

Ti è stato notificato il protocollo :

Convenzione FORNACI2: Trasmissione Report finale impianto Le Fornaci
link

Indagini ed analisi integrative per la definizione dei valori di fondo geochimico naturale di parametri inorganici nelle acque sotterranee nell'area interessata dagli impianti per la gestione dei rifiuti "Le Fornaci" e "Casale Bussi" nel territorio del Comune di Viterbo (VT)



REPORT FINALE IMPIANTO "LE FORNACI"

Novembre 2020

Indagini ed analisi integrative per la definizione dei valori di fondo geochimico naturale di parametri inorganici nelle acque sotterranee nell'area interessata dagli impianti per la gestione dei rifiuti "Le Fornaci" e "Casale Bussi" nel territorio del Comune di Viterbo (VT)

Responsabile del progetto: Dott.ssa Elisabetta Preziosi

Coordinamento tecnico-operativo: Dott. Stefano Ghergo

Campionamento, analisi, elaborazione dati e validazione dei risultati: Dott.ssa Eleonora Frollini, Dott. Daniele Parrone

Coordinamento delle attività dei laboratori della sede di Bari: Dott. Giuseppe Mascolo

Collaboratori Tecnici: Giuseppe Bagnuolo, Ruggero Ciannarella, Francesca Falconi

REPORT FINALE IMPIANTO "LE FORNACI"

Novembre 2020

Sommario

Premessa	3
1 Introduzione	4
2 Inquadramento dell'area	5
3 Metodi	6
3.1 Metodologie di campionamento ed analisi	6
3.2 Metodologie analitiche	8
3.3 Metodo per il calcolo del valore di fondo geochimico naturale	11
4 Risultati	12
4.1 Livelli piezometrici	12
4.2 Parametri chimico-fisici	14
4.3 Risultati analisi chimiche e isotopiche	16
Sostanze inorganiche	16
Carbonio organico disciolto (DOC)	19
Isotopi	20
4.4 Calcolo del VFN e confronto delle popolazioni "ESTERNI" e "FORNACI"	23
4.5 Approfondimento sui solfati	26
5 Conclusioni	29

6 Riferimenti	30
Allegato 1- Risultati analisi chimiche 2020	31
Risultati analisi chimiche di gennaio 2020.....	31
Risultati analisi chimiche di giugno-luglio 2020.....	32
Allegato 2 – Boxplot campagne 2017, gennaio 2020 e giugno-luglio 2020	34
Arsenico	34
Boro	35
Cloruri	35
Fluoruri	36
Ferro	36
Manganese	37
Nichel.....	37
Solfati.....	38
Uranio	38

Premessa

A seguito della Determinazione B5741 del 06/11/2009, la Regione Lazio ha avviato approfondimenti specifici in relazione ai valori di fondo geochimico naturale di riferimento anche e soprattutto per l'avvio del piano di intervento previsto dalla legge. In questo ambito si inserisce la Convenzione stipulata da IRSA-CNR con la Regione Lazio, finalizzata all'esecuzione di una "Indagine per la definizione dei valori di fondo geochimico naturale dei parametri inorganici previsti dal D.lgs. 152/06 (all. 5 tab. 2) relativamente alla discarica sita in loc. Le Fornaci nel comune di Viterbo (VT) gestita dalla soc. Ecologia Viterbo s.r.l." (acronimo "FORNACI"), che si è conclusa con il report consegnato in data 14/12/2018 (IRSA-CNR, 2018a). Dai risultati delle attività svolte nell'ambito di tale Convenzione è stato riconosciuto il maggior valore di fondo geochimico naturale per fluoruri (2.42 mg/L) e arsenico (20.5 µg/L) per il sito di Le Fornaci.

Nella stessa relazione si suggeriva che gli sforamenti delle CSC per Fe, Mn e SO₄ osservati in alcuni piezometri potessero essere imputabili a condizioni naturali in relazione alla compagine geochimica peculiare osservata in quei punti di monitoraggio. Si concludeva che gli sforamenti per Fe e Mn, confrontabili con il range di valori individuato dalla facies riducente nell'area vasta, sarebbero potuti essere meglio definiti con ulteriori studi sul territorio, estesi anche nei settori meridionali non ancora indagati, o con ripetuti campionamenti dei punti redox negativi già individuati in modo da estendere il dataset in senso temporale, come previsto dalle Linee guida ISPRA (2017). Infine si proponeva un approfondimento dello studio basato sull'analisi degli isotopi della molecola d'acqua ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, ^3H) e del carbonio inorganico disciolto ($\delta^{12}\text{C}$), l'analisi degli eventuali gas (CO₂,

CH₄) disciolti in falda, per dirimere alcuni dubbi non chiariti sui processi naturali e antropici che possono influenzare la composizione geochemica delle acque sotterranee. Simultaneamente allo studio “FORNACI” sopra citato IRSA-CNR ha svolto un’analoga indagine presso l’impianto TMB di Casale Bussi (acronimo “CASALE BUSSI”) su incarico di Ecologia Viterbo s.r.l., che si è conclusa con la consegna della relazione finale in data 8 marzo 2018 (IRSA-CNR, 2018b). In base ai risultati di tale studio, nel settore relativo a Casale Bussi è stato possibile definire il VFN per arsenico (19.9 µg/L) e fluoruri (2.06 mg/L) con livello di confidenza “medio” per la sola facies ossidante ed è stata proposta una modifica alle relative CSC, mentre non venivano modificate le CSC degli altri parametri per i quali erano state osservate eccedenze (Mn, Fe) per le stesse motivazioni sopra riportate. Anche per questo sito si concludeva quindi che ulteriori studi sul territorio e/o un’estensione del dataset in senso temporale, come previsto dalle Linee guida ISPRA (2017), avrebbero permesso di meglio definire la facies redox negativa a cui sono associate le eccedenze di Fe e Mn. Si proponeva infine un approfondimento dello studio, integrato con l’analisi degli isotopi dell’acqua, del carbonio inorganico disciolto ed eventualmente dei gas disciolti in acqua di falda (CO₂, CH₄), per dirimere alcuni dubbi in particolare sulla origine del carbonio organico rinvenuto in concentrazioni significative ad uno dei punti spia.

Con la Determinazione G11530 del 3/9/2019 la Regione Lazio stabilisce che IRSA-CNR debba svolgere gli approfondimenti sopra menzionati con finanziamento a carico di Ecologia Viterbo s.r.l. La Convenzione per questi studi è stata siglata il 13/01/2020 (vs protocollo VT2020/0110, ns protocollo 178/20) e prevedeva due campagne di monitoraggio. La prima, da svolgere su tutti i 9 punti esterni riducenti individuati negli studi precedenti sopra riportati, nei 3 piezometri interni al TMB di Casale Bussi e in 6 punti interni alla discarica Le Fornaci, è stata effettuata a gennaio 2020 e i risultati sono stati presentati nel data report di aprile 2020. La seconda campagna, i cui risultati vengono di seguito riportati e discussi insieme ai precedenti, è stata svolta a giugno-luglio 2020. Inizialmente si prevedeva il campionamento dei soli punti esterni (in modo da avere tre dati per ciascuno dei nove punti). Per sopraggiunte esigenze si è reso necessario un ulteriore campionamento della rete del sito “Casale Bussi” per complessivi 6 punti spia, per integrare nello studio i tre nuovi punti spia realizzati nel corso del 2020 (N4, N5, N6) che non erano ancora pronti durante il monitoraggio di gennaio (vedi “ADDENDUM ALLA CONVENZIONE” del 25 06 2020).

1 Introduzione

L’obiettivo di questo studio di approfondimento è la stima dei valori di fondo relativamente alla facies riducente già individuata nel precedente studio (IRSA-CNR, 2018a, 2018b), in particolare per gli elementi ferro e manganese per i quali gli studi precedenti non erano pervenuti ad una risposta soddisfacente, a causa del limitato numero di punti campionati per tale facies (9). Per tale motivo è stato effettuato il campionamento ripetuto dei 9 punti esterni (già identificati in precedenza come facies redox riducente per

cause naturali) per estendere il dataset in senso temporale (incrementando da 9 a 27 le osservazioni totali) in modo da poter rientrare nel caso D (con Osservazioni totali $O_{tot} \geq 10$) delle Linee Guida ISPRA (2017). Come riportato dalle suddette Linee guida “il VFN provvisorio sarà dato dal 90° percentile delle osservazioni totali disponibili O_{tot} derivate dal monitoraggio delle N SC che costituiscono il dataset (cioè includendo le dimensioni temporale e spaziale e previa valutazione degli outliers)” (N SC = Numero di Stazioni di Campionamento). Poiché l’area si estende per circa 60 km², sempre seguendo la LG, il livello di confidenza passerebbe quindi da “Molto basso” a “Basso” (Vedi LG par.3.4.3 e Tabella II, pagg.16-17).

Inoltre, poiché le eccedenze osservate per i solfati in alcuni piezometri dell’impianto Le Fornaci sembrano associate ad una compagine geochimica peculiare, questo studio si propone di approfondire l’origine di queste anomalie, svolgendo un’analisi comparativa fra le aree interne dei due impianti (TMB di Casale Bussi e discarica Le Fornaci) ed esterne (9 punti), in base alla caratterizzazione geochimica e isotopica delle acque sotterranee.

Lo studio è basato sulle medesime procedure operative e metodologie di campionamento ed analisi, nonché sulle medesime tecniche di definizione dei VFN, impiegate nel corso delle attività regolate dalla Convenzione con la Regione Lazio indicata nelle premesse.

Lo studio ha previsto la realizzazione di 2 campagne di monitoraggio semestrali: la prima svolta a gennaio 2020 sui 9 pozzi esterni, sui 6 punti di monitoraggio interni alla discarica Le Fornaci e i 3 punti di monitoraggio interni al TMB Casale Bussi, la seconda svolta tra giugno e luglio 2020 su 8 dei 9 punti esterni e sui 6 punti interni al TMB di Casale Bussi (mancata autorizzazione per il CB038 da parte del proprietario nella campagna di giugno-luglio).

Nel presente report vengono riportati i dati relativi alle due campagne svolte nei pozzi esterni e alla campagna svolta nei piezometri interni alla discarica Le Fornaci, facendo inoltre un confronto con quanto osservato nella campagna del 2017. Per i dati delle campagne condotte nei piezometri interni al TMB di Casale Bussi, si rimanda al report relativo a tale sito (IRSA-CNR, 2020).

2 Inquadramento dell’area

L’area investigata è la medesima dello studio integrato “FORNACI-CASALE BUSSI” precedente e si estende a settentrione e a monte idraulico dei due impianti per lo smaltimento dei Rifiuti Urbani gestiti dalla Società Ecologia Viterbo S.r.l., localizzati a circa 10 km di distanza tra di loro (Fig. 1). I punti esterni, selezionati tra quelli campionati in precedenza per la loro facies riducente, sono ubicati a NE del TMB di Casale Bussi (6) e a N e NO di Le Fornaci (3).

Per i dettagli si rimanda ai report finali presentati per il precedente studio condotto nell’area durante le convenzioni (IRSA-CNR, 2018a; IRSA-CNR, 2018b).

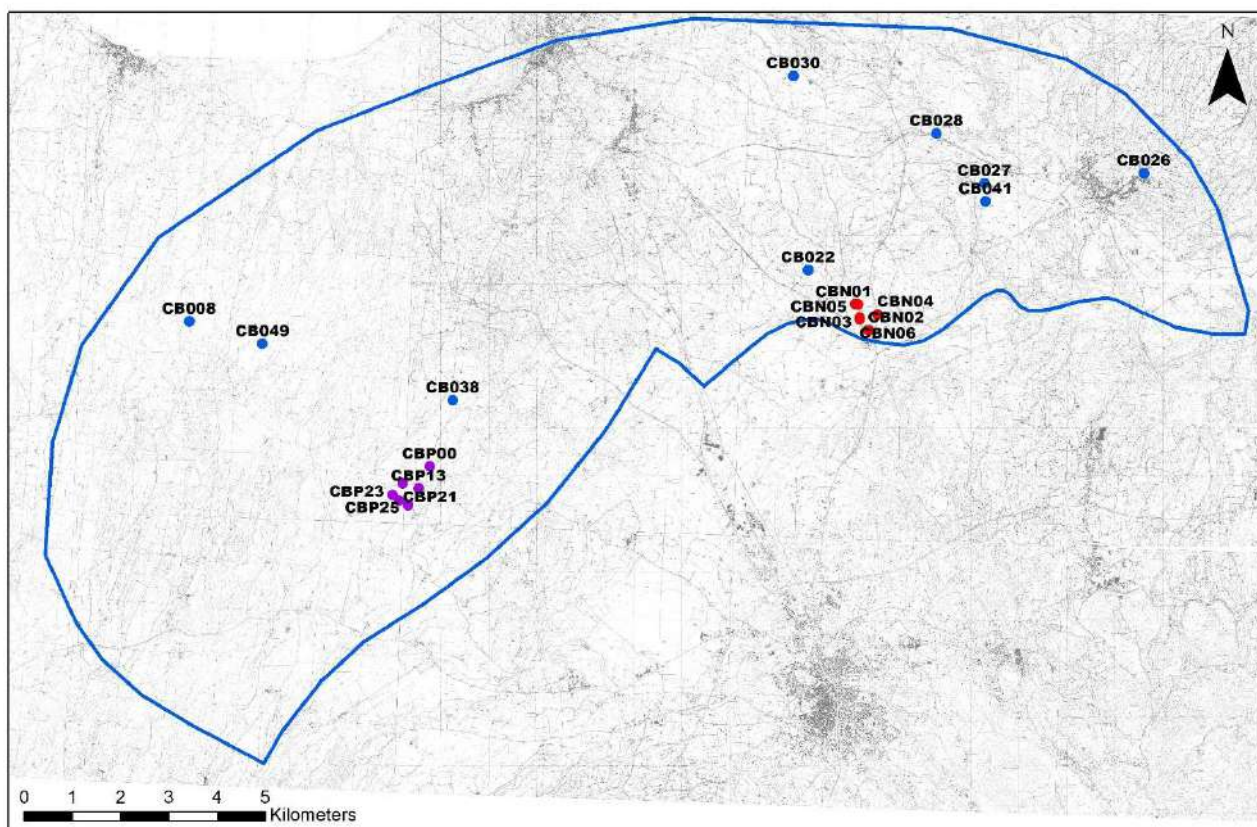


Figura 1 – Ubicazione dei punti campionati. In blu sono indicati i pozzi esterni, in rosso i punti di monitoraggio interni al TMB di Casale Bussi e in viola i punti di monitoraggio interni alla discarica Le Fornaci. La linea blu corrisponde all'area di indagine già investigata nello studio integrato "FORNACI-CASALE BUSSI"

3 Metodi

3.1 Metodologie di campionamento ed analisi

Le modalità di campionamento seguite nelle due campagne di monitoraggio sono quelle definite in Preziosi et al. (2017) e già applicate durante il precedente studio condotto nell'area.

