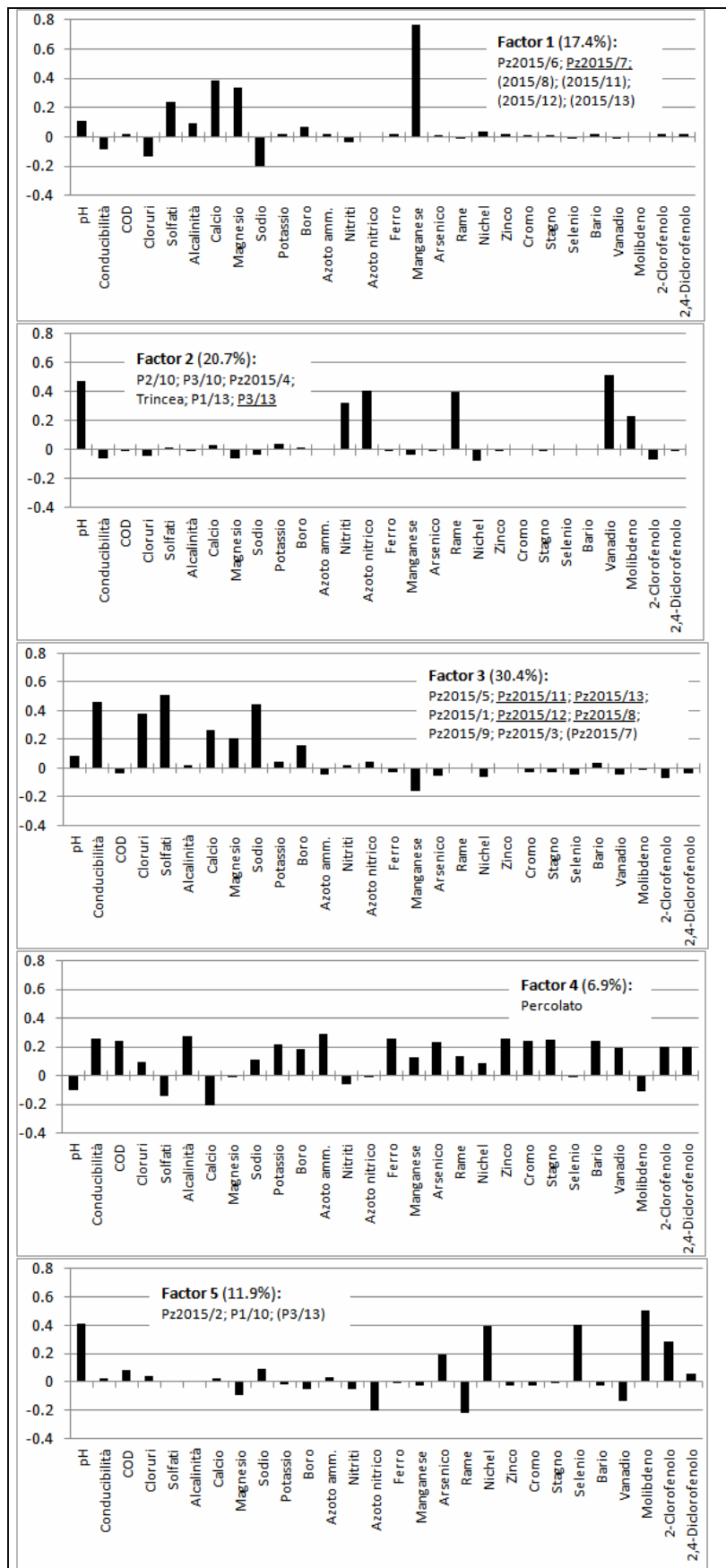


Figura 5.3: Composizione dei 5 fattori dell'analisi statistica fattoriale



## 6. Approfondimenti isotopici (Ossigeno, Deuterio, Trizio, Boro)

Ai fini del monitoraggio ambientale delle discariche, la vigente normativa prevede un elenco di parametri chimici da analizzare negli acquiferi in prossimità degli impianti e per i percolati prodotti dalla discarica.

Nel caso specifico i limiti nell'utilizzo dei soli parametri chimici per la determinazione dell'estensione del potenziale plume di contaminazione da percolato è determinato dalla presenza di acque sotterranee effimere, la cui esistenza è determinata dal rimaneggiamento dei materiali argillosi oltre alla presenza dell'Unità A che risulta rimaneggiata con riporto di materiali sabbioso-ghiaiosi.

Nonostante l'analisi delle facies geochimiche e l'analisi fattoriale abbiano già fornito gli elementi per definire le zone interessate dalla contaminazione, supportata anche dalla definizione a livello locale dei markers di contaminazione da percolato, si è ritenuto utile effettuare specifici approfondimenti di tipo isotopico in alcuni campioni scelti per supportare ulteriormente i risultati già conseguiti.

In particolare, le analisi isotopiche sono orientate a rispondere a specifici obiettivi:

- caratterizzazione isotopica delle acque campionate nei piezometri per definire l'origine profonda o meno e confrontarla con la composizione del percolato;
- caratterizzazione isotopica del Boro che risulta essere l'unico, tra i superamenti nei piezometri esterni alla discarica e a ridosso del Rio Rondinella, con caratteristiche di marker di contaminazione da percolato.

Per perseguire il primo obiettivo sono stati scelti gli isotopi stabili dell'ossigeno ( $^{18}\text{O}$  e  $^{16}\text{O}$ ) e dell'idrogeno ( $^1\text{H}$  e  $^2\text{H}$  - deuterio), oltre all'isotopo instabile dell'idrogeno ( $^3\text{H}$  - trizio).

Per il secondo obiettivo sono stati scelti gli isotopi stabili del boro ( $^{11}\text{B}$  e  $^{10}\text{B}$ ).

Nel caso del monitoraggio di discariche, vi è un'ampia letteratura scientifica circa l'uso di tecniche isotopiche, in grado di utilizzare isotopi come traccianti di contaminazione da percolato di discarica, in quanto i percolati presentano una composizione isotopica significativamente diversa rispetto quella delle risorse idriche naturali, per effetto di processi di scambio isotopico con i gas durante la fermentazione anaerobica che avviene in discarica. Per quanto sopra, un'eventuale interferenza del percolato di discarica con le matrici ambientali naturali risulta spesso meglio evidenziabile tramite analisi isotopiche piuttosto che dai consueti parametri chimici, in particolare in condizioni dove valori di fondo naturale di taluni parametri, quali COD, ammoniaca o metalli e semimetalli, possono risultare elevati, come accade spesso in presenza di formazioni limose-argillose.

La geochimica isotopica sfrutta relazioni note tra le variazioni relative di concentrazione degli isotopi ed i meccanismi naturali che le hanno determinate, per tracciare l'origine ed il percorso evolutivo dell'acqua. Gli isotopi sono infatti atomi di uno stesso elemento chimico che hanno ugual numero di protoni (e quindi di elettroni), ma diverso numero di neutroni, il che conferisce le medesime caratteristiche chimiche, ma proprietà fisiche diverse per la differente massa atomica, che viene indicata convenzionalmente in alto prima del simbolo dell'elemento.

Gli isotopi si distinguono in stabili, ovvero con composizione nucleare inalterata nel tempo, perlomeno sulla scala dei tempi geologici, ed instabili o radioattivi, ovvero con composizione nucleare che tende a decrescere a partire dal momento della sua formazione, secondo una legge esponenziale nota e caratteristica di ciascun elemento. Mentre gli isotopi stabili possono essere impiegati per la determinazione dell'origine dell'acqua, in quanto per effetto delle differenti masse, gli isotopi si distribuiscono in modo diverso durante i processi fisici di evaporazione e condensazione delle acque (c.d. "frazionamento isotopico"), gli isotopi instabili vengono tipicamente impiegati per determinare il tempo di residenza delle acque sotterranee, sulla base del tempo di decadimento noto dello specifico isotopo.

## 6.1. Indagini inerenti gli isotopi $^{18}\text{O}$ e Deuterio

I principali isotopi contenuti nella molecola dell'acqua sono quelli dell'ossigeno ( $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ ) e dell'idrogeno ( $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$  - deuterio,  $^3\text{H}$  - trizio) e considerando le abbondanze relative dei sei isotopi si ritengono significative per lo studio isotopico delle acque le seguenti molecole:  $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$  e  $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$ .

Essendo le suddette molecole caratterizzate da massa differente, queste si comportano diversamente nei processi di evaporazione e condensazione definiti come processi di frazionamento isotopico: le molecole più leggere tendono ad evaporare più facilmente delle più pesanti, e fenomeno opposto si osserva nel processo di condensazione; si determina così un arricchimento diverso in funzione dei processi fisici di trasformazione che l'acqua ha subito.

All'inizio del ciclo idrologico, il vapore d'acqua che si libera dagli oceani è più povero di isotopi pesanti rispetto all'acqua marina; nella formazione della pioggia dalla condensazione del suddetto vapore, l'acqua si arricchisce di molecole pesanti; si ha poi un progressivo impoverimento della frazione pesante del vapore atmosferico via via che le precipitazioni si separano da questo. Per quanto sopra, le piogge continentali risulteranno isotopicamente più leggere di quelle sulle zone costiere, con conseguente riflesso anche sulla composizione isotopica dei corpi idrici superficiali e delle acque sotterranee dipendenti.

Il frazionamento isotopico, tuttavia, non dipende solo dalla distanza dall'oceano/mare, ma anche dalla temperatura di condensazione dell'acqua, ed è pertanto variabile con la quota ed in misura minore con la latitudine e con la piovosità.

La composizione isotopica  $\delta$  viene generalmente definita come rapporto isotopico (rapporto tra l'isotopo più pesante e quello più leggero) normalizzato rispetto ad uno standard riconosciuto:

$$\delta \text{ (in } \text{‰}) = \frac{R_{\text{CAMPIONE}} - R_{\text{STANDARD}}}{R_{\text{STANDARD}}} 1000 \quad \text{dove } R = \frac{[\text{isotopo}_\text{pesante}]}{[\text{isotopo}_\text{leggero}]}$$

Per quanto sopra, maggiori valori di  $\delta$  implicano un arricchimento in isotopi pesanti rispetto allo standard.

Per la determinazione della composizione isotopica di deuterio e ossigeno di un'acqua ( $\delta_D$  e  $\delta_{18O}$ ) lo standard di riferimento è costituito dai valori medi ponderati delle acque oceaniche, *V-SMOW - Vienna Standard Mean Oceanic Water*; si applicano pertanto le seguenti equazioni:

$$\delta_{18O} = \left[ \left( \frac{R_{18O \text{ campione}}}{R_{18O \text{ SMOW}}} \right) - 1 \right] 1000 \quad \text{dove } R_{18O} = \frac{^1\text{H}_2^{18}\text{O}}{^1\text{H}_2^{16}\text{O}}$$

$$\delta_D = \left[ \left( \frac{R_D \text{ campione}}{R_D \text{ SMOW}} \right) - 1 \right] 1000 \quad \text{dove } R_D = \frac{^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}}{^1\text{H}_2^{16}\text{O}}$$

Sussiste una precisa relazione tra  $\delta_D$  e  $\delta_{18O}$  nelle acque meteoriche: la relazione lineare *GMLW - Global Meteoric Water Line*, che descrive il rapporto tra  $\delta_D$  e  $\delta_{18O}$  in condizioni di equilibrio:

$$\delta_D = 8 \cdot \delta_{18O} + 10$$

La suddetta relazione è stata definita su base empirica in funzione della composizione isotopica delle precipitazioni globali (database di *GNIP/ISOHIS - Global Network of Isotopes in Precipitation/ Isotope Hydrology Information System* creati e gestiti dalla Agenzia internazionale per l'energia atomica - IAEA, che dal 1960 registra e pubblica la composizione isotopica delle precipitazioni a livello mondiale, in collaborazione con la *World Meteorological Organization - WMO*).

Tuttavia, poiché diversi fattori locali possono influenzare la composizione isotopica delle precipitazioni (in particolare l'umidità), ci si riferisce a rette meteoriche locali.

Per l'Italia, Longinelli e Selmo (2003) hanno definito tre rette meteoriche locali, una per il Nord, una per il centro e una per il Sud Italia; l'equazione ritenuta valida per l'Italia del Nord (*NIML – North Italy Meteoric Water Line*) è la seguente:

$$\delta_D = 7,709 \cdot \delta_{18O} + 9,403$$

Come già riportato, l'analisi degli scostamenti dalle equazioni standard consentono in generale di determinare la localizzazione delle zone di ricarica di un acquifero, la valutazione del grado di mescolamento di differenti corpi idrici e dei fenomeni di mescolamento fra acque marine e continentali, ma anche l'eventuale inquinamento dei corpi idrici ad opera dei percolati di discarica.