I pozzi esterni (denominati con l'acronimo CBxxx) sono tutti dotati di pompa già installata e sono utilizzati per scopi irrigui o domestici. Anche i punti di monitoraggio interni alla discarica le Fornaci (CBPxx) sono già provvisti di pompa dedicata che è stata utilizzata sia per lo spurgo che per il campionamento.

Dove possibile è stata effettuata la misura del livello statico della falda (espresso come soggiacenza da bocca pozzo) con freatimetro prima dell'accensione della pompa. Prima del campionamento il pozzo/piezometro è stato spurgato per un tempo variabile da 10 minuti (per le opere già in funzione) a 160 minuti, e comunque fino a stabilizzazione dei parametri chimico-fisici (temperatura, pH, conducibilità elettrica, ossigeno disciolto e potenziale redox) monitorati tramite sonda multiparametrica AQUAREAD in cella di flusso (o in un recipiente aperto con acqua fluente laddove non è stato possibile collegare la cella alla tubazione di mandata della pompa). Avvenuta la stabilizzazione dei parametri, si è proceduto al campionamento.

Nella fase di campionamento sono state prelevate diverse aliquote per le analisi dei componenti inorganici, del carbonio organico disciolto (DOC) e per le analisi isotopiche (una selezione dei punti esterni nella prima campagna e tutti i punti campionati nella discarica Fornaci nella prima campagna). Le aliquote prelevate sono le seguenti:

- Un'aliquota da 250 ml in contenitore in HDPE di campione filtrato (0,4 μm) per le analisi degli anioni e dell'ammoniaca;
- Un'aliquota da 100 ml in contenitore in HDPE di campione filtrato (0,4 μm) e acidificato con HNO_3 a $\text{pH}<2$ immediatamente dopo la filtrazione in campo per le analisi dei cationi ed elementi in tracce;
- Un'aliquota da 50 ml di campione filtrato (0,7 μm) e acidificato con HCl immediatamente dopo la filtrazione in campo per le analisi del DOC. Il DOC è stato prelevato in falcon nella campagna di gennaio 2020 e in contenitori in HDPE in quella di giugno-luglio 2020 (come in quella di gennaio 2017).

Inoltre, sono state prelevate le seguenti aliquote:

- Un'aliquota da 250 mL tal quale in contenitore in HDPE (non trattato) in 4 punti esterni (CB008, CB028, CB038 e CB041) (1° campagna) da destinare alle analisi isotopiche della molecola d'acqua (^{18}O e ^2H) e del ^{13}C del carbonio inorganico disciolto (DIC);
- Un'aliquota da 1 L tal quale in contenitore in HDPE (non trattato) nel solo punto esterno CB038 per le analisi del trizio (^3H) (1° campagna);
- Un'aliquota da 250 mL tal quale in contenitore in HDPE (non trattato) in tutti i 6 punti di monitoraggio interni campionati alla discarica Le Fornaci (1° campagna) da destinare alle analisi isotopiche della molecola d'acqua (^{18}O e ^2H) e del ^{13}C del carbonio inorganico disciolto (DIC);
- Un'aliquota da 1 L (oppure due aliquote da 500 mL) tal quale in contenitore in HDPE (non trattato) per le analisi isotopiche del trizio (^3H) in tutti e 6 i punti interni a Fornaci (1° campagna);
- Un'aliquota da 250 mL tal quale in contenitore in HDPE (non trattato) da destinare alle analisi isotopiche di ^{18}O , ^2H e ^{13}C e due aliquote da 500 mL tal quale per le analisi isotopiche del ^3H del percolato VT3 nella discarica le Fornaci (1° campagna).

Tutti i contenitori (ad eccezione di quelli per le analisi isotopiche), le siringhe per la filtrazione, i portafiltro e i filtri sono stati opportunamente pretrattati. I materiali vengono lavati in acqua deionizzata o MilliQ dopo ogni prelievo.

I campioni vengono trasportati in borse refrigerate e conservati in laboratorio a $T<4^\circ\text{C}$.

Controlli di qualità (1° campagna)

Nella giornata del 13/01/2020, in corrispondenza del CBP00 (impianto Fornaci), è stato prelevato un bianco di campo (bottiglia marcata "BIANCOFOR") utilizzando l'acqua MilliQ e l'attrezzatura usata per il campionamento standard. Sono state prelevate tre aliquote destinate alle analisi del bianco per gli anioni, i cationi-elementi in traccia e il DOC.

Controlli di qualità (2° campagna)

Nella giornata del 18/06/2020, in corrispondenza del CB041 (esterno) è stato prelevato un bianco di campo (marcato "CBBIANCO3") utilizzando l'acqua MilliQ e l'attrezzatura usata per il campionamento standard, in due aliquote per le analisi dei cationi-elementi in traccia e del DOC.

3.2 Metodologie analitiche

Le analisi in laboratorio sono state condotte utilizzando i metodi descritti nel manuale "Metodi Analitici per le Acque" (ISBN 88-448-0083-7) edito dall'APAT con la collaborazione dell'Istituto di Ricerca sulle Acque, nonché dei metodi APHA, AWWA, WEF (1995, *Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater*). Si rimanda a tali documenti per una descrizione più dettagliata.

Più precisamente, sono state utilizzate le seguenti metodiche:

Cromatografia ionica: mediante cromatografo Thermo Scientific™ Dionex™ Aquion™ IC system per la determinazione di cloruri, fluoruri, bromuri, nitrati, nitriti, solfati e fosfati entro 24/48 ore.

Alcalimetria: tramite titolazione automatica con titolatore TitraLab AT1000 per la determinazione dei bicarbonati totali entro 24/48 ore.

Spettrometria di massa al plasma (ICP-MS): mediante spettrometro di massa con sorgente al plasma induttivo (Agilent technologies 7500c) con cella di collisione nella configurazione strumentale ORS (Octupole Reaction System) per la determinazione di alluminio, vanadio, cromo, manganese, ferro, arsenico, rubidio, stronzio, litio, bario, piombo, boro, nichel, rame, zinco, uranio entro 1 mese

E' stata scelta questa configurazione strumentale perché uno dei problemi maggiori della tecnica ICP-MS è quello delle interferenze spettrali isobariche, cioè di ioni/associazioni molecolari, di elementi presenti nella matrice o nel gas, che hanno la stessa massa molecolare (più precisamente lo stesso rapporto massa/carica) degli elementi da misurare.

L'ottimizzazione dei parametri strumentali è stata realizzata misurando la sensibilità e il livello degli ossidi e delle doppie cariche. La sensibilità in He mode è stata verificata misurando una soluzione certificata di 10 µg/L in HNO₃ all'1% degli isotopi ⁷Li, ⁸⁹Y, ⁵⁹Co, ¹⁴⁰Ce e ²⁰⁵Tl.

Allo scopo di valutare il risultato analitico dei metalli sono stati attivati, in accordo con le norme internazionali più recenti, dei programmi di controllo formale sulla qualità dei dati prodotti verificando le prestazioni attraverso l'analisi di materiali di riferimento certificati: *Trace Elements in Water* (NIST 1643e) e *Trace Elements in Natural Water* (NIST 1640A), ed i risultati ottenuti hanno mostrato una buona corrispondenza entro gli errori di misura tra valori certificati e valori determinati per la totalità degli elementi analizzati.

Spettroscopia di emissione al plasma (ICP-OES): mediante spettrometro *Perkin Elmer P400* per la determinazione di calcio, magnesio, sodio, potassio e silicio entro 1 mese. In tabella 1 sono riportati i limiti di rilevabilità strumentale per i parametri analizzati con le metodiche sopra descritte.

Tabella 1 - Limiti di rilevabilità strumentale per i parametri analizzati con le metodiche utilizzate

Parametro	Metodica	Limite di rilevabilità
F (mg/L)	IC	0,01
Cl (mg/L)	IC	0,03
Br (mg/L)	IC	0,02
NO₃ (mg/L)	IC	0,04
SO₄ (mg/L)	IC	0,02
NO₂ (mg/L)	IC	0,02
PO₄ (mg/L)	IC	0,04
NH₄ (mg/L)	Sp. UV/VIS	0,02
Na (mg/L)	ICP-OES	0,1
Mg (mg/L)	ICP-OES	0,1
K (mg/L)	ICP-OES	0,1
Ca (mg/L)	ICP-OES	0,1
Si (mg/L)	ICP-OES	0,1
Li (µg/L)	ICP-MS	0,1
B (µg/L)	ICP-MS	0,5
Al (µg/L)	ICP-MS	0,1
V (µg/L)	ICP-MS	0,1
Cr (µg/L)	ICP-MS	0,1
Mn (µg/L)	ICP-MS	0,1
Fe (µg/L)	ICP-MS	0,4
Ni (µg/L)	ICP-MS	0,1
Cu (µg/L)	ICP-MS	0,1
Zn (µg/L)	ICP-MS	0,1
As (µg/L)	ICP-MS	0,1
Rb (µg/L)	ICP-MS	0,2
Sr (µg/L)	ICP-MS	0,2
Ba (µg/L)	ICP-MS	0,2
Pb (µg/L)	ICP-MS	0,1
U (µg/L)	ICP-MS	0,1

Determinazione spettrofotometrica dell'azoto ammoniacale all'indofenolo: Gli ioni di ammonio reagiscono (a pH di 12,6) con ioni ipoclorito (questi creati in ambiente alcalino per idrolisi di ioni dicloroisocianurico) e ioni salicilato in presenza di nitroprussiato sodico come catalizzatore, per ottenere il blu indofenolo, misurabile spettrofotometricamente alla lunghezza d'onda di 690 nm. La colorazione visibile in realtà risulta verde poiché il complesso colorante blu è percepito in associazione con la colorazione gialla causata dall'eccesso di sodio nitroprussiato. Il range di misura è compreso tra 0.02 e 2.50 mg/L NH₄⁺.

La misura è stata condotta in campo con spettrofotometro HACH DR6000 su campioni filtrati a 0.4 µm.

Determinazione spettrofotometrica del cianuro con il metodo acido barbiturico-piridina: I cianuri reagiscono con il cloro a formare un clorocianato, che subito dopo reagisce con piridina in presenza di acido barbiturico, condensandosi, con la formazione di un colorante violetto, misurabile spettrofotometricamente alla lunghezza d'onda di 588 nm. Il campo di misura è compreso tra 0.01 e 0.60 mg/L CN⁻.

La misura è stata condotta in campo con spettrofotometro HACH DR6000 su campioni filtrati a 0.4 µm.

Determinazione spettrofotometrica dei nitriti con il metodo della diazotazione: I nitriti reagiscono in soluzione acida con ammine aromatiche primarie formando sali di diazonio. Questi formano con complessi aromatici, contenenti un gruppo ammino o idrossilico, coloranti azoici intensamente colorati. La misura spettrofotometrica è effettuata alla lunghezza d'onda di 515 nm. L'intervallo di misura è compreso tra 0.05 e 2.00 mg/L NO₂⁻.

La misura è stata condotta in campo con spettrofotometro HACH DR6000 su campioni filtrati a 0.4 µm.

Determinazione spettrofotometrica dei solfuri con il metodo Dimetil-p-fenilendiammina: Dimetil-p-fenilendiammina forma con idrogeno solforato un componente intermedio che si trasforma in blu di "leuco". Questo viene poi ossidato con ioni ferrici(III) in blu di metilene, misurabile spettrofotometricamente alla lunghezza d'onda di 666 nm. Il campo di misura è compreso tra 0.1 e 2.0 mg/L S²⁻.

La misura è stata condotta in campo con spettrofotometro HACH DR6000 su campioni filtrati a 0.4 µm.

Determinazione del Carbonio Organico Disciolto (DOC): la metodologia usata per analizzare il contenuto del Carbonio Organico Disciolto (DOC) è quella riportata nei "Manuali analitici per le Acque" (APAT-IRSA/CNR 2003). I campioni di acqua vengono filtrati immediatamente dopo il prelievo su filtri in fibra di vetro (precombusti in muffola a 480°C per quattro ore) e acidificati con HCl Suprapur 30-37%, fino a pH < 2. In queste condizioni, i carbonati e i bicarbonati vengono trasformati in CO₂ che viene allontanata dalla soluzione facendola gorgogliare per circa 10 minuti con un gas (aria purificata). Il campione viene quindi iniettato all'interno dell'analizzatore di carbonio totale (Shimadzu TOC-5000A) che utilizza la tecnica dell'ossidazione catalitica. La CO₂ gassosa viene determinata all'uscita del tubo di combustione mediante un rilevatore all'infrarosso (IR). Dalla misura dell'area del picco di assorbimento IR della CO₂ prodotta, corretto del bianco, si ricava la concentrazione del DOC, mediante confronto con una curva di taratura ottenuta con soluzioni e concentrazioni note comprese nel campo di indagine analitico. Lo standard utilizzato per la costruzione della curva di taratura è lo ftalato di potassio anidro (C₈H₅KO₄). Le analisi sono state effettuate entro 1 mese dal campionamento.

Analisi degli inquinanti organici volatili (composti organici aromatici, alifatici clorurati cancerogeni, alifatici clorurati non cancerogeni, alifatici alogenati cancerogeni, nitrobenzeni, clorobenzeni, fenoli e clorofenoli, ammine aromatiche): il metodo prevede l'utilizzo della tecnica dello spazio di testa dinamico (Purge and Trap) accoppiata alla Gas Cromatografia/Spettrometria di massa (metodo Composti organoalogenati volatili: metodo gascromatografico applicato allo spazio di testa dinamico, ISS.CAA.036.rev00). Le analisi sono state effettuate entro 1 settimana dal campionamento.

Le analisi isotopiche su campioni di acqua “tal quale” sono state affidate a ISO4 s.r.l., che ha i suoi laboratori presso l’Università degli Studi di Torino, direttamente da Ecologia Viterbo s.r.l. Presso quel laboratorio la composizione isotopica della molecola dell’acqua è determinata mediante la tecnologia Wavelength-Scanned Cavity Ring Down Spectroscopy (WS-CRDS), utilizzando uno strumento L2120-i della Picarro INC. I risultati sono espressi rispetto allo standard V-SMOW2 (Craig, 1961). Vengono utilizzati standard interni di laboratorio tarati rispetto agli standard internazionali W-SMOW2, SLAP e GISP. L’incertezza delle misure è di $\pm 0.2 \text{ ‰}$ per il $\delta^{18}\text{O}$ e $\pm 1 \text{ ‰}$ per il $\delta^2\text{H}$ come riportato dal certificato di analisi. La composizione isotopica dei carbonati disciolti ($\delta^{13}\text{C}$) è ottenuta mediante attacco acido del campione sottovuoto e successiva purificazione della CO_2 prodotta mediante trappole criogeniche in una linea di vuoto. Il protocollo analitico adottato è descritto in McCrea J. (1950). Il rapporto isotopico di $\delta^{13}\text{C}$ della CO_2 estratta è misurato tramite spettrometria di massa IRMS (Finnigan MAT 250). Lo standard interno di laboratorio utilizzato è l’M43, costituito da un campione di marmo di Carrara, tarato rispetto allo standard internazionale PDB. L’incertezza delle misure è di $\pm 0.2 \text{ ‰}$. Il tenore in Trizio (^3H) è determinato tramite conteggio delle emissioni β^- con scintillatore liquido (LSC). A causa dei deboli tenori di ^3H attualmente presenti nelle acque di precipitazione (e conseguentemente nelle acque sotterranee) il campione viene sottoposto ad un processo di arricchimento elettrolitico prima della misura. I risultati sono espressi in Unità Trizio (TU), corrispondenti a 1 atomo di Trizio per 10^{18} atomi di idrogeno e a 0.12 Bq (o 3.23 pCi) per litro di acqua. L’errore analitico associato ad ogni misura è riportato nella tabella dei risultati.

3.3 Metodo per il calcolo del valore di fondo geochimico naturale

Per il calcolo dei valori di fondo sono state seguite le “Linee guida recanti la procedura da seguire per il calcolo dei valori di fondo per i corpi idrici sotterranei (DM 6 luglio 2016)” pubblicate a giugno 2017 (ISPRA 2017). Come anticipato nella Introduzione, nel caso in esame la numerosità campionaria è inadeguata a descrivere la variabilità nel tempo e nello spazio dei parametri redox sensibili poiché il data set “ESTERNI” consta di soli 9 punti di monitoraggio (il minimo di stazioni per una numerosità adeguata nello spazio è 15, mentre per una adeguatezza nel tempo sono richieste almeno 8 misure a cadenza regolare per almeno due anni su almeno 80% delle stazioni, ISPRA 2017).

Per tale motivo è stato effettuato il campionamento ripetuto dei 9 punti esterni (già identificati in precedenza come facies redox riducente per cause naturali) per estendere il dataset in senso temporale (incrementando da 9 a 27 le osservazioni totali) in modo da poter rientrare nel caso D (con Osservazioni totali $O_{\text{tot}} \geq 10$) delle Linee Guida ISPRA (2017). La numerosità campionaria rimane “inadeguata” ma si rientra nella casistica per cui è possibile stabilire un VFN ancorché provvisorio.

Seguendo le LG, per individuare punti potenzialmente impattati da attività antropiche e quindi da escludere dal dataset per la definizione dei VFN, nella facies riducente viene utilizzato il limite di 0.375 mg/L dello ione ammonio, pari al 75% del corrispondente limite previsto per il consumo umano (0.5 mg/L).

Per ognuno dei parametri di interesse si è proceduto quindi con l'applicazione del test statistico di Huber (non parametrico) per l'individuazione degli outliers. Questi vengono esaminati prima di decidere se escluderli o meno dal dataset finale per la definizione dei corrispondenti VFN. Il test di Huber è da preferire per distribuzioni che risultino non parametriche anche dopo l'eliminazione degli outliers.

Nel caso in esame, seguendo le Linee Guida, il VFN è considerato provvisorio ed è dato dal 90° percentile delle osservazioni totali disponibili O_{tot} derivate dal monitoraggio delle N SC (N SC = Numero di Stazioni di Campionamento) che costituiscono il dataset, includendo quindi le dimensioni temporale e spaziale e previa valutazione degli outliers.

Le Linee guida forniscono un criterio per attribuire un livello di confidenza ai VFN calcolati in funzione della numerosità spaziale e temporale del data set, della dimensione dell'area indagata e del tipo di acquifero (libero o confinato), su 4 classi: Molto Basso, Basso, Medio, Alto. Poiché l'area si estende per circa 60 km², il livello di confidenza passerebbe quindi da "Molto basso" a "Basso" (Vedi LG par.3.4.3 e Tabella II, pagg.16-17).

4 Risultati

4.1 Livelli piezometrici

L'andamento piezometrico della campagna di gennaio 2020 (Fig. 2), durante la quale sono stati campionati i piezometri interni alla discarica Le Fornaci, è stato ricostruito a partire dalle soggiacenze misurate nei pozzi che, a causa dei criteri di selezione degli stessi, sono distribuiti in modo disuniforme nella zona di studio. Le quote piezometriche sono state calcolate in base alla quota del boccapozzo desunto dalla carta topografica per i punti esterni (precisione +/- 5 m) o dalla quota riferita da Ecologia Viterbo srl per i punti interni agli impianti. L'elaborazione è stata effettuata con kriging ordinario applicando un modello di tipo stabile. Data la scarsità di punti di osservazione e la loro distribuzione irregolare, i risultati della modellazione sono indicativi, in particolare nelle ampie zone dove non sono disponibili punti di misura. In figura 2 è mostrato in alto l'andamento regionale, che mostra una diminuzione delle quote piezometriche dal settore settentrionale verso SW e verso SE in direzione dei due impianti. In basso è mostrata la piezometria ricostruita con le medesime modalità per l'impianto della discarica di Fornaci, dove si osserva un generale deflusso da NNE (dal CBP00) verso SSW (CBP025).

Il grafico di figura 3 mostra la soggiacenza misurata a gennaio e giugno-luglio 2020 e il confronto, quando possibile, con quella misurata precedentemente, in un periodo che va da luglio a novembre 2017 sia per i pozzi esterni sia per i piezometri interni ai due siti. Dato l'ampio periodo di misura del 2017, il confronto con i dati del 2020 è solo indicativo. I valori osservati nelle due campagne del 2020 sono praticamente sovrapponibili tra loro; rispetto al 2017 invece si osservano variazioni (sia in diminuzione che in aumento) comprese tra pochi cm fino a 1,4 m senza tuttavia mostrare particolari tendenze.

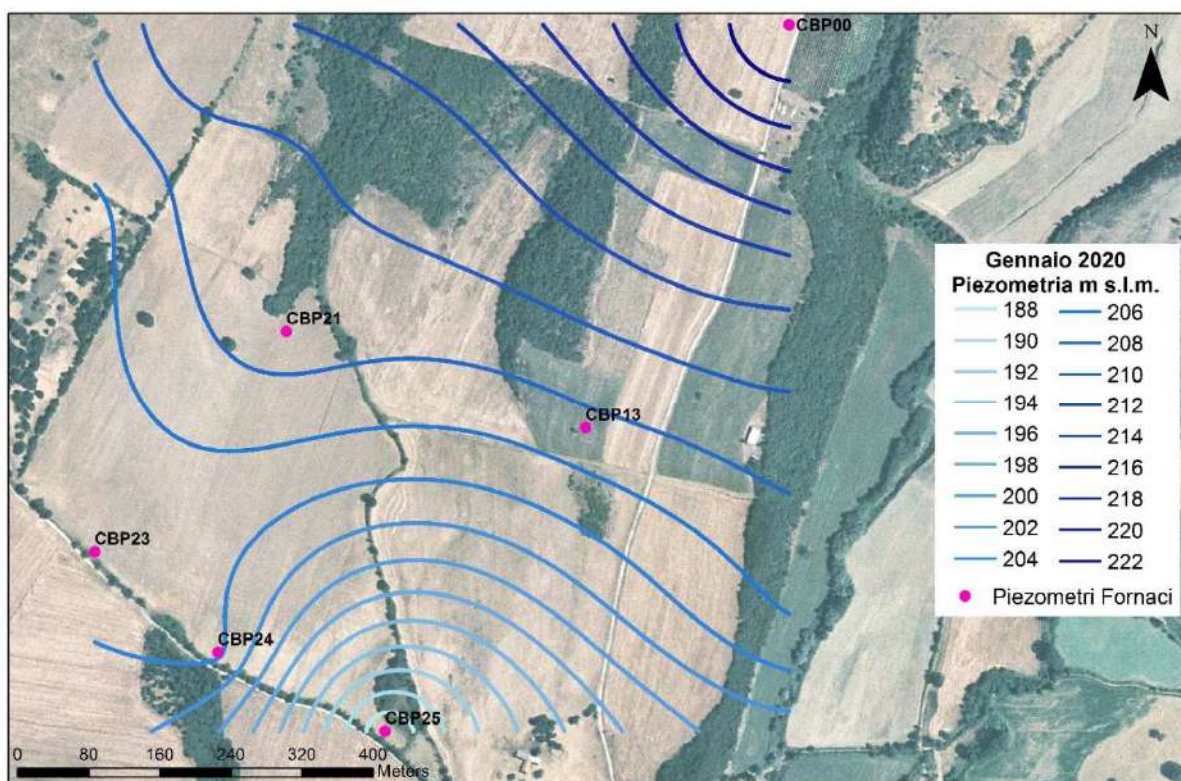
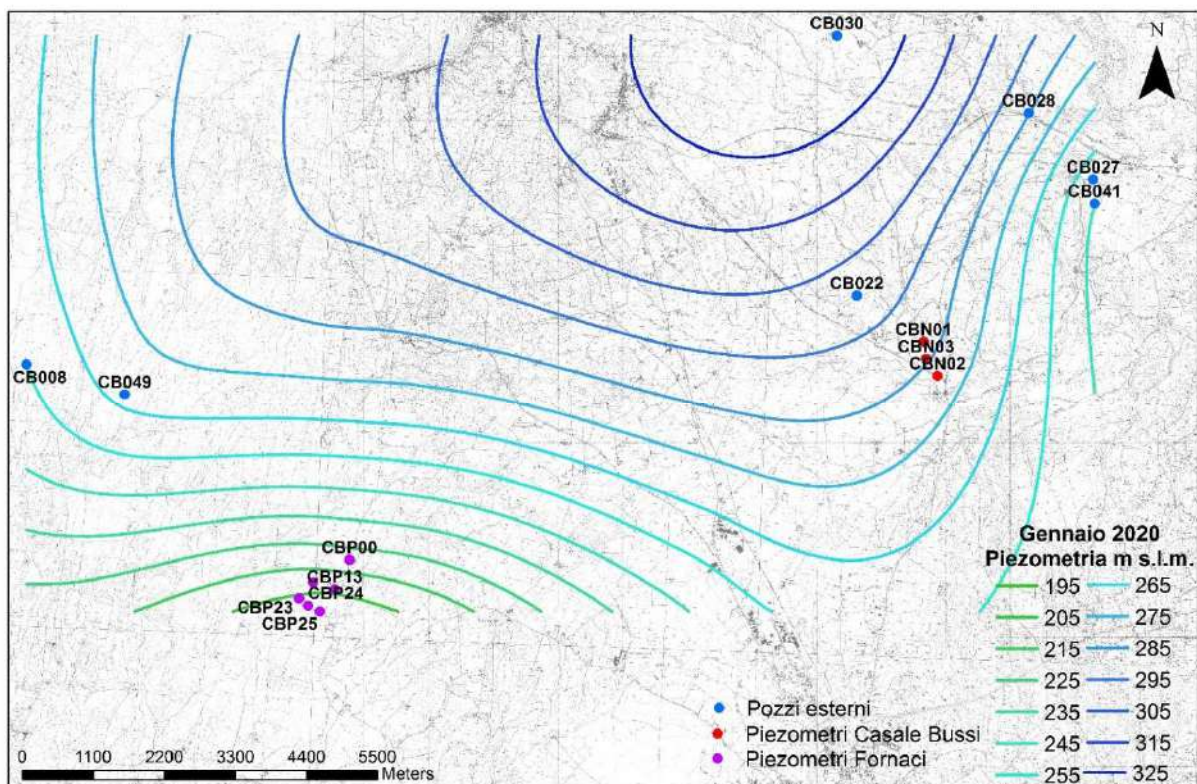