Nel caso di una discarica di rifiuti solidi urbani, infatti, il processo di metanogenesi mediato da batteri è causa di arricchimento del deuterio nel percolato. Più specificatamente, il percolato risulta generalmente caratterizzato da valori  $\delta_D$  di circa -15‰, in quanto, nel corso delle reazioni di metanogenesi, i microrganismi usano preferibilmente la molecola più leggera dell'idrogeno ( $^1H$ ) per la produzione del metano ( $CH_4$ ), comportando un conseguente arricchimento di deuterio nell'acqua residuale.

Considerato che la discarica è un ambiente semichiuso, con infiltrazione e circolazione limitata di acqua, i valori del deuterio nel percolato tendono ad arricchirsi nel tempo, col procedere della metanogenesi; per tale arricchimento, il deuterio può costituire un tracciante utile a determinare eventuali stati di contaminazione delle acque sotterranee e superficiali adiacenti e drenanti l'area di discarica.

### **6.1.1. Campionamento ed analisi**

L'indagine su  $\delta^{18}O$  e  $\delta D$  si è articolata in:

- tre campagne di misura per le acque sotterranee, effettuate in data 15/02/2016, 14/03/2016 e 03/08/2016;
- due campagne di misura per le acque superficiali, effettuate in data 11/02/2016 e 15/03/2016;
- tre campagne di misura per il percolato, effettuate in data 15/02/2016, 14/03/2016 e 03/08/2016;
- due campagne di misura per le acque raccolte dalla trincea drenante, effettuate in data 15/02/2016 e 14/03/2016;
- ulteriori determinazioni degli isotopi stabili di ossigeno e deuterio sono state effettuate durante la campagna autunnale dell'08/11/2016.

Con riferimento alle acque sotterranee, le prime due campagne di misura sono state impostate su tutti i pozzi di monitoraggio (non sono risultati campionabili per assenza di acqua P2/13 e Pz2015/10). La terza campagna di misura, analogamente a quanto effettuato per la contestuale caratterizzazione chimica, ha escluso i pozzi spia, adiacenti le vasche di stoccaggio percolato in area rimaneggiata e non sono risultati campionabili per assenza di acqua i piezometri Pz2015/3-4-9-10-13. Con riferimento alle acque superficiali, i campionamenti hanno riguardato per tutte le campagne analitiche i medesimi 4 punti utilizzati ai fini della caratterizzazione chimica.

La formazione delle aliquote destinate alla determinazione analitica di  $\delta^{18}O$  e  $\delta D$  è avvenuta contestualmente a quella delle aliquote destinate all'analisi chimica; le aliquote sono state raccolte in contenitori in polietilene, con sottotappo di sicurezza e tappo a vite, di capacità massima 200 ml. Le determinazioni analitiche di  $\delta^{18}O$  e  $\delta D$  sono state eseguite dal Laboratorio Tematico Arpa della Sezione di Piacenza, mediante spettrometro di massa per misure di alta precisione delle

abbondanze isotopiche relative di  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta\text{D}$ , con riferimento per entrambi allo standard V-SMOW $\pm 0,15\text{‰}$ .

### **6.1.2. Presentazione degli esiti delle indagini e valutazioni**

In Tabella 6.1 si riportano gli esiti delle analisi isotopiche di ossigeno e deuterio nei campioni di acque superficiali, sotterranee e percolato, effettuati da febbraio ad agosto 2016. Le determinazioni sui campioni di novembre 2016 sono disponibili nel capitolo 7. Nelle figure 6.1, 6.2, 6.3, 6.4 e 6.5, sono riportati in forma grafica i valori di  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta\text{D}$  risultanti dall'indagine inerenti le acque sotterranee, superficiali, di trincea drenante, ed il percolato, sia come grafico  $\delta^{18}\text{O}/\delta\text{D}$  rapportato agli standard V-SMOW e NIML. In Figura 6.6 sono stati riportati su mappa i valori di  $\delta\text{D}$  nelle singole stazioni di monitoraggio delle acque sotterranee. Per il fenomeno di arricchimento in deuterio descritto precedentemente, ci si attende che in un grafico  $\delta^{18}\text{O}/\delta\text{D}$ , i valori tipici del percolato si posizionino in una zona significativamente più in alto rispetto le rette standard delle precipitazioni, che rappresentano acque con composizione isotopica naturale di ossigeno e deuterio. In altre parole, le acque campionate rappresentate da punti scostati verso la medesima direzione del punto rappresentativo del percolato, ovvero caratterizzate da maggiori valori di  $\delta\text{D}$ , indicano una potenziale "impronta" di contaminazione da percolato.

Gli esiti delle campagne analitiche hanno evidenziato quanto segue:

- in tutte le campagne analitiche, i valori riferiti al percolato risultano decisamente distanti da entrambe le rette standard delle acque meteoriche, in coerenza con l'atteso fenomeno di arricchimento in deuterio;
- le differenze di composizione isotopica del percolato tra le diverse campagne di misura sono prevalentemente imputabili alla diluizione determinata dalle condizioni meteo precedenti i diversi campionamenti;
- le acque superficiali mostrano una buona aderenza alla composizione isotopica delle acque meteoriche nella seconda campagna, mentre si osservano fenomeni di evaporazione nella prima campagna che è stata preceduta da un periodo con assenza di precipitazioni;
- in riferimento alle acque sotterranee, per tutte le campagne analitiche si osservano valori decisamente prossimi alle rette standard delle acque di pioggia; lo scostamento dalle rette standard più rilevante, ma comunque poco significativo in termini assoluti, è riferito al piezometro Pz2015/2 nelle diverse campagne di indagine. Si ricorda che la prima e la terza campagna sono state precedute da un periodo relativamente più siccitoso rispetto la seconda campagna e il Pz2015/2 intercetta in profondità materiali stabilizzati a calce, che costituiscono la base dell'argine di valle della discarica. L'anomalia osservata, relativa prevalentemente al  $\delta^{18}\text{O}$ , è pertanto potenzialmente riconducibile o a fenomeni di evaporazione oppure a fenomeni di scambio/precipitazione all'equilibrio tra le matrici solido-liquido in condizioni di pH molto elevati;
- in entrambe le campagne analitiche, i valori caratteristici delle acque della trincea drenante risultano piuttosto prossimi alle rette standard delle acque meteoriche, testimoniando significativi fenomeni di mescolamento di tali acque che vanno a diluire le acque sotterranee drenate contenute nell'argine di valle.

I dati rilevati indicano, sia per le acque sotterranee che per le acque superficiali, una buona aderenza alla composizione isotopica delle acque meteoriche indicando in alcuni casi fenomeni di mescolamento/diluizione, in altri testimoniano situazioni particolari determinate dalle modalità di filtrazione e dalle condizioni chimico-fisiche presenti in falda. La composizione del percolato risulta invece significativamente diversa rispetto a tutti gli altri punti campionati, sia di acque superficiali che di acque sotterranee, e non si evidenziano situazioni di composizione isotopica intermedia tra quella del percolato e quelle disposte lungo la composizione delle acque meteoriche. Ciò evidenzia che le acque superficiali e sotterranee hanno la medesima origine meteorica, ovvero non vi sono

acque sotterranee di origine più profonda o meteoriche che si infiltrano a quote diverse rispetto quella del sito di studio, inoltre, l'“impronta isotopica” del percolato non si riscontra nei campioni di acque sotterranee e superficiali.

Tabella 6.1: Esiti delle analisi isotopiche di ossigeno e deuterio nelle acque superficiali, sotterranee e percolato.

Campione	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta\text{D}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta\text{D}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta\text{D}$
	(‰)	(‰)	(‰)	(‰)	(‰)	(‰)
	15/02/2016		14/03/2016		03/08/2016	
Percolato	-6.45	-13.3	-7.64	-31.4	-4.00	-4.5
Trincea	-7.40	-51.1	-7.49	-53.0	-	-
P1/10	-7.32	-53.9	-7.63	-49.9	-	-
P3/10	-7.93	-52.8	-8.16	-53.2	-	-
P3/13	-7.70	-52.5	-7.76	-50.1	-	-
P2/10	-8.11	-54.2	-8.43	-54.3	-	-
P1/13	-8.31	-52.1	-8.33	-57.3	-	-
Pz2015/1	-6.85	-45.2	-7.13	-48.9	-6.80	-44.7
Pz2015/2	-5.76	-43.2	-6.2	-47.1	-5.75	-41.2
Pz2015/3	-7.08	-44.4	-7.37	-47.6	-	-
Pz2015/4	-8.33	-53.4	-8.79	-59.7	-	-
Pz2015/5	-7.44	-48.3	-8.01	-54.9	-7.12	-46.1
Pz2015/6	-8.32	-54.1	-8.30	-54.2	-7.89	-51.6
Pz2015/7	-9.04	-61.9	-9.06	-58.1	-7.81	-49.5
Pz2015/8	-7.98	-56.1	-8.12	-53.3	-8.09	-52.1
Pz2015/9	-7.86	-54.9	-7.96	-52.7	-	-
Pz2015/11	-7.68	-53.4	-7.48	-49.7	-5.05	-30.5
Pz2015/12	-7.58	-52.8	-7.47	-49.0	-7.42	-45.2
Pz2015/13	-6.62	-45.5	-7.93	-52.1	-	-
Rio – Monte1(*)	-7.44	-46.9	-8.30	-55.2	-	-
Rio – Monte 2(*)	-7.32	-52.3	-8.86	-59.1	-	-
Rio – dopo canala nord(*)	-7.27	-51.4	-8.48	-58.3	-	-
Rio – Via Ghiandolino(*)	-7.58	-51.8	-8.22	-56.6	-	-

Legenda (\*): il campionamento del mese di febbraio si riferisce al giorno 11

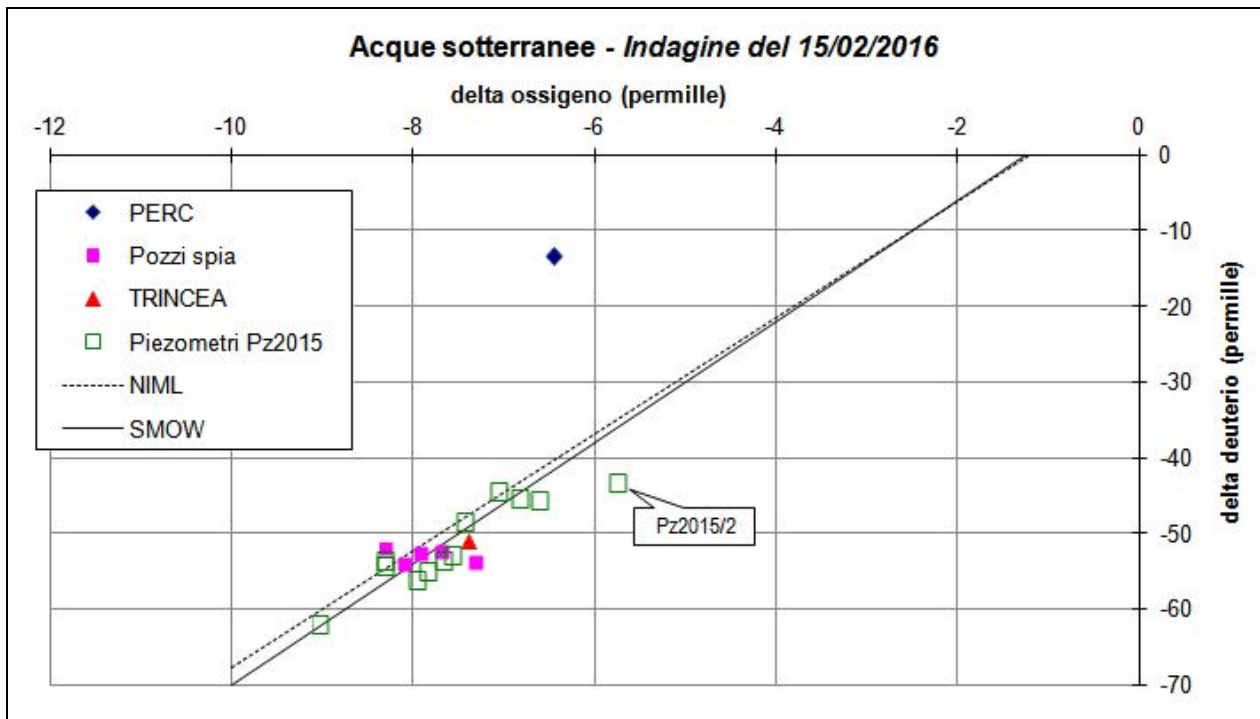


Figura 6.1: Rappresentazione determinazioni isotopiche di ossigeno e deuterio nelle acque sotterranee e percolato - febbraio 2016