Figura 2 – In alto l'andamento piezometrico dell'area in esame ricostruito a partire dai dati misurati nella campagna di gennaio 2020, in basso è mostrato l'andamento della falda all'interno della discarica Le Fornaci

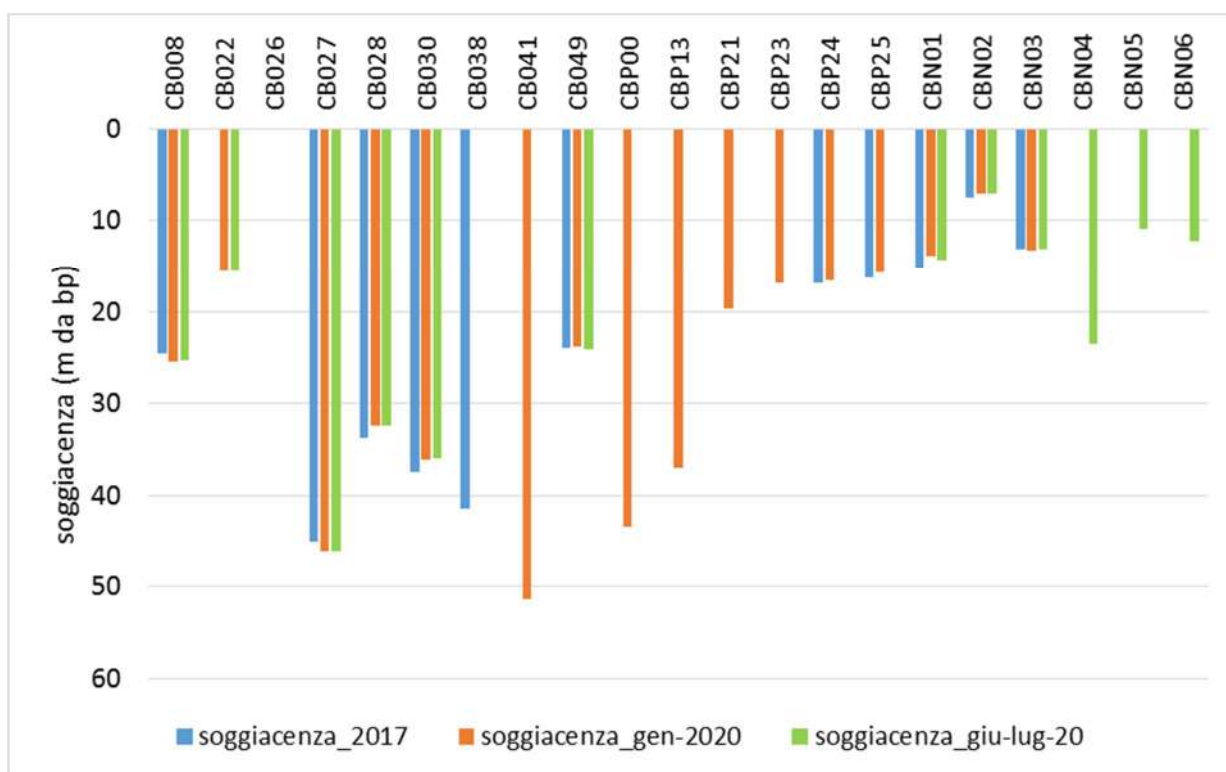


Figura 3 – Confronto tra i valori di soggiacenza misurati nel 2017 (in blu) e quelli misurati a gennaio 2020 (in arancione) e a giugno-luglio 2020 (verde) nei 9 punti ESTERNI, nei 6 punti FORNACI e nei 6 punti CASALE BUSSI

4.2 Parametri chimico-fisici

In tab. 1 e in figura 4 sono riportati i parametri chimico-fisici misurati al momento del campionamento nelle due campagne del 2020 nei 9 pozzi esterni e nei 6 piezometri interni alla discarica Le Fornaci. In figura 4 sono riportati, per confronto, anche i dati del 2017.

Le temperature vengono misurate tramite sonda multi-parametrica nella cella di flusso (o in un recipiente aperto con acqua fluente laddove non sia possibile collegare la cella alla tubazione di mandata della pompa). Pertanto il valore osservato potrebbe risentire della temperatura esterna o del surriscaldamento della pompa ed è quindi un dato da considerare con cautela. A conferma di questo, nella campagna di giugno-luglio risultano in genere leggermente superiori rispetto a quelli misurati a gennaio.

Per quanto riguarda il pH i valori registrati sia esternamente che internamente al sito Le Fornaci sono in genere subacidi (tra 5.5 e 6.7), fatta eccezione per il CB026 (con valori pari a 7.2 e 7.4 rispettivamente a gennaio e giugno 2020).

La conducibilità elettrica (C.E.) è in genere bassa nei punti esterni, con valori generalmente inferiori ai 900 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (mediana inferiore a 700 $\mu\text{S}/\text{cm}$), fa eccezione il CB026 in cui sono stati registrati valori pari a 1055 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e 916 $\mu\text{S}/\text{cm}$ rispettivamente a gennaio e giugno 2020. All'interno del sito Le Fornaci invece tale parametro risulta in genere molto più alto rispetto all'esterno con valori superiori ai 900 $\mu\text{S}/\text{cm}$, fa eccezione il CBP25 con 440 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Il valore massimo è stato registrato al CBP00 (3465 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a gennaio 2020).

Tabella 1 - Parametri chimico-fisici misurati in campo immediatamente prima del campionamento nelle campagne di gennaio 2020 e giugno-luglio 2020. Con CBxxx sono indicati i punti campionati nel territorio esternamente ai siti, con CBPxx sono indicati i piezometri interni alla discarica Le Fornaci. La temperatura misurata durante il campionamento può essere influenzata dalla temperatura esterna, dall'insolazione e dal riscaldamento dovuto alla pompa.

CodIrsa	gen-20							giu-lug-20						
	data campionamento	T (°C)	pH	C.E. (μS/Cm)	DO (mg/L)	DO (%)	ORP (mV)	data campionamento	T (°C)	pH	C.E. (μS/Cm)	DO (mg/L)	DO (%)	ORP (mV)
CB008	09/01/2020	22,4	6,1	813	1,0	12,0	65	18/06/2020	23,1	6,4	808	0,6	6,9	56
CB022	08/01/2020	15,6	6,1	626	3,2	33,3	85	18/06/2020	17,0	6,0	795	0,5	6,1	94
CB026	09/01/2020	15,3	7,2	1055	2,0	20,8	84	16/06/2020	21,9	7,4	916	0,3	4,0	108
CB027	08/01/2020	18,7	5,9	653	0,0	0,0	67	16/06/2020	18,8	6,1	675	0,4	4,7	44
CB028	08/01/2020	14,6	6,1	645	0,0	0,0	69	16/06/2020	16,3	6,2	669	0,0	0,0	55
CB030	08/01/2020	15,5	5,8	649	3,7	37,7	135	16/06/2020	16,5	6,5	686	7,9	84,5	56
CB038	16/01/2020	21,5	5,5	855	0,1	0,7	84	non campionato						
CB041	08/01/2020	20,7	5,8	711	0,0	0,0	63	18/06/2020	20,7	6,08	718	0	0	62
CB049	09/01/2020	20,2	6,6	529	0,7	8,1	48	16/06/2020	20,9	6,84	525	0,3	3,5	34
CBP00	13/01/2020	22,1	6,4	3465	0,4	4,9	-37	non campionato						
CBP13	13/01/2020	18,0	6,5	976	6,2	67,0	164	non campionato						
CBP21	13/01/2020	20,3	6,2	1184	5,5	61,8	119	non campionato						
CBP23	13/01/2020	18,6	6,0	2572	0,3	3,7	73	non campionato						
CBP24	13/01/2020	17,9	6,0	2231	1,2	12,8	116	non campionato						
CBP25	13/01/2020	17,9	6,7	440	8,9	95,8	139	non campionato						

Nei punti esterni il potenziale redox (ORP) varia tra +34 mV e +135 mV; l'ossigeno disciolto (DO) non supera 1 mg/L, fa eccezione il CB030 con 3.7 mg/L a gennaio e 7.9 mg/L a giugno (nel 2017 le misure erano DO = 0.13 mg/L; ORP = 70 mV). Tale dato è da considerarsi comunque poco rappresentativo, in quanto questo pozzo ad uso agricolo è stato campionato con una portata estremamente elevata, non modulabile, che potrebbe aver alterato le condizioni di ossigenazione dell'acqua. A Le Fornaci, dove si riscontrano condizioni geochemiche diversificate, sono stati selezionati sei punti, di cui tre (CBP13, CBP21 e CBP25) con caratteristiche relativamente ossidanti (DO 6.2, 5.5. e 8.9 mg/L rispettivamente e ORP relativamente alti) e tre riducenti (CBP00, CBP23 e CBP24), con DO pari a 0.4, 0.2 e 1.2 mg/L rispettivamente.

In figura 4 viene mostrato il confronto tra i valori osservati nella campagna del 2017 e quelli osservati nelle due campagne del 2020. La conducibilità elettrica risulta più bassa nel 2020 in tutti i punti campionati. L'ORP risulta in genere più alto nel 2020 rispetto a quello misurato nel 2017, ad eccezione del CBP00 dove nella campagna di gennaio 2020 si osserva una diminuzione del valore. Anche l'ossigeno disciolto misurato nella campagna del 2020 risulta in genere più alto rispetto a quello registrato nella campagna del 2017. Anche per il pH si osservano tendenzialmente valori leggermente più alti nel 2020. Queste lievi differenze, peraltro poco significative, sono coerenti sia con una variazione delle condizioni fisico-chimiche dell'ambiente acquoso in studio, sia con una variazione della taratura degli strumenti.

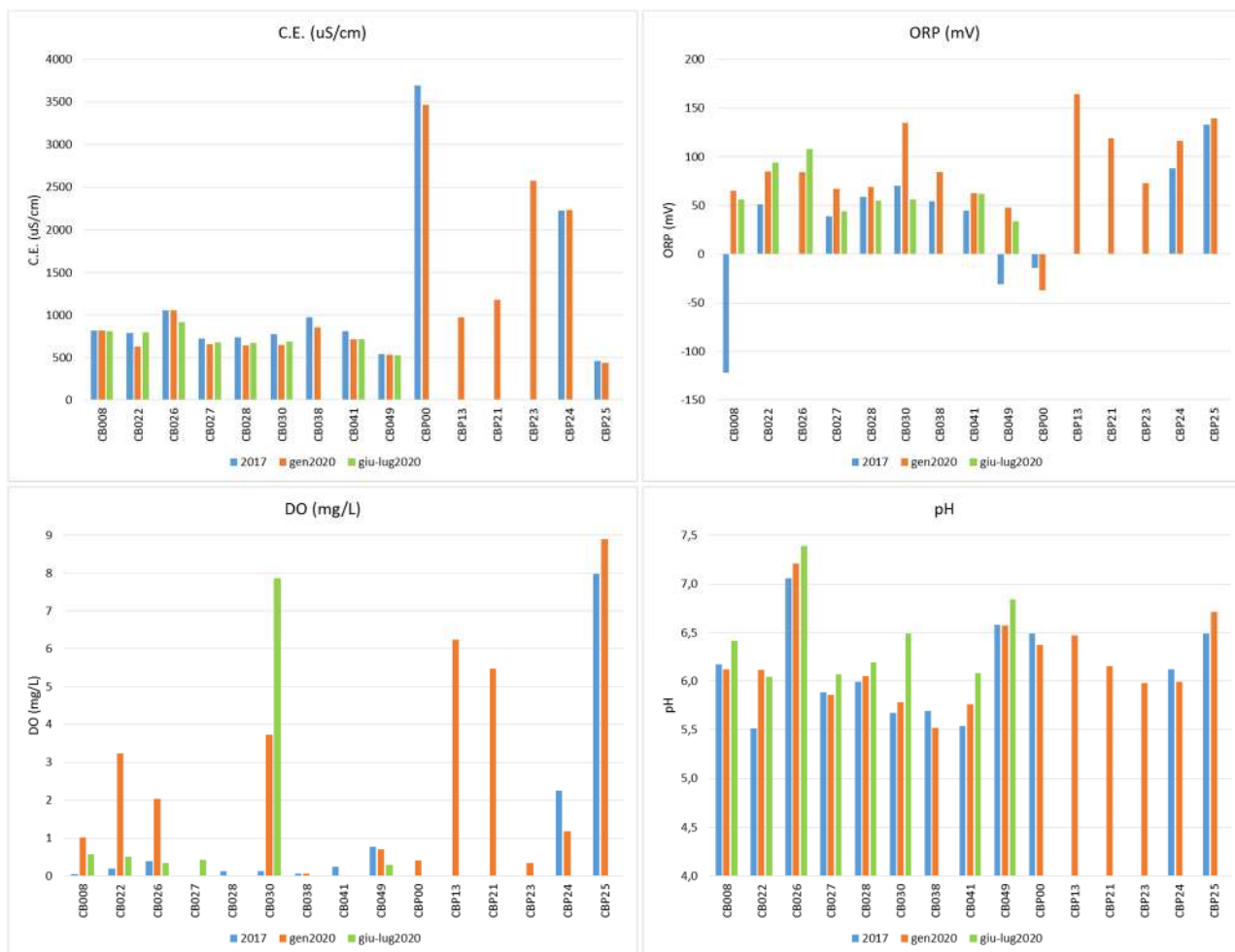


Figura 4 – Confronto tra i parametri chimico-fisici osservati nel 2017 e nelle due campagne del 2020.

4.3 Risultati analisi chimiche e isotopiche

Sostanze inorganiche

I risultati completi delle analisi chimiche dei campionamenti effettuati a gennaio e a giugno-luglio 2020 sono riportati nell'allegato 1. Nel seguito vengono descritti i risultati delle analisi effettuate distinguendo i punti di campionamento in "INTERNI" (all'impianto di Fornaci) o "FORNACI" e "ESTERNI" (i 9 punti campionanti presso privati).

Si rammenta che gli studi già effettuati hanno permesso di definire il valore di fondo geochimico naturale per fluoruri e arsenico (che nel sito in studio non sono soggetti a fluttuazioni importanti di concentrazione legate al diverso ambiente redox) per il sito di Le Fornaci (2,42 mg/L; 20,5 µg/L) e Casale Bussi (2.06 mg/L; 19.9 µg/L).

In tabella 2, si riportano i range di variabilità dei parametri di interesse osservati, la mediana e il coefficiente di variazione dei due gruppi di punti: "ESTERNI" (9 punti a gennaio 2020, 8 punti a giugno 2020) e "FORNACI"

(6 punti a gennaio 2020). Si osserva come i due gruppi abbiano dei valori mediani che, per alcuni parametri, differiscono sensibilmente.

Tabella 2 – Valori minimi e massimi rilevati, mediana e relativo coefficiente di variazione (deviazione standard/media) per alcuni parametri di interesse suddivisi tra ESTERNI e FORNACI nelle due campagne del 2020

		gen-20								giu-lug-20			
		esterni				Fornaci				esterni			
		min	max	mediana	CV	min	max	mediana	CV	min	max	mediana	CV
F ⁻	mg/L	0,5	3,9	2,2	0,5	0,7	2,0	1,5	0,3	0,6	3,3	2,2	0,4
Cl ⁻	mg/L	19,7	95,6	22,0	0,8	23,5	339,2	67,5	1,1	16,4	85,5	19,2	0,9
SO ₄ ²⁻	mg/L	21,8	196,4	54,8	0,8	12,1	503,8	149,7	0,9	18,3	194,6	45,9	0,9
HCO ₃ ⁻	mg/L	234,4	512,2	343,6	0,3	201,9	1674,5	967,4	0,6	256,8	450,9	356,8	0,2
Na	mg/L	21,7	57,8	29,2	0,4	24,1	544,0	159,2	0,9	24,3	48,9	30,3	0,3
K	mg/L	13,3	73,5	62,6	0,3	26,5	143,4	74,1	0,6	15,6	72,8	64,6	0,3
Mg	mg/L	10,8	38,6	20,5	0,4	10,8	77,9	43,6	0,6	10,8	38,6	21,9	0,4
Ca	mg/L	37,3	141,3	57,5	0,5	32,5	320,5	145,4	0,7	28,1	103,0	41,1	0,5
Mn	µg/L	27,5	729,5	466,3	0,6	2,2	1076,8	231,0	1,3	20,0	830,0	695,0	0,5
Fe	µg/L	395,8	7129,5	3142,1	0,8	12,9	3441,1	495,3	1,5	230,0	9600,0	5375,0	0,6
As	µg/L	2,0	47,6	10,4	0,9	0,5	68,7	8,8	1,3	0,6	15,6	6,9	0,7
B	µg/L	79,3	332,6	118,5	0,6	108,3	2727,4	1386,8	0,8	-	-	-	-
Al	µg/L	14,3	773,7	77,3	1,5	7,6	17,4	12,1	0,3	11,9	237,8	93,8	0,8
Ni	µg/L	0,2	6,8	1,4	1,1	0,8	6,4	2,8	0,7	0,6	3,0	1,6	0,5

I **bicarbonati** hanno un valore mediano elevato a FORNACI (967 mg/L contro 350 mg/L circa per gli ESTERNI) a causa dei valori molto elevati dei tre punti “riducenti” CBP00, CBP23 e CBP24.

I **fluoruri** mostrano i valori più elevati nel gruppo degli esterni, con un massimo di 3.9 mg/L (gennaio 2020); all’impianto Fornaci il valore massimo (2.01 mg/L a gennaio 2020) è inferiore al VFN stabilito localmente (2.42 mg/L) per la fase ossidante (tale confronto è possibile dal momento che i fluoruri non sono influenzati dalle condizioni redox). L’**arsenico** ha valori generalmente contenuti, mediamente più alti nel gruppo degli “ESTERNI”. Il valore più alto tuttavia è stato misurato a “Fornaci” a gennaio 2020 (CBP23, 68.7 µg/L) ed è l’unico che supera il VFN stabilito per quell’impianto (20.5 µg/L) per la fase ossidante (anche in questo caso il confronto è possibile in quanto questo parametro non è influenzato dalle condizioni redox).

Anche il **ferro** (Fig. 5) mostra valori mediamente più alti nel gruppo dei pozzi esterni, con valori fino a 7130 µg/L e 9600 µg/L al CB041 rispettivamente a gennaio e giugno 2020. I valori misurati a gennaio 2020 nei piezometri interni a Fornaci presentano una mediana inferiore, ma una variabilità più ampia influenzata dal valore particolarmente elevato misurato nel CBP23 (3441 µg/L).

Il **manganese** (Fig. 6) mostra il valore più alto all’interno dell’impianto le Fornaci al CBP21 (1077 µg/L a gennaio 2020), mentre esternamente il valore più alto è stato registrato al CB041 con 730 µg/L a gennaio 2020.

Si riportano anche le statistiche del **nicel**, che mostrano valori comparabili tra “ESTERNI” e “FORNACI”.

Non riportato in tabella 2 ma presente negli allegati, l'**uranio** mostra valori di rilievo in uno dei pozzi esterni (CB026, 39.8 e 25 µg/L rispettivamente a gennaio e giugno 2020) mentre gli altri valori sono inferiori a 1 µg/L nella maggior parte dei casi.

I **solfati** mostrano un valore mediano elevato nel gruppo dei sei piezometri dell'impianto di Fornaci (campionati a gennaio 2020), con concentrazioni importanti ai piezometri CBP00 (valore massimo, 504 mg/L), CBP23 e CBP24. Un valore pari a 195 mg/L è stato registrato in tutte e due le campagne del 2020 al pozzo esterno CB026.

Negli stessi tre punti di Fornaci sono stati registrati valori elevati anche di **boro**, superiori alla CSC (1000 µg/L), con valori compresi tra 2198 e 2727 µg/L (gennaio 2020).

Il **cloro** mostra dei valori medi elevati nei piezometri interni a Fornaci con un valore massimo di 339 mg/L al CBP00.

I dati relativi alle tre campagne 2017, gennaio 2020 e giugno-luglio 2020 per i diversi parametri di interesse (As, B, Cl, F, Fe, Mn, Ni, SO₄, U) sono rappresentati tramite boxplot e riportati nell'Allegato 2.

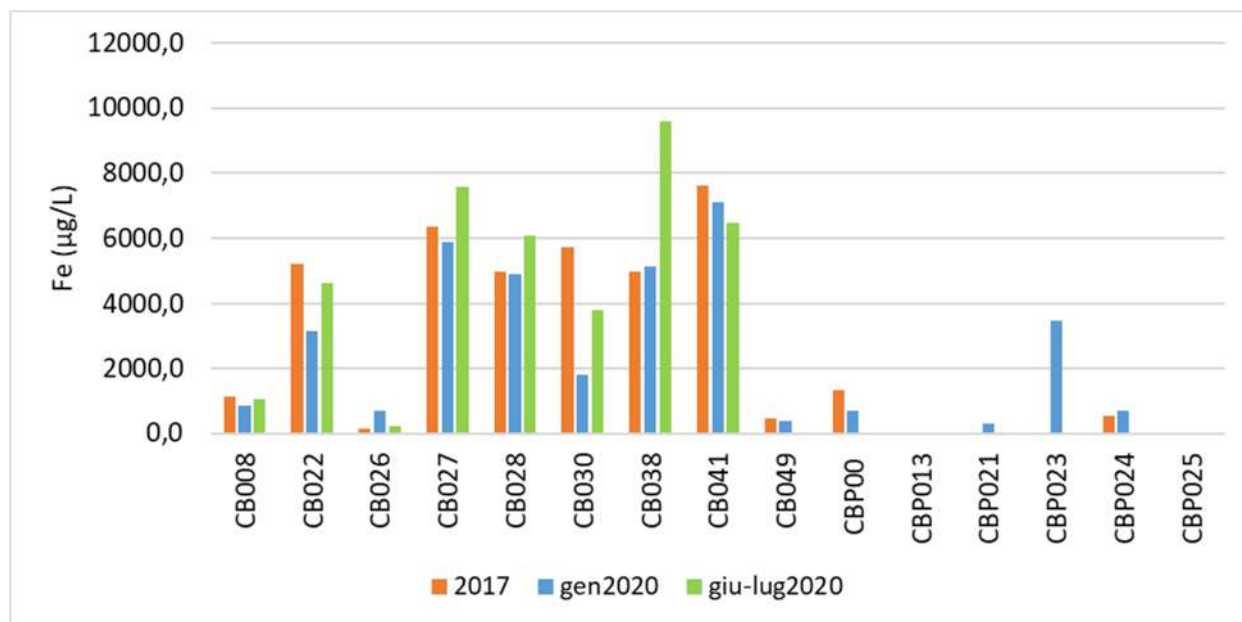


Fig. 5 – Confronto dei valori del Fe nelle tre campagne (2017, gennaio 2020 e giugno-luglio 2020).

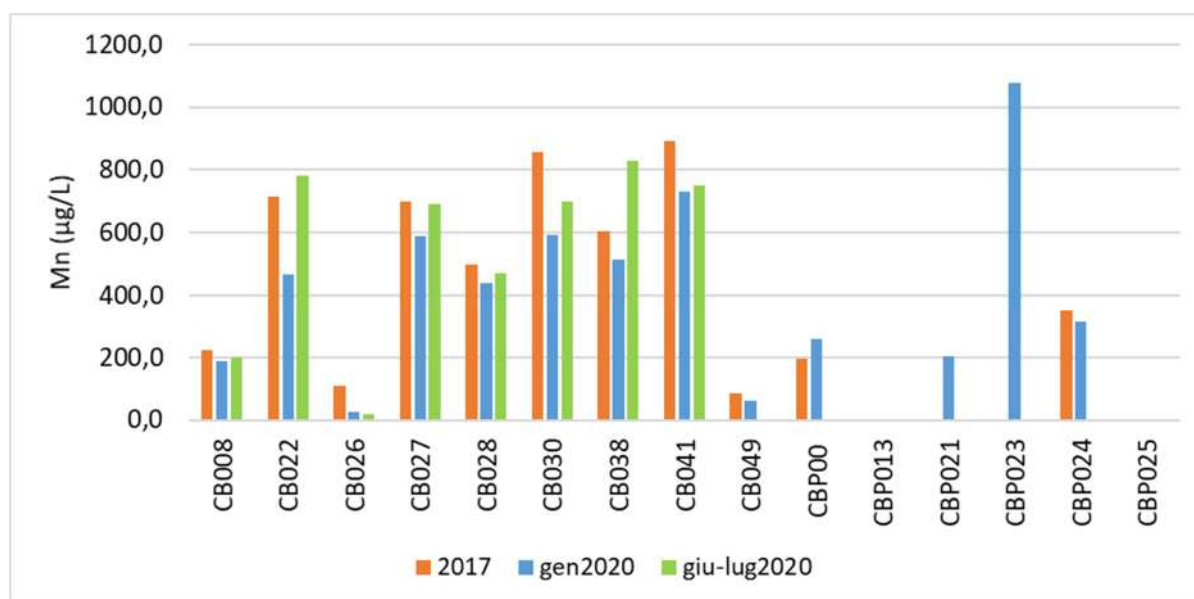


Fig. 6 – Confronto dei valori del Mn nelle tre campagne (2017, gennaio 2020 e giugno-luglio 2020).

Carbonio organico disciolto (DOC)

Le analisi del **DOC** relative alle campagne di gennaio 2020 e giugno-luglio 2020 (Tab. 3, fig. 7) mostrano valori contenuti in tutti i punti campionati sia ESTERNI che FORNACI, in linea con il *range* tipico delle acque sotterranee, con valori confrontabili con quelli osservati nel 2017. Il lieve aumento di tutti i valori nella campagna di gennaio 2020 potrebbe essere dovuto ad una variazione nella procedura di campionamento (contenitore differente) e quindi ad un modesto errore sistematico.