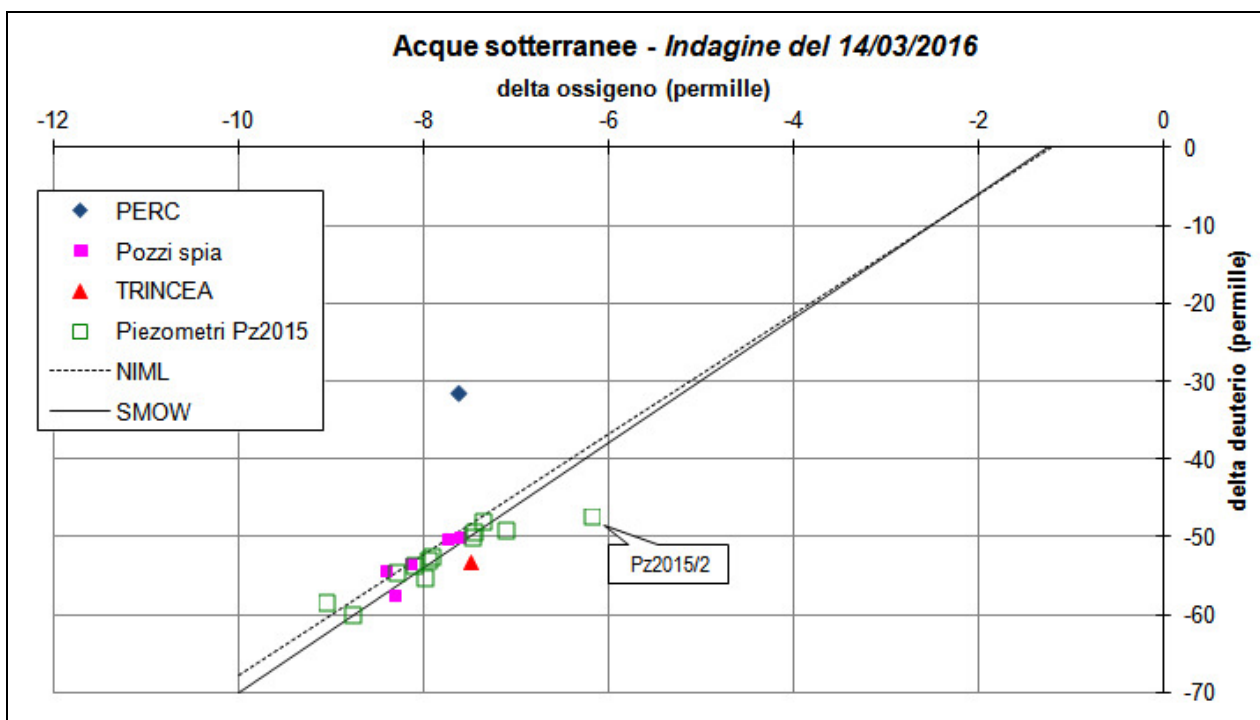


Figura 6.2: Rappresentazione determinazioni isotopiche di ossigeno e deuterio nelle acque sotterranee e percolato - marzo 2016

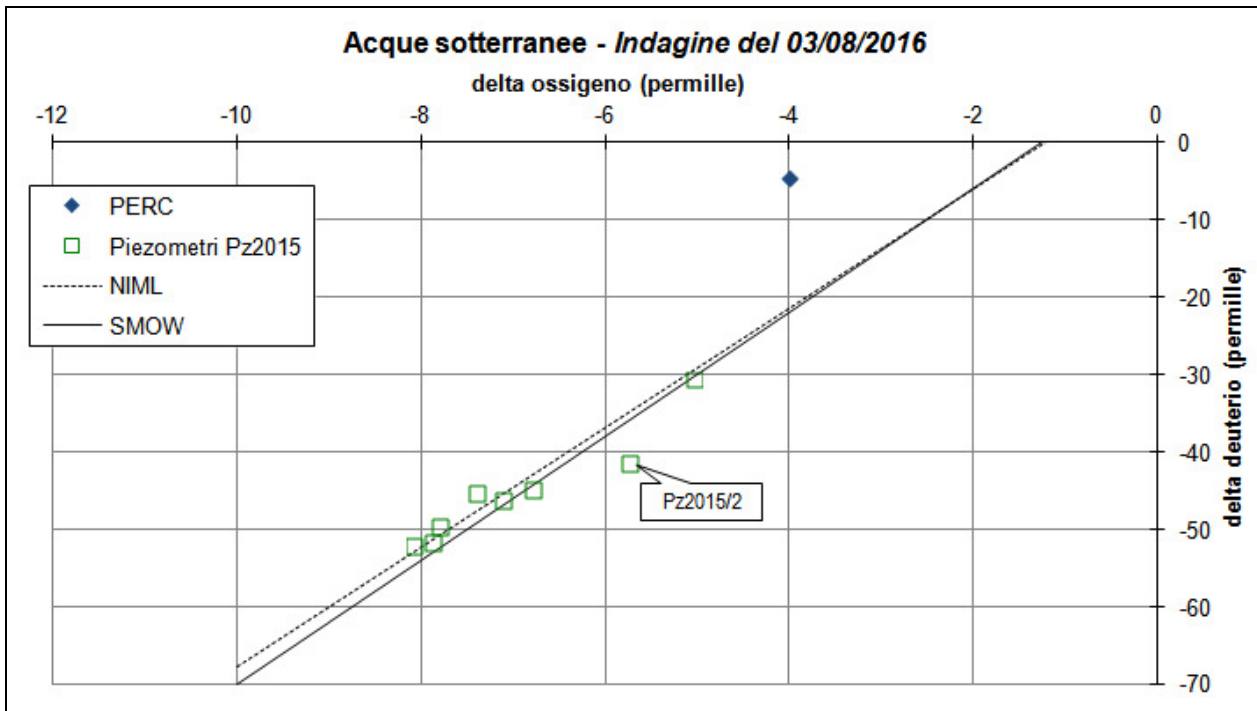


Figura 6.3: Rappresentazione determinazioni isotopiche di ossigeno e deuterio nelle acque sotterranee e percolato - agosto 2016

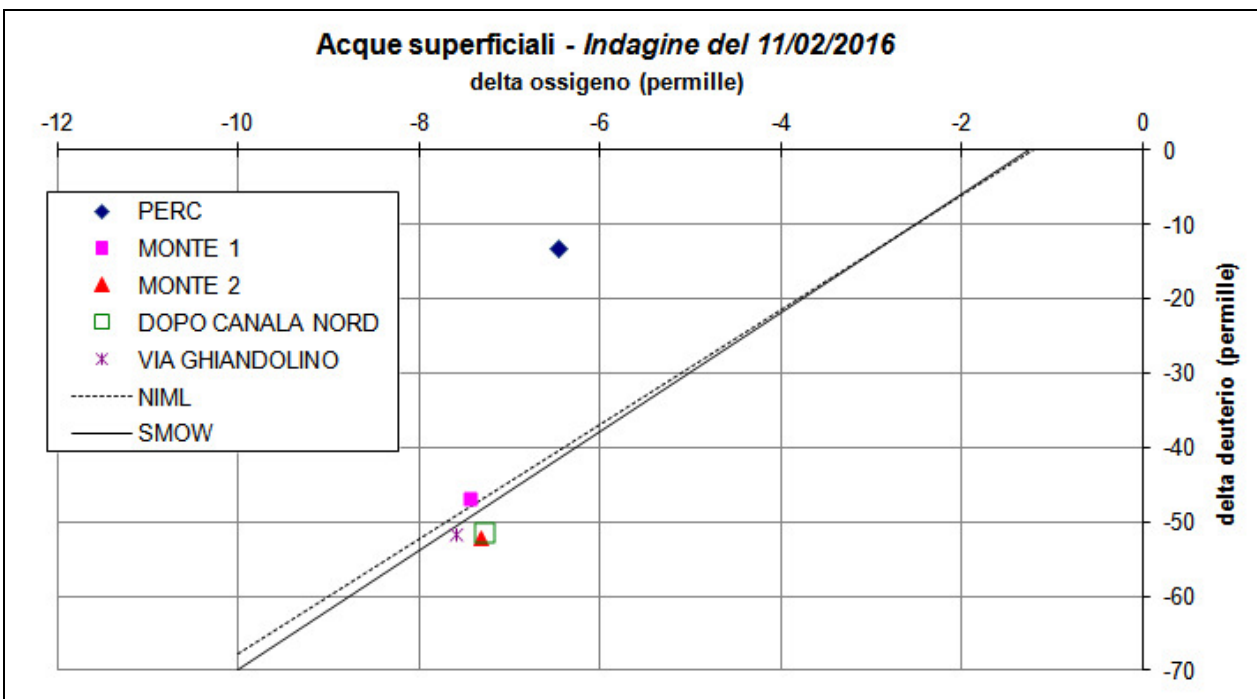


Figura 6.4: Rappresentazione determinazioni isotopiche di ossigeno e deuterio nelle acque superficiali e percolato - febbraio 2016

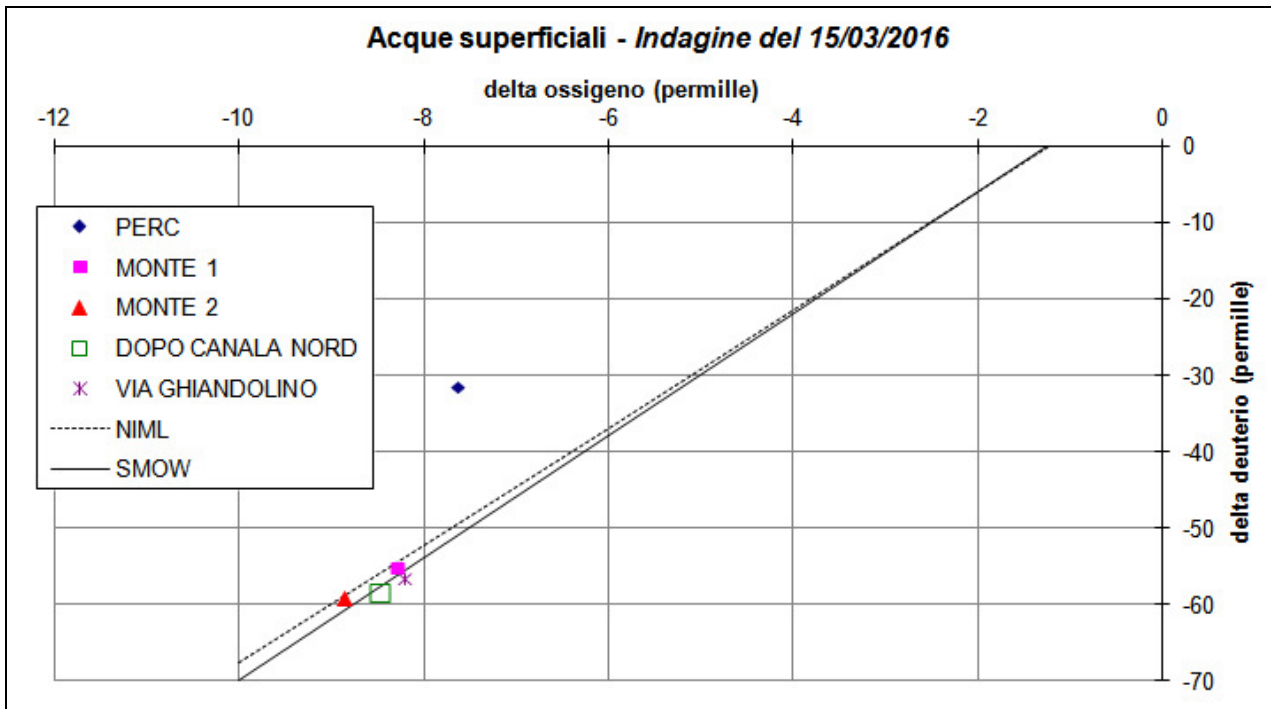


Figura 6.5: Rappresentazione determinazioni isotopiche di ossigeno e deuterio nelle acque superficiali e percolato - marzo 2016