Tabella 3 – Valori del carbonio organico disciolto (DOC) misurati nel 2017 e nelle due campagne del 2020

LOCALIZZAZIONE	CODICE	DOC 2017 (mg/L)	DOC gen2020 (mg/L)	DOC giu-lug2020 (mg/L)
Punti esterni	CB008	0.28	1.00	0.42
	CB022	0.33	1.90	0.55
	CB026	0.70	0.85	0.86
	CB027	0.50	0.84	0.41
	CB028	0.47	0.93	0.55
	CB030	0.43	1.20	0.66
	CB038	0.43	1.10	
	CB041	0.36	1.00	0.56
	CB049	0.19	0.70	0.23
Fornaci	CBP00	0.30	0.80	-
	CBP013	-	0.83	-
	CBP021	-	0.84	-
	CBP023	-	0.85	-
	CBP024	0.60	0.82	-
	CBP025	0.50	0.83	-

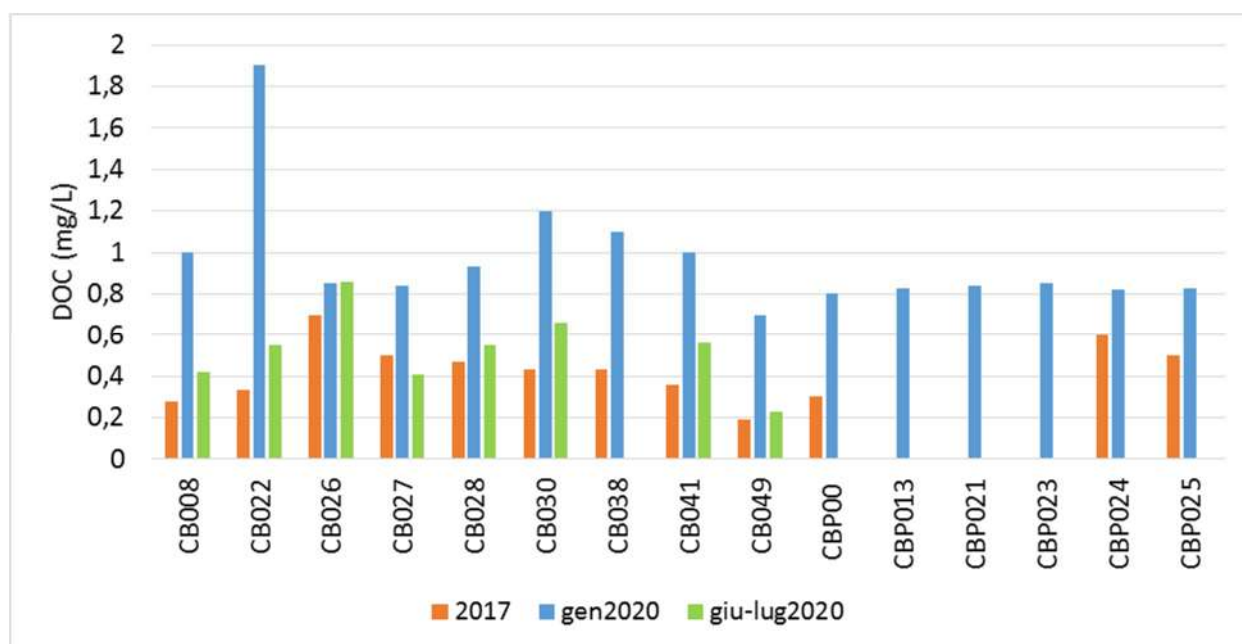


Fig. 7 – Confronto dei valori di DOC nelle tre campagne (2017, gennaio 2020 e giugno-luglio 2020).

Isotopi

Nella campagna di gennaio 2020 le analisi isotopiche sono state effettuate per 4 punti selezionati tra gli ESTERNI (CB008, CB028, CB038, CB041), per i 6 piezometri della rete di monitoraggio FORNACI utilizzati in questo studio, e per un campione di percolato della discarica Fornaci. I risultati relativi all'impianto CASALE BUSSI (i sei piezometri e un campione di percolato derivante dalla preesistente discarica) sono descritti nel relativo report.

L'uso di tecniche isotopiche per tracciare la contaminazione da percolato di discarica si basa sul fatto che i percolati presentano una composizione isotopica significativamente diversa rispetto quella delle risorse idriche naturali (Castañeda et al. 2012; Nigro et al. 2017; Porowska, 2015), per effetto di processi di frazionamento isotopico durante la metanogenesi mediata da microorganismi che avviene in discarica.

I risultati delle analisi dei rapporti isotopici degli isotopi stabili della molecola d'acqua ($\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$) (tabella 4) della prima campagna (gennaio 2020) mostrano un discreto allineamento delle acque sotterranee locali con la retta meteorica dell'Italia centrale (Fig. 8) a confermare un'alimentazione derivante prevalentemente dalla ricarica meteorica. Il campione di percolato invece se ne discosta notevolmente, come atteso, poiché impoverito nell'isotopo ^{18}O e arricchito in deuterio.

Il rapporto isotopico del carbonio analizza il solo carbonio inorganico disciolto (DIC). In generale, il DIC delle acque sotterranee deriva da una miscela di carbonio derivante da: decomposizione di materia organica, dissoluzione di carbonati sedimentari di origine marina e lacustre, biodegradazione di materiale organico alloctono e CO_2 atmosferica. Ognuna di queste fonti ha una gamma caratteristica di rapporti isotopici del $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (Porowska, 2015). Il $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ nel percolato assume generalmente valori positivi e può raggiungere valori fino a +38‰ (Grossman, 1997), a causa dell'arricchimento nell'isotopo più pesante durante la metanogenesi,

quindi nelle acque sotterranee contaminate dal percolato si prevede un valore di $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ meno negativo. I valori di $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ registrati in tutti i punti campionati risultano confrontabili tra loro con valori nel range $\pm 1\text{‰}$, fa eccezione il CBP25 che presenta valori decisamente più negativi (-12.37‰). Il percolato, come atteso, mostra invece valori positivi pari a 21.8‰ (Fig. 9) che non sembrano riflettersi su nessuno dei punti FORNACI. Il trizio viene utilizzato come tracciante poiché la sua concentrazione nel percolato è particolarmente elevata (da centinaia a migliaia di TU) a causa del conferimento in discarica di rifiuti contenenti vernici luminescenti, display e altri oggetti a cristalli liquidi, sorgenti e apparecchiature luminose tipo GTLSs/GTLDs (Gaseous Tritium Lights Sources/Devices) (Murphy et al., 2016). Il trizio misurato nel sito in studio è al di sotto di 2 unità di trizio (TU) in ogni punto di monitoraggio indicando un lungo tempo di residenza (Tazioli et al 2005), mentre il percolato mostra valori elevati, pari a circa 303 UT, come atteso (Fig.9). Anche in questo caso non si osserva alcuna traccia evidente di trizio proveniente dal percolato nella rete piezometrica FORNACI. Anche il deuterio può costituire un tracciante utile a determinare eventuale contaminazione delle acque sotterranee da percolato, poiché i processi di decomposizione anaerobica e maturazione delle sostanze organiche nelle discariche producono un aumento di alcalinità del percolato, accompagnato da un significativo aumento del deuterio, dovuto al frazionamento isotopico durante la produzione di metano (Hackley et al., 1996), poiché i microbi utilizzano tendenzialmente l'isotopo di idrogeno leggero presente nell'acqua circostante o nel percolato. In un ambiente chiuso come può essere la discarica, dove la produzione microbica di metano è elevata rispetto alla limitata riserva d'acqua presente, l'arricchimento in deuterio è facilmente osservabile. In Fig. 10 è mostrata la variazione del $\delta^2\text{H}$ rispetto ai bicarbonati. Gli elevati valori di alcalinità osservati nei tre punti spia "riducenti" di Fornaci (CBP00, CBP23 e CBP24) non sono associati ad un aumento di deuterio come invece ci si aspetterebbe nel caso in cui tale alcalinità derivasse in parte da percolato che si arricchisce degli isotopi pesanti durante la metanogenesi.

Tabella 4 – Risultati analisi isotopiche della campagna di gennaio 2020 (ESTERNI, FORNACI e PERCOLATO)

	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)		$\delta^2\text{H}$ (‰)		$\delta^{13}\text{C}$ (‰)		^3H (UT)	
	misura	inc. misura	misura	inc. misura	misura	inc. misura	misura	inc. misura
CB008	-6,39	$\pm 0,2$	-36,15	± 1	-0,72	$\pm 0,2$		
CB028	-5,96	$\pm 0,2$	-35,56	± 1	-0,38	$\pm 0,2$		
CB038	-6,45	$\pm 0,2$	-37,31	± 1	0,45	$\pm 0,2$	<0,6	
CB041	-5,97	$\pm 0,2$	-35,94	± 1	0,90	$\pm 0,2$		
CBP00	-6,79	$\pm 0,2$	-40,20	± 1	1,15	$\pm 0,2$	<0,6	
CBP13	-6,19	$\pm 0,2$	-36,34	± 1	-3,33	$\pm 0,2$	<0,6	
CBP21	-6,04	$\pm 0,2$	-35,21	± 1	-2,99	$\pm 0,2$	0,90	$\pm 0,6$
CBP23	-6,39	$\pm 0,2$	-37,08	± 1	1,43	$\pm 0,2$	<0,6	
CBP24	-6,43	$\pm 0,2$	-37,69	± 1	0,55	$\pm 0,2$	1,90	$\pm 0,5$
CBP25	-5,83	$\pm 0,2$	-36,05	± 1	-12,37	$\pm 0,2$	<0,6	
Percolato VT3 Gest	-6,56	$\pm 0,2$	10,96	± 1	21,80	$\pm 0,2$	302,80	$\pm 9,1$

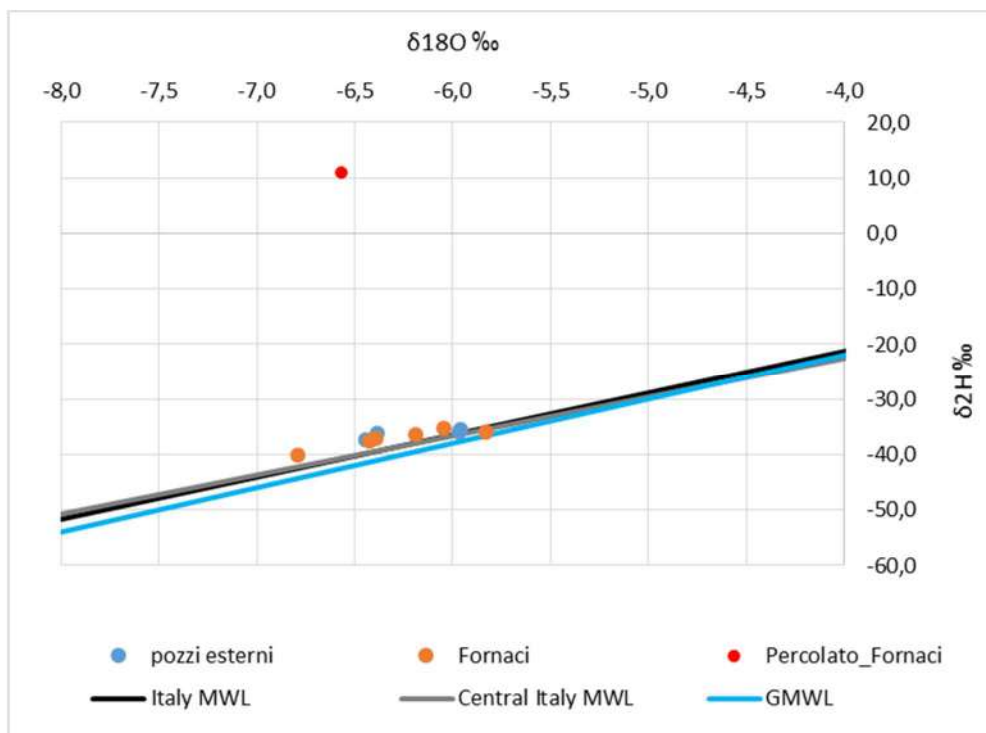


Figura 8 – Grafico $\delta^{18}\text{O}$ – $\delta^2\text{H}$ dei punti campionati nella campagna di gennaio 2020

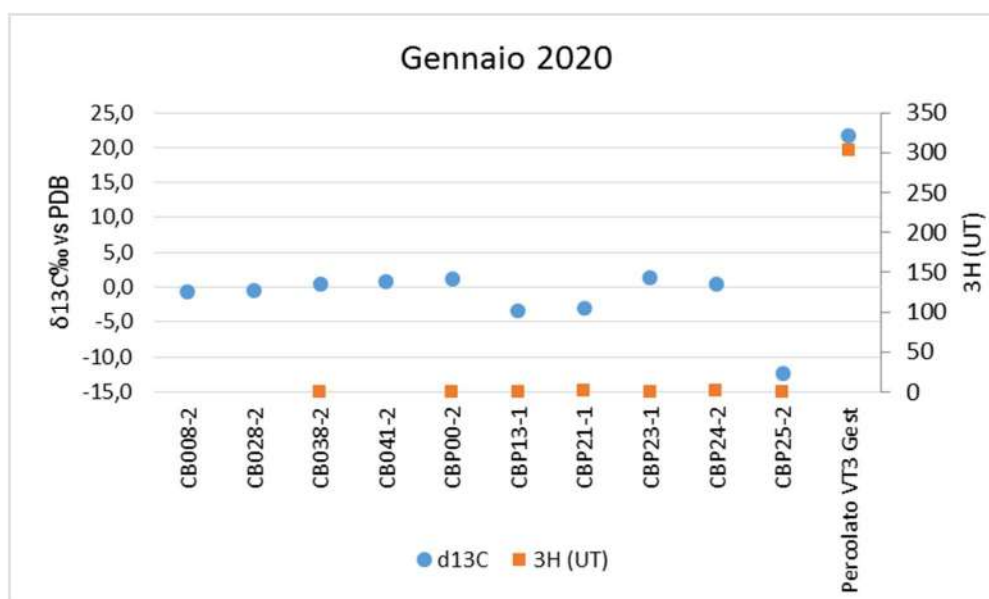


Figura 9 – Valori di $\delta^{13}\text{C}$ ‰ e del Trizio (UT) osservati nei punti campionati (sia interni che esterni) e nel campione di percolato della discarica le Fornaci a gennaio 2020

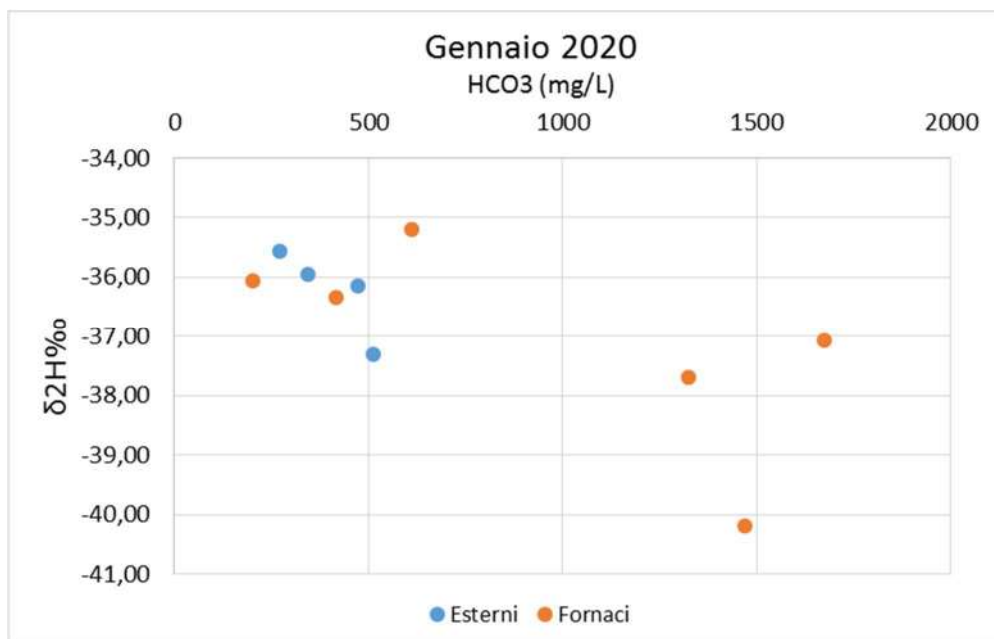


Figura 10 - Diagramma binario del $\delta^2\text{H}$ vs. bicarbonati suddivisi tra ESTERNI (9 valori) e FORNACI (6 valori) registrati nella campagna di gennaio 2020

4.4 Calcolo del VFN e confronto delle popolazioni “ESTERNI” e “FORNACI”

Come previsto dalla convenzione, sono stati calcolati i valori di fondo naturale per il Fe e il Mn utilizzando i campioni raccolti durante le 3 campagne del 2017 e del 2020, nei 9 punti esterni (8 per la terza campagna a causa della mancata autorizzazione per il CB038 da parte del proprietario) caratterizzati da condizioni redox riducenti. Il calcolo dei VFN è stato quindi condotto sulle 26 osservazioni totali effettuate, previa valutazione dei valori anomali. A tale scopo è stato applicato il test non parametrico di Huber, in quanto i due parametri non mostrano distribuzioni normali. In entrambi i casi il test non ha evidenziato dati “outliers”: Mn e Fe mostrano infatti distribuzioni piuttosto continue, come osservabile anche dai Q-Q plot (Fig. 11-12). Tali risultati dimostrano come i due elementi in ambiente riducente siano naturalmente governati dai processi di dissoluzione riduttiva, che determinano un ampio range di concentrazione nelle acque sotterranee.

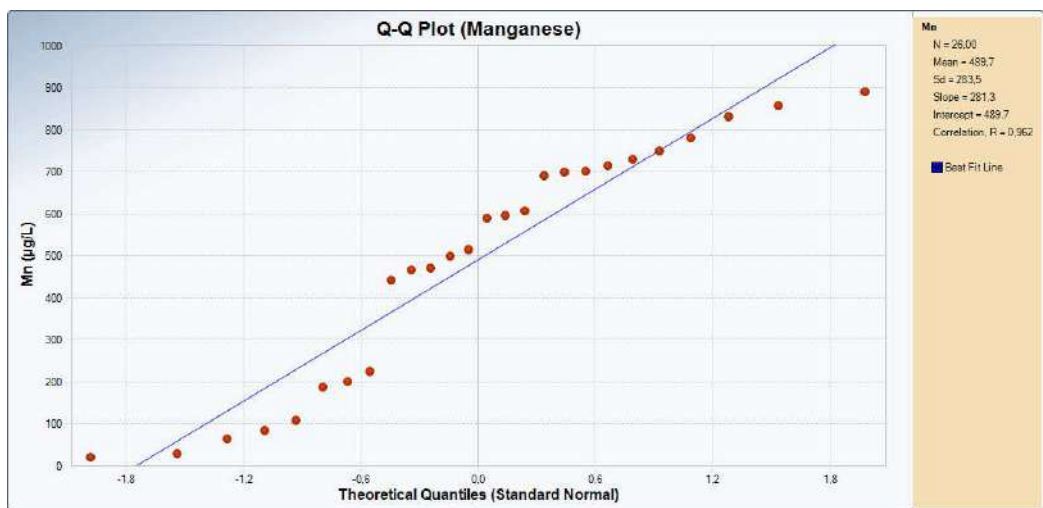


Figura 11– Grafico di distribuzione (Q-Q plot) delle 26 osservazioni totali del manganese

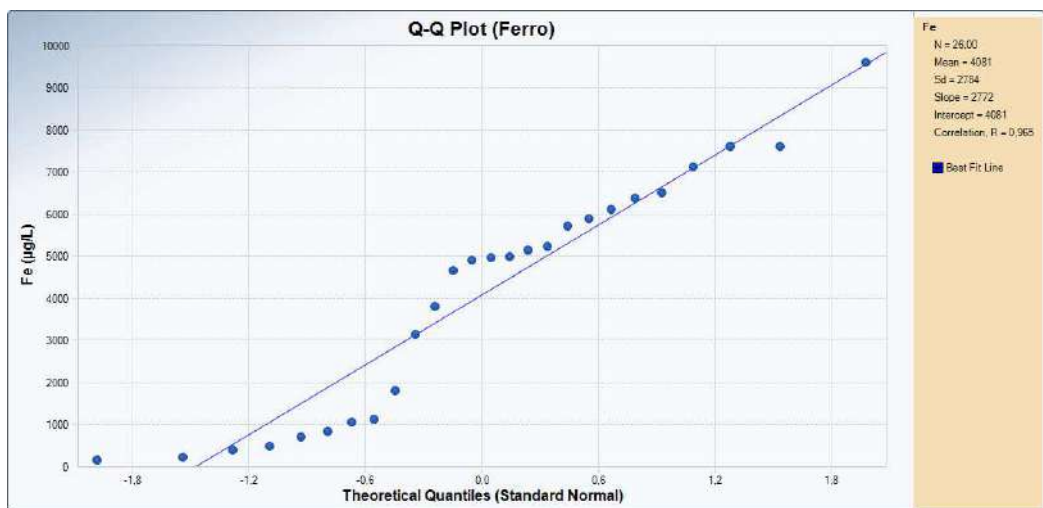


Figura 12 – Grafico di distribuzione (Q-Q plot) delle 26 osservazioni totali del ferro

I valori di fondo naturali sono stati quindi stimati attraverso il calcolo del 90° percentile delle osservazioni. Il **VFN per il manganese è pari a 805 µg/L, mentre per il ferro è pari a 7365 µg/L**. Considerando che, in base a quanto previsto dalle LG, il dataset disponibile non soddisfa i criteri di significatività spaziale e temporale, per entrambi i parametri il livello di confidenza associato al valore di fondo è comunque “Basso” (cfr. ISPRA 2017, pagg.16-17).

Dal confronto con le concentrazioni di Mn misurate nel sito di “Fornaci” emerge come vi sia un solo superamento del VFN osservato a gennaio 2020 (CBP23, 1076.8 µg/L). Per il ferro invece non è stato riscontrato alcun superamento.

Al di là della singola eccedenza rilevata, per entrambi i metalli le concentrazioni misurate nei punti esterni sono generalmente confrontabili e in larga parte dei casi superiori a quelle rilevate nel sito di “Fornaci”, come evidenziato dagli istogrammi di frequenza (Fig. 13). Esternamente si osserva inoltre una distribuzione apparentemente bimodale delle osservazioni di Fe e Mn, con i dati interni al sito tendenzialmente più vicini

alla moda inferiore delle osservazioni esterne. I dati interni al sito sono stati confrontati statisticamente con le osservazioni esterne, al fine di avere una conferma della loro possibile appartenenza alla popolazione rappresentativa del fondo naturale per la facies riducente. A tal fine è stato applicato il test non parametrico di Wilcoxon-Mann-Whithney (Fig. 14), che ha confermato che **le popolazioni di dati di manganese e ferro sono statisticamente confrontabili con quelle rappresentative del fondo naturale**. Il fenomeno che determina la presenza dei due elementi nelle acque campionate all'interno del sito appare quindi associabile agli stessi processi naturali che causano gli alti valori di Fe e Mn nei punti esterni, riferibili alla facies redox riducente, dove peraltro le concentrazioni rilevate risultano comunque mediamente più alte.

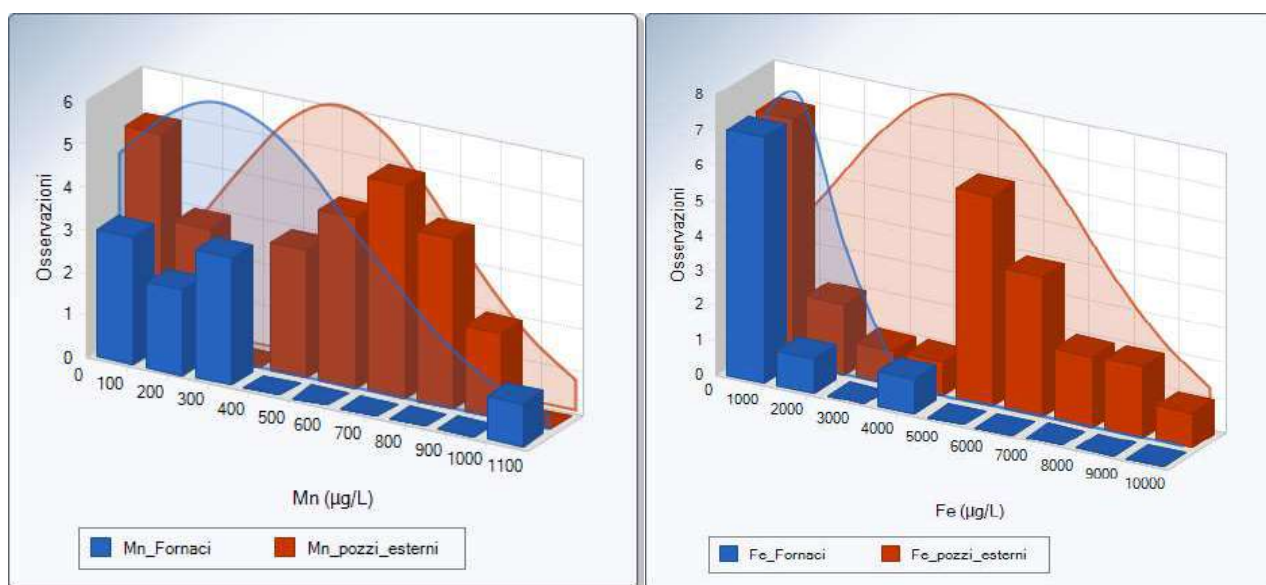


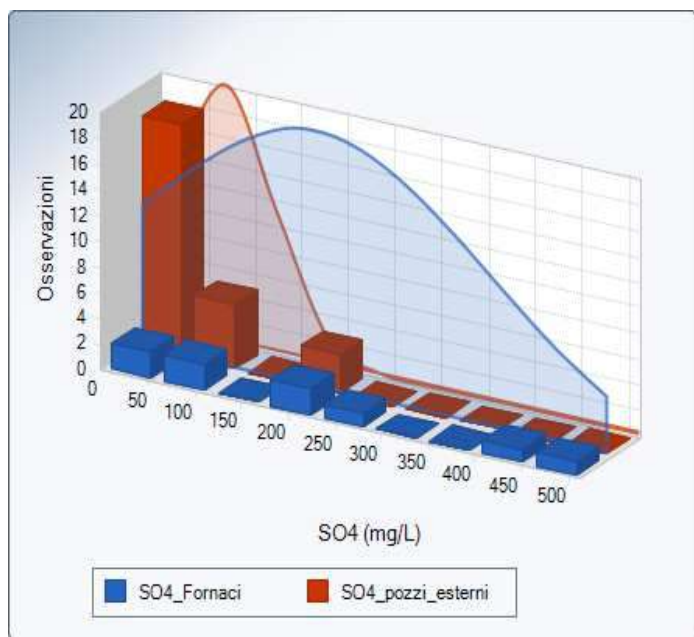
Figura 13 – Istogrammi di frequenza di Mn (sinistra) e Fe (destra). Confronto tra le osservazioni totali nei punti esterni e quelli interni di FORNACI

Sample 1 Data: Mn_Fornaci				Sample 1 Data: Fe_Fornaci			
Sample 2 Data: Mn_pozzi_esterni				Sample 2 Data: Fe_pozzi_esterni			
Raw Statistics				Raw Statistics			
	Sample 1	Sample 2			Sample 1	Sample 2	
Number of Valid Observations	9,000	26,00		Number of Valid Observations	9,000	26,00	
Number of Distinct Observations	9,000	26,00		Number of Distinct Observations	9,000	26,00	
Minimum	1,900	20,00		Minimum	12,90	152,9	
Maximum	1077	890,7		Maximum	3441	9600	
Mean	266,6	489,7		Mean	786,9	4081	
Median	202,4	551,6		Median	552,9	4933	
SD	332,5	283,5		SD	1085	2784	
SE of Mean	110,8	55,60		SE of Mean	361,8	546,1	
Wilcoxon-Mann-Whitney (WMW) Test				Wilcoxon-Mann-Whitney (WMW) Test			
H0: Mean/Median of Sample 1 <= Mean/Median of Sample 2				H0: Mean/Median of Sample 1 <= Mean/Median of Sample 2			
Sample 1 Rank Sum W-Stat	108,0			Sample 1 Rank Sum W-Stat	78,00		
Standardized WMW U-Stat	-2,057			Standardized WMW U-Stat	-3,189		
Mean (U)	117,0			Mean (U)	117,0		
SD(U) - Adj ties	26,50			SD(U) - Adj ties	26,50		
Approximate U-Stat Critical Value (0,0500)	1,645			Approximate U-Stat Critical Value (0,0500)	1,645		
P-Value (Adjusted for Ties)	0,980			P-Value (Adjusted for Ties)	0,999		
Conclusion with Alpha = 0,0500				Conclusion with Alpha = 0,0500			
Do Not Reject H0, Conclude Sample 1 <= Sample 2				Do Not Reject H0, Conclude Sample 1 <= Sample 2			
P-Value >= alpha (0,0500)				P-Value >= alpha (0,0500)			

Figura 14 – Applicazione del Test di Wilcoxon-Mann-Whithney (Livello di confidenza: 95%) per il confronto statistico delle osservazioni totali di Mn e Fe nei punti esterni ed interni a FORNACI

4.5 Approfondimento sui solfati

All'interno del sito di "Fornaci" sono state misurate elevate concentrazioni di solfati, in particolare nei tre punti che mostrano una facies redox riducente o debolmente ossidante (CBP00, CBP23, CBP24). Tuttavia, esternamente le concentrazioni di SO₄ rilevate risultano mediamente più basse (Fig. 15), con la sola eccezione del punto CB026. Ciò suggerisce come il fenomeno che causa la dissoluzione riduttiva degli ossidi di Fe e Mn, e la loro conseguente incrementata solubilità, sia differente rispetto a quello che determina le elevate concentrazioni di solfati all'interno del sito. Anche per i solfati è stato effettuato un confronto tra le osservazioni esterne ed interne al sito, mediante applicazione del test non parametrico di Wilcoxon-Mann-Whithney (Livello di confidenza = 95%), che ha evidenziato come la popolazione di dati "FORNACI" ha dei valori statisticamente maggiori di quella rappresentativa del fondo naturale per la facies riducente (data set "ESTERNI"), confermandone la diversità. Come è possibile osservare nei diagrammi a dispersione (Fig. 16), i solfati mostrano una buona correlazione con tutta una serie di parametri, quali conducibilità elettrica, cloruro, sodio, stronzio, boro e litio.