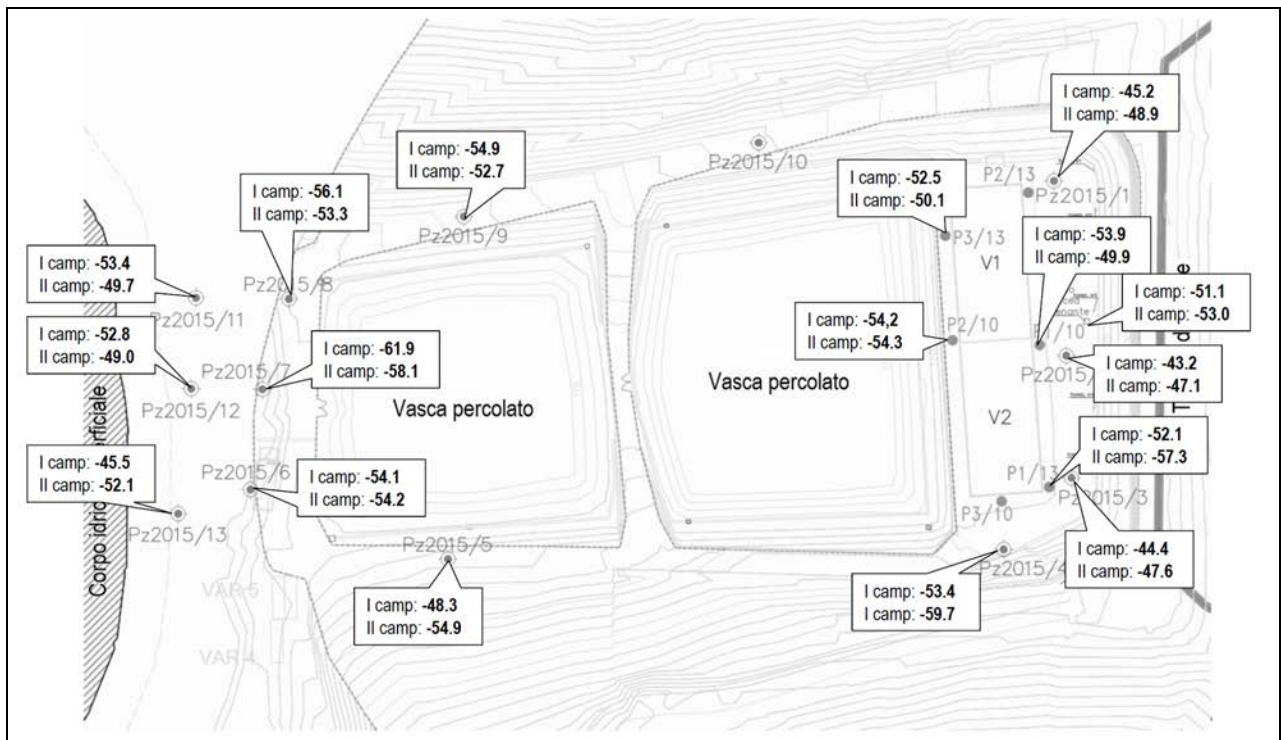


Figura 6.6: Rappresentazione determinazioni isotopiche di deuterio (‰) nelle acque sotterranee nel periodo febbraio - marzo 2016.



## 6.2. Indagini inerenti il Trizio

Il trizio ( $^3\text{H}$ ) è il più pesante isotopo dell'idrogeno, ed essendo instabile, dal momento della sua formazione, decade formando l'atomo di elio  $^3\text{He}$ , attraverso l'emissione di particelle  $\beta^-$ , con un tempo di dimezzamento<sup>1</sup> corrispondente a 4500 giorni (circa 12.3 anni).

Il trizio si forma naturalmente nell'atmosfera per l'interazione tra la radiazione cosmica e l'azoto presente nella stratosfera e nell'alta troposfera<sup>2</sup>; il trizio formatosi nell'atmosfera viene ossidato ad acqua triziata ( $\text{H}^3\text{HO}$ ) per combinazione con l'ossigeno dell'aria, ed è incorporato nelle precipitazioni, entrando così a far parte del ciclo idrologico.

Il trizio è presente in natura in piccole quantità, che si mantengono pressoché costanti, per raggiungimento dell'equilibrio tra velocità di formazione e quella di disintegrazione: con la progressiva formazione di nuovo trizio, per effetto del decadimento radioattivo, altrettanto ne scompare.

Dal 1952 al 1963 la concentrazione di trizio in atmosfera, e quindi nelle precipitazioni meteoriche, è stata fortemente incrementata dall'immissione antropica, per effetto degli esperimenti nucleari; dal 1963, con l'interruzione di tali esperimenti, il trizio ha cominciato a diminuire, raggiungendo, dalla prima metà degli anni '90, i precedenti valori naturali.

La concentrazione di trizio nell'acqua è espressa come unità di trizio (UT), corrispondenti ad 1 atomo di trizio ogni  $10^{18}$  atomi di idrogeno, ovvero a 0.118 Bq/litro d'acqua, ovvero 3.2 pCi/litro d'acqua, corrispondenti a 7.2 disintegrazioni per minuto e per litro d'acqua.

L'unica fonte naturale di trizio nelle acque è rappresentata dall'apporto meteorico: il contenuto naturale in trizio nelle precipitazioni può variare a livello mondiale da 2 a 25 UT, risulta sufficientemente omogeneo per l'area del Mediterraneo Centrale, con valori tipici medi annui degli ultimi anni intorno alle 5-8 UT.

Osservando i dati registrati nella stazione di Locarno della rete GNIP (Global Network of Isotopes in Precipitation), si osserva anche una variabilità stagionale del contenuto di trizio nelle acque meteoriche, che risulta nel periodo 2000-2009 mediamente in aumento da gennaio a maggio per poi decrescere da giugno a dicembre. Valori che variano mediamente da 4 UT a gennaio a circa 9.5 UT a maggio-giugno.

Nel sottosuolo il trizio decade, e non essendo compensato da nuovi apporti atmosferici, la sua concentrazione diminuisce, in considerazione del tempo di dimezzamento dell'isotopo. Sulla base dell'abbondanza di trizio, è possibile stabilire qualitativamente l'età delle acque sotterranee recenti (di età inferiore a 50 anni), secondo la seguente classificazione orientativa (Clark e Fritz, 1997):

- < 0.8 UT: acque sotterranee con lungo tempo di permanenza nel sottosuolo (ricarica anteriore al 1952);
- 0.8-5 UT: acque con età fra 10 e 50 anni;
- 5-15 UT: acqua con età fra 1 e 10 anni (ricarica recente);
- 15 UT: possibile presenza di fenomeni di contaminazione delle acque (fonti esterne di trizio).

Poiché il trizio non si produce da reazioni chimiche ma nucleari, le concentrazioni di trizio nelle acque sotterranee superiori ai valori tipici delle acque meteoriche implicano apporti esterni. Una possibile fonte esterna di trizio, nella zona di studio, è il percolato da discarica, che è stato rilevato in numerosissimi studi avere un contenuto in trizio significativamente superiore a quello delle acque naturali, mediamente 200-1500 UT ed in alcuni casi fino 3000 UT (Tazioli et al., 2002; Tazioli, 2011).

<sup>1</sup> Tempo di dimezzamento di un isotopo radioattivo: tempo necessario affinché 50% degli atomi di un campione puro dell'isotopo decadano in un altro elemento.

<sup>2</sup>  $^{14}\text{N} + n \rightarrow ^3\text{H} + ^{12}\text{C}$

L'arricchimento in trizio del percolato è stato ricondotto, secondo studi effettuati in alcune discariche in Scozia, al conferimento di rifiuti contenenti vernici luminescenti, display e altri oggetti a cristalli liquidi, sorgenti e apparecchiature luminose tipo GTLSs/GTLDs (Gaseous Tritium Lights Sources/Devices).

Per la significativa differenziazione dei contenuti di trizio tra il percolato e le acque naturali, considerato che il trizio è parte integrante della molecola dell'acqua, e come tale ne segue il flusso senza essere sottoposto né a reazioni chimiche né ad assorbimenti, né a processi di dissoluzione/precipitazione, è possibile sfruttare il trizio come uno dei più efficaci traccianti della contaminazione delle acque ad opera del percolato di discarica, restituendo informazioni più certe dei soli dati idrochimici delle acque, e consentendo di rilevare percentuali di mescolamento del percolato fino a livelli non raggiungibili con le normali analisi chimiche (inferiori 1%).

### **6.2.1. Campionamento ed analisi**

L'indagine isotopica sul trizio è stata svolta nel corso della campagna analitica del 14/03/2016, e ha riguardato il percolato e le acque sotterranee di 5 piezometri, di cui due in area rimaneggiata (Pz2015/2 e Pz2015/4), due in area di potenziale transito (Pz2015/5 e Pz2015/6) ed uno in area esterna alla discarica (Pz2015/12).

La formazione delle aliquote destinate alla determinazione isotopica è avvenuta contestualmente a quella delle aliquote destinate all'analisi chimica: le aliquote sono state raccolte in contenitori in polietilene, con sottotappo di sicurezza e tappo a vite, di capacità massima 200 ml. L'Istituto di Geoscienze e Georisorse IGG del Consiglio Nazionale delle Ricerche ha eseguito l'analisi isotopica di trizio con arricchimento elettrolitico e scintillazione liquida. I campioni con contenuti in trizio minori di 20 UT sono stati distillati e concentrati per arricchimento elettrolitico dell'acqua da un volume massimo di 260 ml a 10 ml circa. Per tutti i campioni la miscela per il conteggio è stata preparata con 8 ml di campione e 12 ml di liquido di scintillazione, ed è stata effettuata la misura del campione tramite scintillazione liquida.

L'errore analitico varia in funzione delle concentrazioni di trizio: da  $0.0 \pm 0.4$  UT a  $10.0 \pm 1.2$  UT per campioni con contenuti in trizio  $< 20$  UT, e da  $8 \pm 5$  UT fino a  $248 \pm 13$  UT per campioni con contenuti in trizio via via superiori.

### **6.2.2. Presentazione degli esiti delle indagini e valutazioni**

In Tabella 6.2 si riportano gli esiti delle analisi isotopiche di trizio nei campioni di acque sotterranee e percolato effettuati in marzo 2016. In Figura 6.7 si riportano i medesimi dati su mappa in funzione della stazione di campionamento, mentre il dato rilevato per il percolato è stato graficamente attribuito alla vasca V3 dalla quale il percolato è stato prelevato.

Dall'indagine condotta sul trizio è emerso quanto segue:

- i dati indicano una netta differenziazione, due ordini di grandezza, tra il contenuto in trizio rilevato nel percolato e quello rilevato nelle acque sotterranee;
- il contenuto in trizio delle acque sotterranee è paragonabile a quello delle acque meteoriche, tenendo conto che i dati medi ricavati dalla stazione di Locarno (rete GNIP) evidenzia per il mese di marzo (media 2000-2009) precipitazioni con valori di trizio che variano da un minimo di circa 5 UT ad un massimo di circa 7 UT, e quindi non denota contaminazioni estese ed evidenti da percolato;
- il contenuto in trizio del percolato rientra nei range caratteristici indicati in letteratura, in particolare con valori tipici riferiti ad un percolato "vecchio", ovvero caratterizzato da basse UT essendo già stato oggetto di decadimento isotopico non trascurabile. Tale evidenza è giustificabile sia perché alla rete di raccolta del percolato viene addotto anche quello delle sezioni chiuse della discarica, risalenti ai primi anni '80, oltre al percolato prodotto dalle

vasche in coltivazione, sia perché le vasche di stoccaggio risultano aperte, consentendo una diluizione del percolato e quindi di trizio, con acque meteoriche;

- il massimo valore di trizio nelle acque sotterranee è stato riscontrato nel piezometro Pz2015/2, situato all'interno dell'area rimaneggiata; tale valore potrebbe indicare un modesto fenomeno di mescolamento delle acque sotterranee con il percolato, la cui presenza è determinata dalla perdita delle vasche, avvenuta alcuni mesi prima del campionamento, e dai trafiletti raccolti dalla trincea drenante: evidenze coerenti con le analisi chimiche, geochimiche e statistiche già illustrate;
- il contenuto in trizio nelle acque sotterranee degli altri piezometri interni (Pz2015/4-5-6) risulta compreso tra 3.8 UT e 4.5 UT, che può essere considerato di poco più basso del range stagionale delle acque meteoriche, seppure riferito a Locarno, ed indicare acque sotterranee di poco più vecchie delle acque meteoriche caratterizzate da circolazione lenta e processi di arricchimento di trizio in funzione della capacità di infiltrazione delle acque meteoriche;
- il contenuto in trizio rilevato nelle acque sotterranee del piezometro esterno Pz2015/12 è di poco superiore a quello rilevato per i piezometri interni (fatta eccezione del piezometro Pz2015/2); tale dato potrebbe indicare fenomeni di arricchimento di trizio con acqua più recente ("giovane") derivante da infiltrazione di acqua meteorica oppure da una maggiore connessione dell'acqua sotterranea con l'adiacente Rio.

Tabella 6.2: Esiti delle analisi isotopiche di trizio nei campioni di acque sotterranee e percolato

Stazione	Data prelievo	Trizio	errore
		(U.T.)	+/- (U.T.)
Percolato	14/03/16	239.7	13.0
Pz2015/2	14/03/16	8.9	1.4
Pz2015/4	14/03/16	4.1	0.7
Pz2015/5	14/03/16	4.5	0.8
Pz2015/6	14/03/16	3.8	1.1
Pz2015/12	14/03/16	6.4	0.9

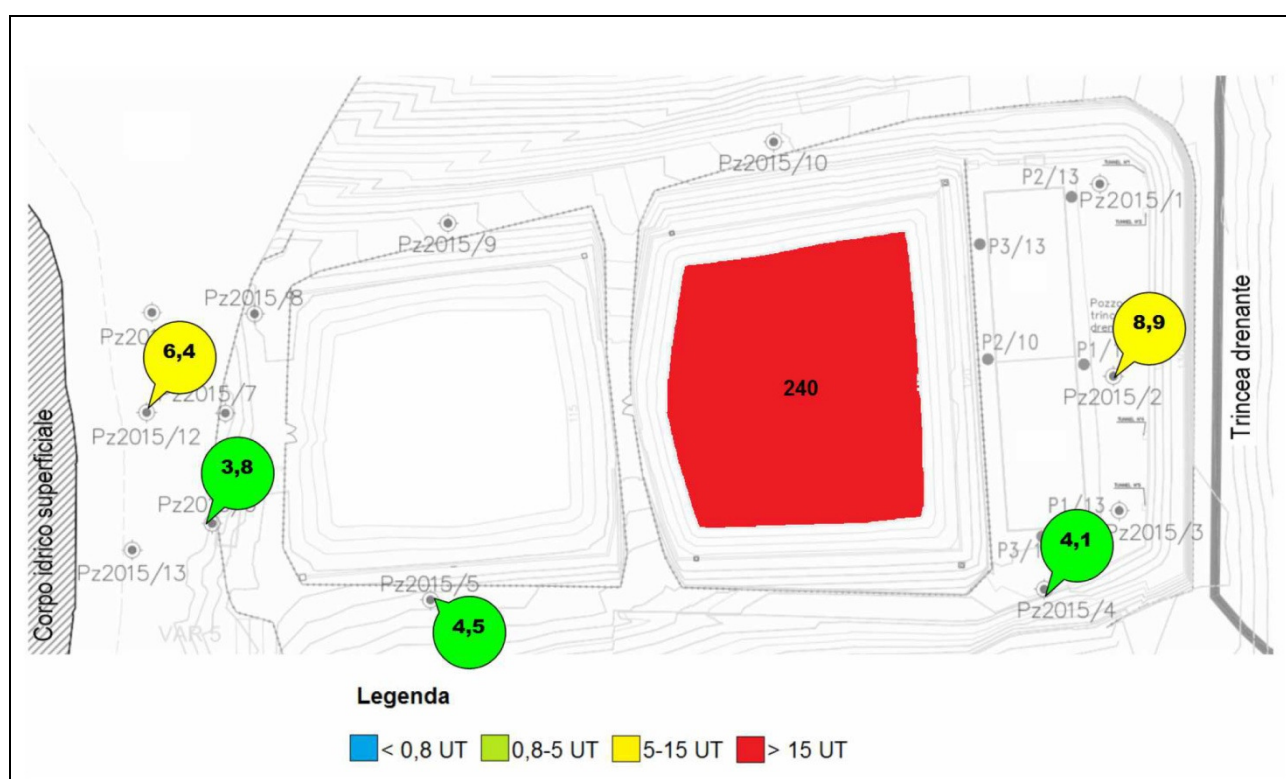
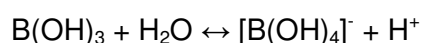


Figura 6.7: Rappresentazione determinazioni isotopiche di trizio (UT) nelle acque sotterranee e percolato in marzo 2016.

### 6.3. Indagini inerenti gli isotopi del Boro

Il boro presenta in natura due isotopi stabili,  $^{11}\text{B}$  e  $^{10}\text{B}$ , che nelle acque si distribuiscono tra le due forme di anione tetraidrossoborato  $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$  e di acido borico  $\text{B}(\text{OH})_3$ .  $^{11}\text{B}$  viene preferenzialmente incorporato in  $\text{B}(\text{OH})_3$  mentre  $^{10}\text{B}$  in  $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ . Il frazionamento isotopico è pertanto controllato dalle reazioni di scambio tra queste due specie:



La variazione del rapporto tra due isotopi stabili, come già riportato, viene espressa convenzionalmente come deviazione in parti per mille rispetto ad uno standard; lo standard generalmente impiegato è l'acido borico definito dal *National Bureau of Standards (NBS)* degli Stati Uniti, *Standard Reference Material SRM-951*, di composizione isotopica nota  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 4.04362 \pm 0.00137$ .

$$\delta^{11}\text{B} = \left[ \frac{\left( \frac{^{11}\text{B}}{^{10}\text{B}} \right)_{\text{sample}}}{\left( \frac{^{11}\text{B}}{^{10}\text{B}} \right)_{\text{NBS 951}}} - 1 \right] \cdot 1000$$

In natura, il frazionamento isotopico avviene durante la cristallizzazione minerale, i cambiamenti di fase dell'acqua nei sistemi idrotermali e l'alterazione idrotermale di roccia, e ai fini idrogeologici può essere pertanto impiegato per tracciare processi geochimici naturali, quali l'interazione acqua/roccia, l'intrusione di acqua marina o i fluidi geotermici.

In natura si osserva un ampio range di variazione del valore di  $\delta^{11}\text{B}$ , dal boro di origine marina, caratterizzato dai massimi valori di  $\delta^{11}\text{B}$  (le acque marine presentano valori di  $\delta^{11}\text{B}$  costanti di circa 40‰), fino ai minerali borati evaporitici non marini caratterizzati dai minimi valori di  $\delta^{11}\text{B}$  (-30‰).

Nelle acque sotterranee, tuttavia, oltre alle fonti naturali, il boro può derivare da fonti antropogeniche, tipicamente connesse all'uso industriale di perborato di sodio, aggiunto come agente sbiancante nelle formulazioni detergenti.

Grazie alla sua alta solubilità in acqua, e per non essere coinvolto nei processi di evaporazione/condensazione né nelle reazioni di ossidoriduzione, il boro costituisce un utile tracciante della contaminazione antropica per le acque sotterranee, anche in presenza di basse concentrazioni di questo elemento.

In particolare, il percolato da discarica di RSU, risulta caratterizzato da elevate concentrazioni di boro, bassi valori di  $\delta^{11}\text{B}$  (da 7 a 25‰), ed alti valori del rapporto tra le concentrazioni di boro e cloro (B/Cl). Nella valutazione del boro come tracciante è tuttavia opportuno considerare l'interazione di questo elemento con i minerali argillosi:  $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$  tende ad essere assorbito nelle argille, con conseguente arricchimento di  $^{11}\text{B}$  (ovvero maggiori valori di  $\delta^{11}\text{B}$ ) delle acque.

### **6.3.1. Campionamento ed analisi**

L'indagine isotopica sul boro è stata svolta nel corso della campagna analitica del 14/03/2016, e ha riguardato il percolato e le acque sotterranee di 3 piezometri, uno in area rimaneggiata (Pz2015/4), uno in area di potenziale transito (Pz2015/5) ed uno in area esterna alla discarica (Pz2015/12).

La formazione delle aliquote destinate alla determinazione isotopica è avvenuta contestualmente a quella delle aliquote destinate all'analisi chimica; le aliquote sono state raccolte in contenitori in polietilene, con sottotappo di sicurezza e tappo a vite, di capacità massima 200 ml.

Le analisi del rapporto isotopico del boro sono state effettuate dai laboratori dell'Istituto di Geoscienze e Georisorse IGG del Consiglio Nazionale delle ricerche. Il boro è stato isolato dalla soluzione tramite l'utilizzo di resine a scambio ionico (Amberlite IRA-743), e quindi la composizione isotopica del boro è stata misurata per spettrometria di massa a ionizzazione termica. I valori misurati di  $^{11}\text{B}$  e  $^{10}\text{B}$  sono stati riportati, secondo la convenzione internazionale, come  $\delta^{11}\text{B}$  riferito allo standard *NBS SRM-951*.

### **6.3.2. Presentazione degli esiti delle indagini e valutazioni**

In Tabella 6.3 si riportano gli esiti delle analisi isotopiche di  $\delta^{11}\text{B}$  nei campioni di acque sotterranee e percolato effettuati in marzo 2016. In Figura 6.8 si riportano i medesimi dati su mappa in funzione della stazione di campionamento, mentre il dato rilevato per il percolato è stato graficamente attribuito alla vasca V3 dalla quale il percolato è stato prelevato.

I campioni analizzati presentano una concentrazione di boro tra 1672 e 2228  $\mu\text{g/L}$  per le acque sotterranee e 6011  $\mu\text{g/L}$  per il percolato. I dati ottenuti dalle analisi isotopiche del boro -  $\delta^{11}\text{B}$  - nelle acque sotterranee, un range di variabilità compreso tra 11.93 ‰ e 30.43 ‰, che aumentano allontanandosi dall'area rimaneggiata, mentre il percolato assume il valore minimo pari a 8.96 ‰. Seppure il numero dei campioni sia esiguo, si osserva una tendenziale diminuzione del valore di  $\delta^{11}\text{B}$  all'aumentare della concentrazione dell'elemento, il campione di percolato si discosta notevolmente da questo trend.

Nella Figura 6.9 si riporta il rapporto isotopico del boro con il rapporto B/Cl, al fine di confrontare i dati del sito di studio con la composizione delle acque marine e con quelli bibliografici di zone limitrofe (Castel San Pietro Terme) che è rappresentativo di facies clorurato-sodiche, simile a quelle che caratterizza le acque sotterranee del sito in esame (Boschetti et al., 2015; 2011). Nella medesima figura 6.9 è stato riportato il campo di esistenza dei liquami, intesi come prodotti di attività antropiche in senso lato e la composizione media dell'acqua di mare.

Dall'analisi dei risultati emerge quanto segue:

- il campione di percolato è caratterizzato da maggiore concentrazione di boro e minore valore  $\delta^{11}\text{B}$  rispetto alle acque sotterranee e rientra nel grafico nel campo di esistenza individuato per i liquami;
- il campione Pz2015/4, che si trova al limite dell'area rimaneggiata in prossimità delle vasche V1 e V2, risulta avere una composizione isotopica e rapporto B/Cl molto simile a quella del percolato e comunque sempre all'interno del campo di esistenza dei liquami;
- le altre acque sotterranee (Pz2015/5 e Pz2015/12) evidenziano rapporti isotopici esterni e ben distinti dal campo di esistenza dei liquami, presentando un rapporto isotopico confrontabile con campioni di acque della medesima facies geochimica presenti in prossimità dell'area di studio, e risultano avere una composizione isotopica intermedia rispetto alla composizione media dell'acqua di mare.

Tabella 6.3: Esiti delle analisi isotopiche di  $\delta^{11}\text{B}$  (‰) nei campioni di acque sotterranee e percolato

Stazione	Data prelievo	$\delta^{11}\text{B}$ (‰)	2*Standard Deviation (‰)
Percolato	14/03/16	8.96	0.53
Pz2015/4	14/03/16	11.93	0.52
Pz2015/5	14/03/16	27.44	0.35
Pz2015/12	14/03/16	30.43	0.35

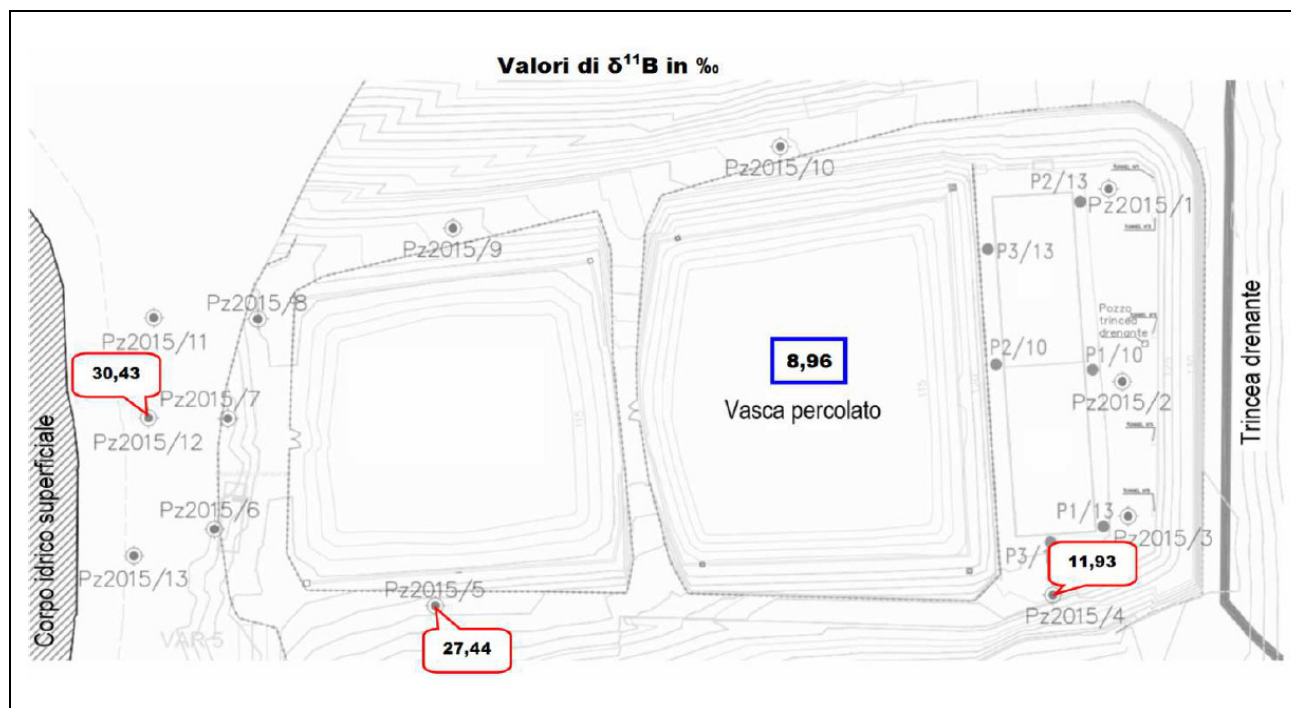


Figura 6.8: Rappresentazione determinazioni isotopiche di  $\delta^{11}\text{B}$  (‰) nelle acque sotterranee e percolato in marzo 2016.

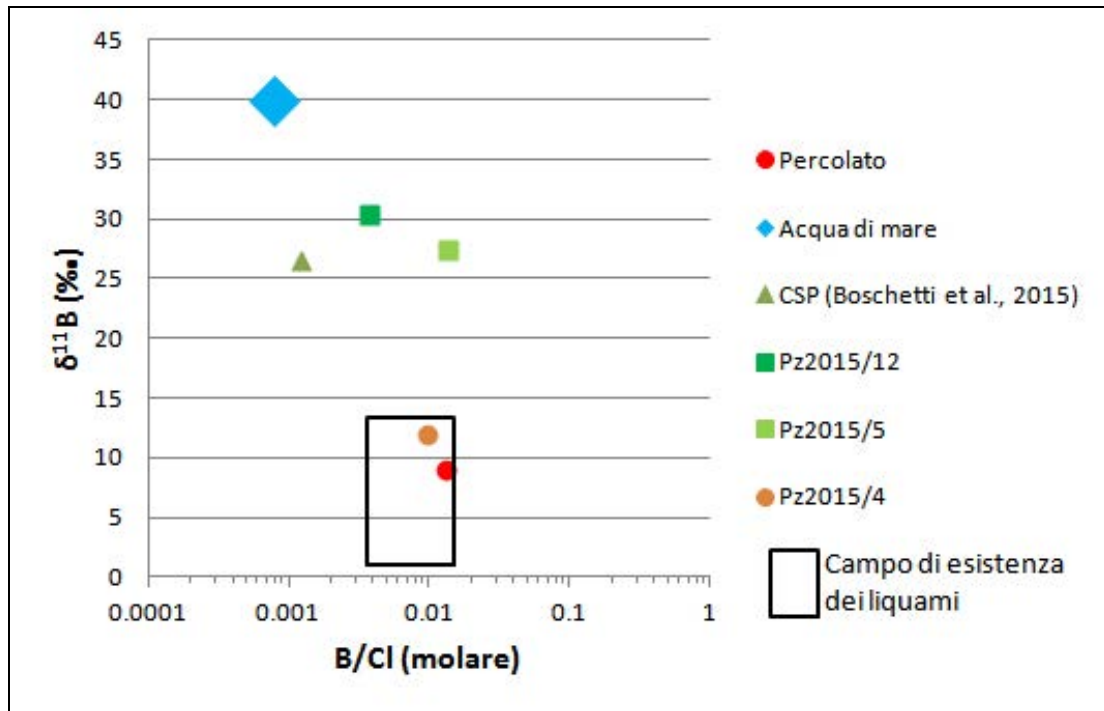


Figura 6.9: Rapporto B/Cl vs  $\delta^{11}\text{B}$  nelle acque sotterranee, nel percolato e in dati bibliografici

#### 6.4. Sintesi dei risultati delle indagini isotopiche

Le indagini isotopiche possono in generale fornire indicazioni ulteriori rispetto le sole indagini chimiche, in particolare sono utili a definire meglio l'origine, l'età e l'evoluzione/miscelamento che le acque sotterranee subiscono nel tempo. Ciò è utile a definire meglio il modello concettuale del sito e individuare con maggiore dettaglio la sorgente di contaminazione e l'eventuale estensione del plume di contaminazione medesima.

Tra gli isotopi determinati nell'area di studio, il percolato risulta avere, rispetto tutti gli altri campioni di acque, elevati valori di deuterio e di trizio, mentre valori relativamente bassi di  $\delta^{11}\text{B}$ , che permettono di mostrare una netta differenziazione di composizione isotopica tra il percolato e le acque sotterranee e superficiali, evidenziando in particolare nelle singole stazioni quanto segue:

- gli isotopi stabili dell'ossigeno e dell'idrogeno delle acque superficiali del Rio Rondinella si dispongono secondo le rette standard delle precipitazioni, dove i maggiori scostamenti sono da imputare a fenomeni di evaporazione più intensi nella campagna di febbraio, preceduta da un periodo con assenza di precipitazioni, rispetto la campagna di marzo che è stata invece preceduta da abbondanti precipitazioni. Le acque del Rio Rondinella non risultano pertanto interessate da contaminazione di percolato, caratterizzato da elevati valori di deuterio, non evidenziando a valle della discarica un eccesso di deuterio rispetto le precipitazioni locali;
- gli isotopi stabili dell'ossigeno e dell'idrogeno non evidenziano contaminazioni di percolato nelle acque sotterranee sia interne al sito che all'esterno. I dati isotopici nelle diverse stazioni si dispongono con buona approssimazione secondo le rette standard delle acque meteoriche. Scostamenti più significativi tra le diverse campagne si riscontrano, per gli isotopi dell'ossigeno, nella stazione Pz2015/2, che possono essere imputabili a fenomeni di evaporazione oppure alle condizioni di equilibrio solido-liquido governate da pH molto elevati per la presenza in profondità, alla base dell'argine della discarica, di materiali stabilizzati a calce. La distribuzione dei rapporti isotopici ossigeno-deuterio secondo le rette

- di precipitazione meteorica indica inoltre che le acque sotterranee campionate sono di prevalente origine meteorica di infiltrazione diretta dalla superficie;
- il contenuto di trizio nelle stazioni indagate è confrontabile a quello delle acque meteoriche del periodo di campionamento e, considerando che il trizio nel percolato risulta essere più elevato di due ordini di grandezza, non risultano evidenti fenomeni di contaminazione. Ciò conferma l'origine delle acque sotterranee come già evidenziato dagli isotopi di ossigeno e deuterio. Solo nella stazione Pz2015/2, interna all'area rimaneggiata circostante le vasche V1 e V2 e al piede dell'argine di valle della discarica, si registra il valore massimo relativo di trizio misurato nei piezometri che può indicare fenomeni di mescolamento di acque meteoriche di infiltrazione con percolato derivante dalle precedenti perdite delle vasche o dai più recenti trafileamenti di percolato precedenti la realizzazione della trincea;
  - il trizio nei piezometri a valle dell'area rimaneggiata (piezometri Pz2015/5-6) risulta di poco più basso rispetto il piezometro Pz/2015/12, evidenziando nel primo caso acque meteoriche caratterizzate da circolazione più lenta rispetto al piezometro vicino al Rio Rondinella (Pz/2015/12), dove le acque sotterranee possono avere una maggiore connessione idraulica con il Rio stesso;
  - il rapporto tra la composizione isotopica del boro ( $\delta^{11}\text{B}$ ) e il contenuto totale di boro normalizzato rispetto ai cloruri ha permesso di individuare l'origine del boro nelle diverse stazioni di monitoraggio, che seppure in numero limitato, sono significative a caratterizzare il potenziale percorso di migrazione dall'area rimaneggiata vicino le vasche V1 e V2 fino al Rio Rondinella;
  - la composizione isotopica del boro nel piezometro Pz2015/4 (area rimaneggiata in prossimità delle vasche V1 e V2) è confrontabile con quella del percolato ed entrambe risultano avere una composizione che rientra da bibliografia nel campo di esistenza dei liquami, pertanto di chiara origine antropica;
  - la composizione isotopica del boro ha permesso inoltre di attribuire alle stazioni Pz2015/5-12 un'origine naturale confrontabile con acque della medesima facies geochemica presenti in zone prossime all'area di studio, che da bibliografia risultano avere una composizione isotopica del boro intermedia, il cui estremo è rappresentato dalla composizione media dell'acqua di mare.



## 7. Valutazione del monitoraggio di novembre 2016

L'ultimo monitoraggio del 2016 è stato effettuato nel mese di novembre, al fine di verificare l'andamento nel tempo dei diversi parametri chimici, sia dei contaminanti che degli isotopi dell'ossigeno e deuterio nei piezometri della rete di monitoraggio individuata. I parametri chimici dei contaminanti sono riportati nel documento di Arpae Sezione di Bologna (2017), dal quale si evince che si confermano gli esiti dei monitoraggi precedentemente effettuati. In particolare si riassume quanto segue:

- nei piezometri adiacenti le vasche di stoccaggio di percolato V1 e V2, è stata riconfermata la presenza di alcuni metalli (arsenico, nichel e boro) nonché di solfati e nitriti in concentrazioni superiori ai valori soglia CSC definiti dalla vigente normativa per le acque sotterranee. Tali caratteristiche qualitative delle acque confermano lo stato di contaminazione riconducibile a perdite di percolato, come individuato nel procedimento di sito contaminato;
- nei piezometri ubicati a valle delle vasche V1 e V2 si riconfermano i dati ottenuti nelle precedenti campagne con concentrazioni inferiori di metalli (arsenico e nichel), a fronte di concentrazioni generalmente superiori di solfati, boro e manganese. E' stata riconfermata la presenza di fenoli nella stazione Pz2015/7 in concentrazioni misurabili, ma comunque inferiori alle CSC;
- nei piezometri esterni alla discarica, si riconfermano i valori superiori alle CSC per solfati, manganese e boro registrati nelle precedenti campagne ed uno sporadico superamento di nichel in un solo piezometro;
- i piezometri di Bianco sono risultati non campionabili per assenza di acqua, come anche i piezometri Pz2015/3-9-10-13;
- l'analisi degli andamenti delle concentrazioni dei singoli parametri nelle acque sotterranee dei piezometri per le diverse campagne analitiche, non mostra, per nessun parametro, alcun trend definito di crescita o decrescita delle concentrazioni.

Al fine di fornire un quadro omogeneo del monitoraggio effettuato, si riportano di seguito le misure di livello della falda nella campagna di novembre (Tabella 7.1; Figura 7.1), i parametri chimico-fisici misurati durante il campionamento (Tabella 7.2), gli esiti analitici dei parametri aggiuntivi (Tabella 7.3) e le determinazioni isotopiche di ossigeno e deuterio (Tabella 7.4; Figura 7.2).

Dalle misure dei livelli di falda si osserva che i piezometri Pz2015/1-2-6 presentano un livello più alto della profondità di inizio dei filtri, evidenziando una falda in pressione di modesta entità ma persistente nel tempo, come già osservato nelle misure precedenti (v. Tabelle 3.4 e 3.5). Le stazioni Pz2015/6-7-8 non evidenziano variazioni del livello nel tempo. Si fa presente che il campionamento di novembre è stato preceduto da un periodo significativamente lungo caratterizzato da assenza di precipitazioni (v. Figura 3.2), e in contemporanea risultava attivo dall'estate 2016 il sistema di emungimento nella zona rimaneggiata, prossima alle vasche V1 e V2, al fine di mantenere basso il livello di falda e impedire alla stessa di superare il dosso naturale collocato a monte del piezometro Pz2015/5, come da prescrizioni della Conferenza dei Servizi del 22/7/2016

([https://www.arpae.it/get\\_documento\\_sac.asp?id=/2016/7/26/2/20160726105518032104587935393216619](https://www.arpae.it/get_documento_sac.asp?id=/2016/7/26/2/20160726105518032104587935393216619)).

Pertanto, l'emungimento ha influito in particolare nell'area rimaneggiata (v. Figura 7.1), nelle stazioni Pz2015/4-3 (quest'ultima senza acqua in novembre), mentre ha influito meno in Pz2015/5, dove risultano evidenti gli effetti stagionali, come peraltro avviene in tutte le altre stazioni ubicate lungo i bordi dell'area occupata dalle vasche (Pz2015/9-10-11-13 diversi dei quali senza acqua in diversi periodi dell'anno), dove la morfologia e lo spessore intercettato delle diverse unità A, B e C

(V. Tabella 3.2) governano la capacità di infiltrazione e mobilità delle acque sotterranee, seppure di limitata entità. Le stazioni Pz2015/6-7-8 risultano non risentire di alcun effetto, né degli emungimenti e tanto meno stagionale (solo il Pz2015/7 evidenzia un debole segnale stagionale primaverile), e ciò è spiegabile considerando la loro posizione morfologica, le elevate profondità dei piezometri che intercettano per ampi spessori, rispetto le altre stazioni, l'Unità B caratterizzata da materiali allentati/alterati meno compatti rispetto le argille azzurre sottostanti e in grado di drenare acqua dalle zone circostanti più superficiali e mantenere costante il livello dell'acqua nel corso dell'anno. Infine la stazione Pz2015/12 che intercetta la sola Unità C (argille azzurre), che mostra un leggero andamento stagionale anche se non marcato, per effetto anch'essa della posizione morfologica e della probabile e parziale connessione idraulica, considerando i materiali sovra consolidati delle argille azzurre, con il Rio Rondinella. La prosecuzione delle misure di livello permetterà di perfezionare nel tempo i rapporti idrogeologici tra le diverse unità filtranti (A, B e C), le relative stazioni di monitoraggio, e il regime pluviometrico, necessari a definire nel dettaglio anche le relazioni stagionali esistenti con il Rio Rondinella in un contesto, seppure limitato spazialmente, di estrema complessità per via della natura argillosa dei materiali.

Tabella 7.1: Misure di livello della falda nei piezometri (soggiacenza e piezometria) – novembre 2016

Stazione	Quota PC (m s.l.m.)	Profondità inizio filtri (m)	Soggiacenza (m) 08/11/2016	Piezometria (m) 08/11/2016
Pz2015/1	120.08	2	0.82	119.26
Pz2015/2	122.66	3	2.82	119.84
Pz2015/3	122.86	3	secco	secco
Pz2015/4	122.91	3	6.54	116.37
Pz2015/5	118.55	3	7.19	111.36
Pz2015/6	114.01	2.5	1.81	112.20
Pz2015/7	113.14	3	4.17	108.97
Pz2015/8	117.32	3	4.81	112.51
Pz2015/9	120.49	3	secco	secco
Pz2015/10	125.67	2	secco	secco
Pz2015/11	109.38	2	6.8	102.58
Pz2015/12	110.07	2	2.87	107.20
Pz2015/13	110.93	2	secco	secco

Legenda: evidenziati **in grigio** i livelli di falda più elevati rispetto la profondità di inizio dei filtri.

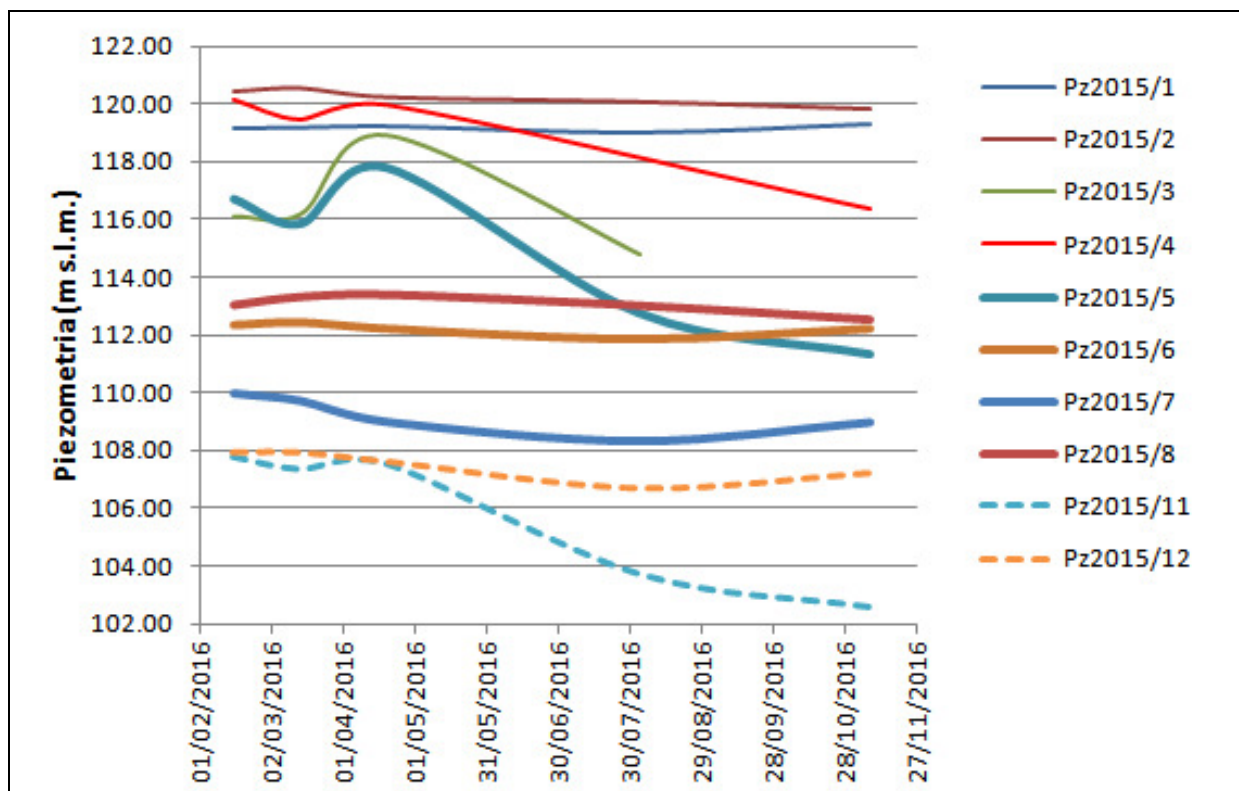


Figura 7.1: Andamento temporale della piezometria nel periodo febbraio-novembre 2016

Tabella 7.2: Parametri fisico-chimici misurati in campo durante i campionamenti di novembre 2016

Stazione	Temperatura (°C)	Potenziale Redox (mV)	Ossigeno disciolto (mg/l)
	08/11/2016	08/11/2016	08/11/2016
Pz2015/1	16.7	116	3.61
Pz2015/2	16.8	-178	3.97
Pz2015/4	13.9	138	3.18
Pz2015/5	13.0	11	4.58
Pz2015/6	14.9	-31	3.74
Pz2015/7	13.8	-128	3.41
Pz2015/8	14.7	-91	3.53
Pz2015/11	13.0	-63	4.08
Pz2015/12	15.1	-57	4.06

Tabella 7.3: Esiti analitici dei parametri aggiuntivi sui campioni di acque sotterranee - novembre 2016

Parametro	U.M.	Pz2015/1	Pz2015/2	Pz2015/4	Pz2015/5	Pz2015/6	Pz2015/7	Pz2015/8	Pz2015/11	Pz2015/12
Molibdeno (Mo)	µg/L	61	236	180	19	<5	<5	<5	<5	<5
Bario (Ba)	µg/L	58	23	126	71	37	88	36	30	39
Vanadio (V)	µg/L	61	38	76	7	<5	<5	<5	<5	<5
Calcio (Ca)	mg/L	130	57.5	81.9	60.5	236	213	75.3	138	549
Magnesio (Mg)	mg/L	54.7	11.5	19.5	76.4	164	237	79.3	169	580
Sodio (Na)	mg/L	1586	1211	978	1454	452	875	392	3036	1376
Potassio (K)	mg/L	111	40.8	71.1	64.6	213	97.4	41	106	80.1
Alcalinità (Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	mg/L	1305	1024	395	907	1021	1407	1007	1304	1202

Tabella 7.4: Esiti delle analisi isotopiche di ossigeno e deuterio nelle acque sotterranee- novembre 2016

Campione	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta\text{D}$ (‰)
	08/11/2016	
Pz2015/1	-6.26	-38.9
Pz2015/2	-6.04	-39.3
Pz2015/4	-7.58	-48.3
Pz2015/5	-6.64	-43.0
Pz2015/6	-7.69	-48.4
Pz2015/7	-7.19	-42.9
Pz2015/8	-6.63	-46.7
Pz2015/11	-5.48	-31.6
Pz2015/12	-7.26	-43.9

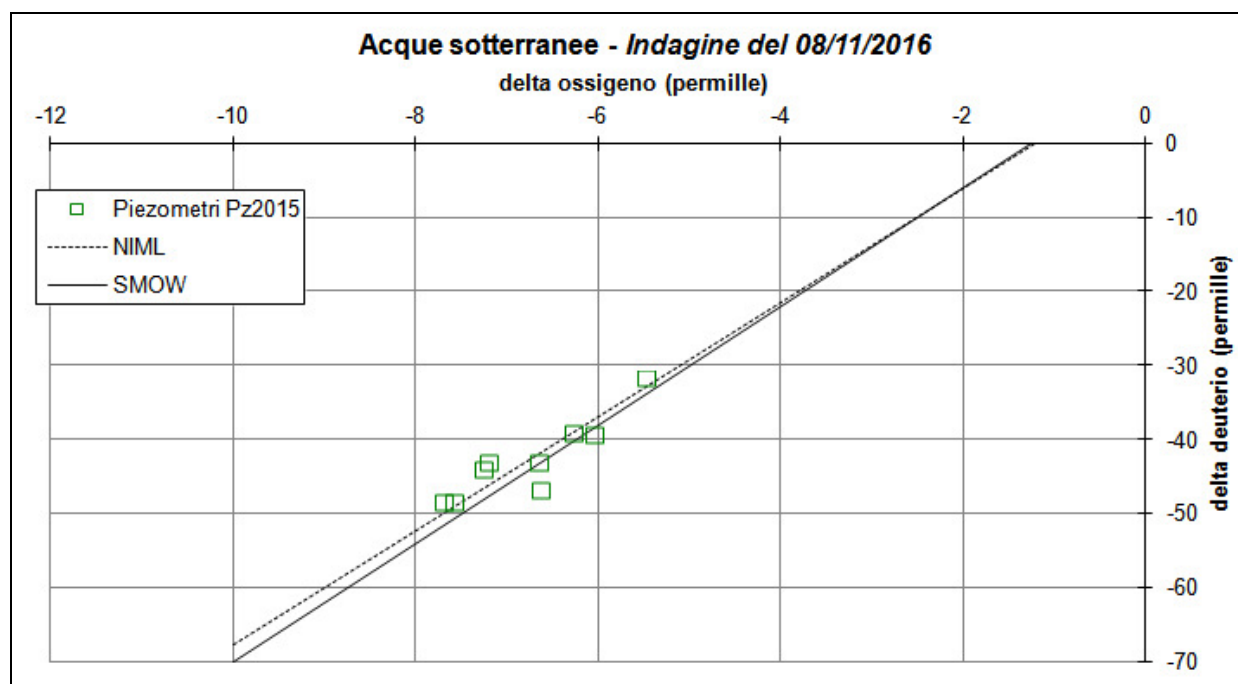


Figura 7.2: Rappresentazione determinazioni isotopiche di ossigeno e deuterio nelle acque sotterranee - novembre 2016

## Conclusioni

Nell'ambito del procedimento di sito contaminato, che ha interessato l'area di stoccaggio del percolato della discarica Tre Monti, oltre alle indagini chimiche eseguite secondo i criteri previsti dalla normativa tecnica e riconducibili essenzialmente alla individuazione delle matrici ambientali coinvolte dalla contaminazione e la identificazione e quantificazione degli inquinanti, vista la particolare situazione geologica nella quale si colloca la discarica, non ritenendo sufficientemente esaustiva una caratterizzazione/distribuzione dei soli inquinanti, come spesso avviene in situazioni di questo tipo, sono stati eseguiti approfondimenti di tipo geochimico e isotopico.

Nel primo caso sono state analizzate le facies idrochimiche presenti nei diversi piezometri, mentre le analisi isotopiche hanno riguardato alcuni isotopi (idrogeno, ossigeno, e boro) al fine di confrontare la qualità delle acque sotterranee con la composizione del percolato in modo da discriminare l'impatto determinato dalla fuoriuscita del percolato dalle vasche in cui era stoccato. Non è stato, tuttavia, possibile confrontare le caratteristiche delle acque sotterranee sottostanti il sito con acque da aree esterne e lontane dal sito (cosidette aree bianche) in quanto i piezometri realizzati nelle suddette aree sono sempre risultati privi di acqua.

Contestualmente alle analisi sulle acque sotterranee sono state indagate le caratteristiche del percolato prodotto dalla discarica la cui composizione è stata confrontata con quella delle acque dei piezometri, anche al fine di determinare dei potenziali traccianti di contaminazione: uno dei principali è risultato essere il parametro "fenoli", principalmente sotto forma di clorofenoli e metilfenoli, di cui nonostante si siano rilevate tracce in alcuni piezometri interni non si è rilevata la presenza in nessun piezometro esterno al sito di discarica.

L'approfondimento geochimico delle acque, che ha riguardato l'analisi di diversi cationi e anioni, ha avuto l'obiettivo di caratterizzare la "facies" idrochimica delle acque e del percolato, in modo da verificare nel tempo la stabilità delle facies in relazione al possibile mescolamento delle acque sotterranee con le acque meteoriche, ed eventualmente con il percolato. Dall'indagine è risultato che la facies del percolato è molto diversa dalle acque sotterranee, evidenziando in diversi casi situazioni di diluizione di queste ultime da parte delle sole acque meteoriche.

L'analisi statistica fattoriale, tra le diverse risultanze fornite, ha consentito di confermare come nel tempo vi sia stato un dilavamento delle unità più superficiali di suolo ed, in particolare, da quelle più permeabili e rimaneggiate corrispondenti alle aree dove sono state localizzate le vasche di stoccaggio di percolato che hanno avuto delle perdite; tale risultanza è stata testimoniata dal basso contenuto di cloruri, associato a processi di mobilizzazione del manganese dalla matrice solida alle acque, i cui processi sono governati dalla stabilità degli ossidi e idrossidi presenti nella matrice solida.

In relazione ad alcune esperienze riportate in letteratura relativamente all'utilizzo di metodi isotopici, per individuare la presenza di contaminazioni della matrice acque, è stato eseguito un approfondimento con gli isotopi stabili dell'ossigeno e dell'idrogeno nelle acque sotterranee sia interne che esterne al sito di discarica che non ha evidenziato contaminazioni da percolato e contestualmente ha permesso di definire l'origine delle acque sotterranee campionate che sono risultate essere acque prevalentemente meteoriche, di infiltrazione dalla superficie.

Il monitoraggio con isotopi è stato esteso anche alle acque superficiali del Rio Rondinella che anch'esse non sono risultate interessate da contaminazione da percolato, dal momento che a valle della discarica non è stato riscontrato alcun eccesso di deuterio rispetto alle precipitazioni locali.

Le misure del trizio hanno confermato l'origine meteorica delle acque sotterranee, evidenziando una netta distinzione tra contenuto di trizio nel percolato, molto alto, rispetto a quello delle acque sotterranee, il cui contenuto è risultato paragonabile a quello delle acque meteoriche; il massimo valore di trizio nelle acque sotterranee è stato riscontrato in un piezometro (Pz2015/2) situato

all'interno dell'area rimaneggiata, presumibilmente da attribuire ad un modesto fenomeno di mescolamento di acque meteoriche con il percolato, fuoriuscito dalle vasche di stoccaggio. Inoltre, il contenuto di trizio rilevato in uno dei piezometri esterni (Pz2015/12) ha evidenziato fenomeni di arricchimento di trizio con acqua più "recente" derivante presumibilmente da infiltrazione meteorica o dal limitrofo Rio Rondinella con cui l'acqua sotterranea può essere in connessione, tramite livelli sottili di limi finissimi.

L'analisi degli isotopi del boro, infine, ha permesso di discriminare le zone con presenza di boro di origine naturale rispetto alle zone in cui il boro può avere sia origine naturale che provenire da percolato. Attraverso il confronto con dati bibliografici relativi alla composizione isotopica e al contenuto totale di boro e cloruri, è stato evidenziato come la composizione isotopica del boro, nelle acque sotterranee prelevate dai piezometri posti nell'area rimaneggiata nell'intorno delle vasche di stoccaggio, è confrontabile con quella del percolato, mentre nei piezometri posti in prossimità del Rio Rondinella presenta caratteristiche di origine naturale e un rapporto isotopico confrontabile con campioni di acque della medesima facies geochimica presenti in prossimità dell'area di studio.

## Bibliografia

- Agostini G., Aloisi M., Bemporad E., Di Toppa P., Forni A., Lo Monaco A., Luchetti L., Riberti R., Sconocchia A., Verginelli I., Villani I., 2016. Determinazione e gestione dei livelli di guardia per il monitoraggio delle discariche. Relazioni con i siti contaminati. RECONnet, Rev 0, Febbraio 2016, [http://www.reconnet.net/Docs/Bonifiche\\_discariche\\_REV%200.pdf](http://www.reconnet.net/Docs/Bonifiche_discariche_REV%200.pdf)
- Arpae Sezione di Bologna, 2016a. Esiti delle attività di controllo e monitoraggio - Anno di gestione 2015. Discarica di rifiuti non pericolosi Herambiente SpA in Località Tre Monti di Imola. A cura di: Manuela Aloisi, Emanuela Lischi, Barbara Sotto Corona, Massimo Vezzali. 46pp. [https://www.arpae.it/cms3/documenti/Sez\\_BO\\_Report\\_Rifiuti/Relazione\\_web\\_2015\\_TREMONTI.pdf](https://www.arpae.it/cms3/documenti/Sez_BO_Report_Rifiuti/Relazione_web_2015_TREMONTI.pdf)
- Arpae Sezione di Bologna, 2016b. Conferenza dei Servizi del 12/02/2016: trasmissione esiti analitici dei campioni effettuati da Arpae a seguito di diffida ai sensi dell'art. 244 c.2 del D. Lgs. 152/06 e s.m.i. presso la discarica di rifiuti non pericolosi "Tre Monti", situata nel Comune di Imola in via Pediano n. 52. 14pp. [https://www.arpae.it/cms3/documenti/SezBO\\_TreMonti/Risultati\\_Campionamenti\\_Notifica\\_firmato.pdf](https://www.arpae.it/cms3/documenti/SezBO_TreMonti/Risultati_Campionamenti_Notifica_firmato.pdf)
- Arpae Sezione di Bologna, 2016c. Monitoraggio qualità delle acque superficiali del Rio Rondinella in località Tre Monti di Imola. Trasmissione esiti del monitoraggio gennaio – agosto 2016. 14pp. [https://www.arpae.it/cms3/documenti/SezBO\\_TreMonti/rondinella\\_2016/monitoraggio\\_gennaio\\_agosto/Monitoraggio\\_Rio\\_Rondinella\\_gennaio\\_agosto\\_2016.pdf](https://www.arpae.it/cms3/documenti/SezBO_TreMonti/rondinella_2016/monitoraggio_gennaio_agosto/Monitoraggio_Rio_Rondinella_gennaio_agosto_2016.pdf)
- Arpae Sezione di Bologna, 2016d. - Trasmissione degli esiti analitici dei monitoraggi effettuati da ARPAE nei mesi di Febbraio e Marzo 2016 sulle acque sotterranee presso la discarica e sulle acque superficiali del Rio Rondinella nel periodo novembre 2015-febbraio 2016. 30pp. [https://www.arpae.it/cms3/documenti/SezBO\\_TreMonti/TreMont\\_Esiti\\_acque\\_2016\\_WEB.pdf](https://www.arpae.it/cms3/documenti/SezBO_TreMonti/TreMont_Esiti_acque_2016_WEB.pdf)
- Arpae Sezione di Bologna, 2016e. Esiti delle attività di controllo e monitoraggio - Anno di gestione 2015. Discarica di rifiuti non pericolosi CO.SE.A S.p.A. - Consorzio Servizi Ambientali Località Ca' dei Ladri - Gaggio Montano. A cura di: Manuela Aloisi, Emanuela Lischi, Roberta Gandolfi, Massimo Vezzali. 25pp. [https://www.arpae.it/cms3/documenti/sez\\_bo\\_report\\_rifiuti/relazione\\_cosea\\_report\\_2015.pdf](https://www.arpae.it/cms3/documenti/sez_bo_report_rifiuti/relazione_cosea_report_2015.pdf)
- Arpae Emilia-Romagna, 2017. Trasmissione esiti analitici dei monitoraggi effettuati da ARPAE nei mesi di agosto e novembre 2016 sulle acque sotterranee presso la discarica per rifiuti non pericolosi HERAMBIENTE SpA situata in Comune di Imola, Località Tre Monti, via Pediano n° 52. 20pp. [https://www.arpae.it/dettaglio\\_generale.asp?id=3524&idlivello=1962](https://www.arpae.it/dettaglio_generale.asp?id=3524&idlivello=1962)
- Benini A., Martelli L., Amorosi A., Martini A., Severi P., 2009. Note illustrative della Carta Geologica d'Italia alla scala 1:50.000 – Foglio 239 Faenza. Ispra – Servizio Geologico d'Italia, S.EL.CA. s.r.l., Firenze.
- Boschetti T., Toscani L., Shouakar-Stash O., Iacumin P., Venturelli G., Mucchino C., Frape S.K., 2011. Salt Waters of the Northern Apennine Foredeep Basin (Italy): Origin and Evolution. *Aquatic Geochemistry*, 17, 71–108. DOI: 10.1007/s10498-010-9107-y
- Boschetti T., Toscani L., Salvioli Mariani E., 2015. Boron isotope geochemistry of Na-bicarbonate, Na-Chloride, and Ca-Chloride waters from the Northern Apennine Foredeep basin: Other pieces of the sedimentary basin puzzle. *Geofluids*, 10. DOI: 10.1111/gfl.12124
- Canziani R., Cossu R., 1989. Landfill hydrology and leachate production, sanitary landfilling: process, technology and environmental impact. Academic Press, San Diego, CA, 1989
- Celico P., 1986. *Prospezioni idrogeologiche*, Vol. 1. Liguori Ed., Napoli, 736 pp.
- Celico P., 2003. *Elementi di idrogeologia*. Liguori Ed., Napoli 145 pp.
- Christensen et al., 2001. Review biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Applied Geochemistry* 16, p. 659-718.
- Clark I., Fritz P., 1997. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Lewis, 328 pp.
- Davis J. C., 1986. *Statistics and data analysis in geology*. Wiley, II ed., 645 pp.

- Etioppe, G., G. Martinelli, A. Caracausi, and F. Italiano, 2007. Methane seeps and mud volcanoes in Italy: Gas origin, fractionation and emission to the atmosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L14303, doi:10.1029/2007GL030341
- Longinelli A., Selmo E., 2003. Isotopic composition of precipitation in Italy: a first overall map. *Journal of Hydrology*, 270, 75-88
- Regione Emilia-Romagna, 2005. Approvazione del Piano di tutela delle acque. Delibera n. 40 dell'Assemblea legislativa del 21 dicembre 2005. Bollettino Ufficiale Regione Emilia-Romagna n. 14 del 1/02/2006. <http://ambiente.regione.emilia-romagna.it/acque/temi/piano-di-tutela-delle-acque>
- Regione Emilia-Romagna, 2010. Delibera di Giunta n. 350 del 8/02/2010, "Approvazione delle attività della Regione Emilia-Romagna riguardanti l'implementazione della Direttiva 2000/60/CE ai fini della redazione e adozione dei Piani di Gestione dei Distretti idrografici Padano, Appennino settentrionale e Appennino centrale". <http://ambiente.regione.emilia-romagna.it/acque/temi/piani%20di%20gestione>
- Regione Emilia-Romagna, 2015a. Delibera di Giunta n. 2067 del 14/12/2015, "Attuazione della Direttiva 2000/60/CE: contributo della Regione Emilia-Romagna ai fini dell'aggiornamento/riesame dei Piani di Gestione Distrettuali 2015-2021. <http://ambiente.regione.emilia-romagna.it/acque/temi/piani%20di%20gestione>
- Regione Emilia-Romagna, 2015b. Delibera di Giunta Regionale del 12 Novembre 2015, n. 1781. Aggiornamento del quadro conoscitivo di riferimento (carichi inquinanti, bilanci idrici e stato delle acque) ai fini del riesame dei Piani di Gestione Distrettuali 2015-2021. <http://ambiente.regione.emilia-romagna.it/acque/temi/piani%20di%20gestione>
- Tazioli A., 2011. Landfill investigation using tritium and isotopes as pollution tracers. *Aqua Mundi*, 1, 83-91.
- Tazioli A., Boschi G., Carlini A., 2002. Monitoraggio dell'inquinamento da discariche: metodi isotopici per individuare la presenza di contaminazione delle acque sotterranee, *Giornale di Geologia Applicata* 2, p. 130-136.
- Zambrini A., 2011. Spostamenti nelle bocche dei "bollitori" di Bergullo (Imola). *Quaderno di Studi e Notizie di Storia Naturale della Romagna*, 34: 125-129. ISSN 1123-6787