Sample 1 Data: SO4_Fornaci			
Sample 2 Data: SO4_pozzi_esterni			
Raw Statistics			
	Sample 1	Sample 2	
Number of Valid Observations	9,000	26,00	
Number of Distinct Observations	9,000	26,00	
Minimum	7,400	18,30	
Maximum	503,8	196,4	
Mean	196,5	60,33	
Median	181,3	46,35	
SD	176,8	51,79	
SE of Mean	58,94	10,16	
Wilcoxon-Mann-Whitney (WMW) Test			
H0: Mean/Median of Sample 1 <= Mean/Median of Sample 2			
Sample 1 Rank Sum W-Stat	217,0		
Standardized WMW U-Stat	2,057		
Mean (U)	117,0		
SD(U) - Adj ties	26,50		
Approximate U-Stat Critical Value (0,0500)	1,645		
P-Value (Adjusted for Ties)	0,0198		
Conclusion with Alpha = 0,0500			
Reject H0, Conclude Sample 1 > Sample 2			
P-Value < alpha (0,0500)			

Figura 15 – Istogrammi di frequenza dei solfati (sinistra) e applicazione del Test di Wilcoxon-Mann-Whitney (destra) per il confronto statistico delle osservazioni totali nei punti esterni ed interni a FORNACI

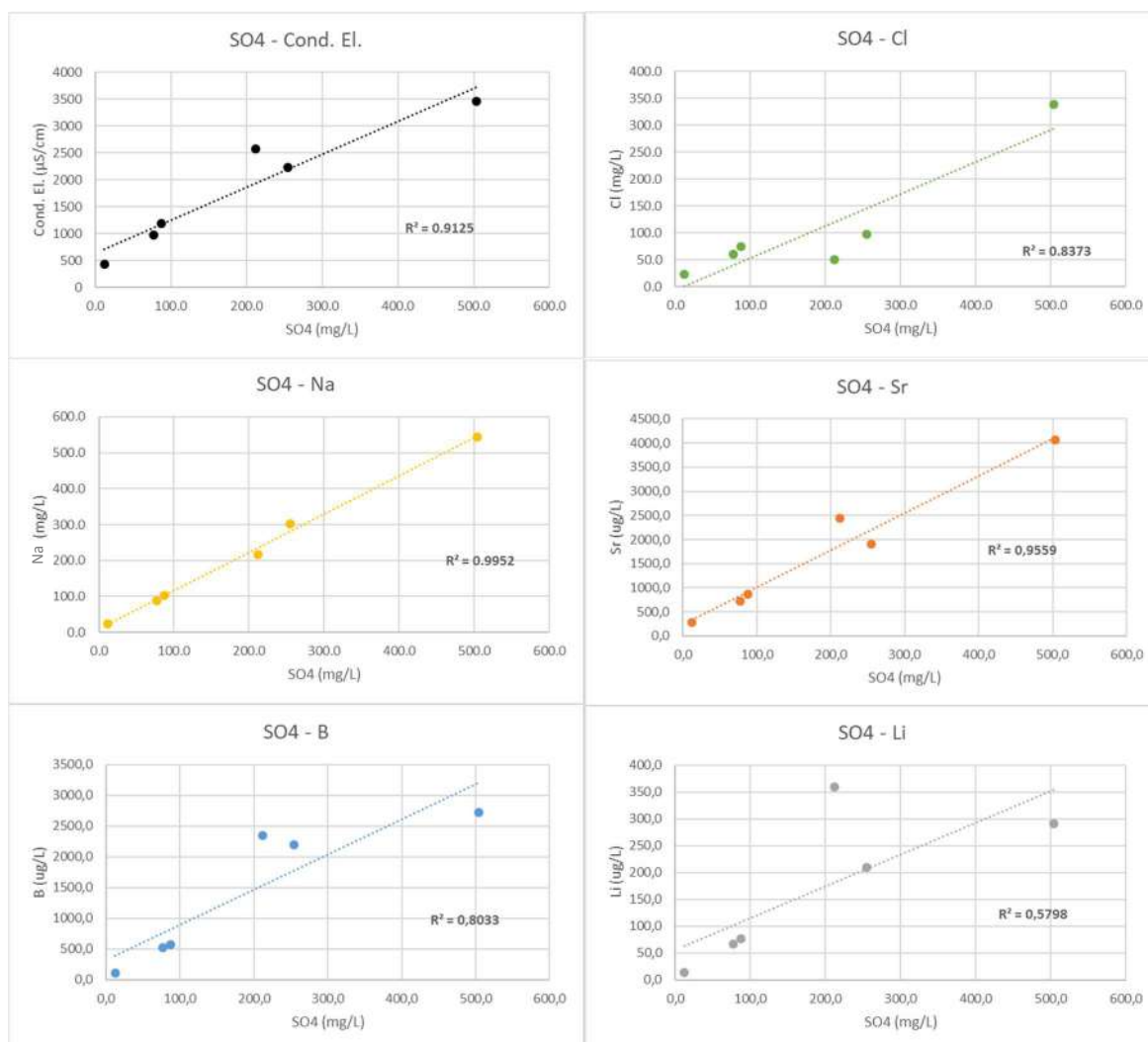


Fig. 16 – Diagrammi a dispersione (scatterplot) dei solfati per i 6 punti interni di FORNACI

Anche il diagramma di Piper (Fig. 17) evidenzia come le acque interne al sito e quelle campionate nei pozzi esterni appartengano sostanzialmente alla stessa facies, bicarbonato-alcantino-terrosa tendente verso quella bicarbonato-alcantina; fanno eccezione il punto CBP00, più marcatamente alcalino, e il punto CB026 già citato in precedenza, che mostra una facies completamente diversa, solfato-clorurato-alcantino-terrosa.

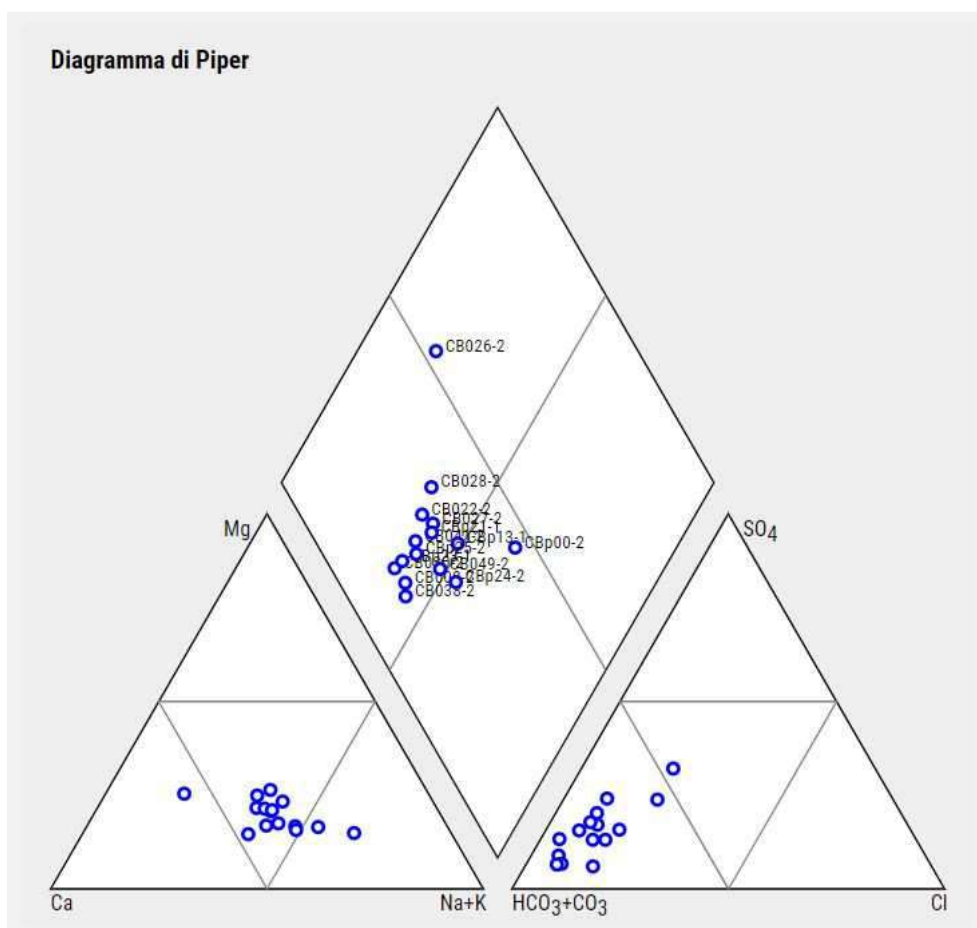


Fig. 17 – Diagramma di Piper dei punti campionati a gennaio 2020

Si osserva quindi una condizione generale di incrementata salinità che interessa la rete di monitoraggio del sito, nei tre punti già citati. Questa anomalia geochimica nell'area dell'impianto sembrerebbe avere origine in prossimità del punto CBP00, che le misure piezometriche hanno evidenziato essere idrogeologicamente a monte rispetto alla discarica. Ciò sembrerebbe escludere, unitamente all'assenza di evidenze risultanti dalle analisi isotopiche e del carbonio organico disciolto, un eventuale impatto legato alle attività della discarica stessa. L'assenza di analogie rispetto ai punti esterni, più poveri in solfati, non permette tuttavia di ipotizzare, allo stato attuale delle conoscenze, quale sia il fenomeno, verosimilmente naturale, responsabile di tale peculiarità.

5 Conclusioni

L'obiettivo di questo studio è la stima dei valori di fondo relativamente alla facies riducente già individuata nelle precedenti indagini (IRSA-CNR, 2018a, 2018b), in particolare per gli elementi ferro e manganese. Inoltre si è cercato di investigare l'origine di eccedenze osservate in particolare per i solfati in alcuni piezometri dell'impianto Le Fornaci, per le quali era stata avanzata una possibile origine endogena, svolgendo un'analisi comparativa fra le aree interne dei due impianti (TMB di Casale Bussi e discarica Le Fornaci) ed esterne (9 punti), in base alla caratterizzazione geochemica e isotopica delle acque sotterranee.

Per il primo obiettivo, i valori di fondo geochemico naturale per la sola FACIES RIDUCENTE sono stati stimati attraverso il calcolo del 90° percentile delle osservazioni del dataset "ESTERNI", costituito da 26 osservazioni per 9 punti con facies redox negativa o debolmente positiva, i risultati sono riportati in tabella 5.

Tabella 5 – VFN di Fe e Mn stimati per la facies riducente

	VFN (µg/L)
Mn	805
Fe	7365

Considerando che, in base a quanto previsto dalle LG, il dataset disponibile non soddisfa i criteri di significatività spaziale e temporale, per entrambi i parametri il livello di confidenza associato al valore di fondo è "Basso" (cfr. ISPRA 2017, pagg.16-17).

Dal confronto con le concentrazioni misurate nel sito di "Fornaci" emerge come il ferro sia sempre al di sotto del VFN individuato nell'area esterna mentre il Mn mostri un superamento nel CBO23 a gennaio 2020 (1076.8 µg/L). L'assenza di evidenze di impatto antropico (composti organici di sintesi, indicatori isotopici di contaminazione da percolato, assenza di eccessi di carbonio organico disciolto, presenza di trend ascendenti) porta a collegare il superamento residuo di Mn ad una variabilità locale di questo parametro.

Rispetto al secondo obiettivo dello studio: in tre punti della rete (CBP00, CBP23, CBP24) si osserva un'anomalia geochemica che sembrerebbe avere origine in prossimità del punto CBP00, idrogeologicamente a monte rispetto alla discarica, con valori elevati di solfati, bicarbonati, cloruri (al CBP00), sodio, boro. L'apparente origine nel settore idrogeologicamente di monte dell'impianto, unitamente all'assenza di evidenze risultanti dalle analisi isotopiche, del carbonio organico disciolto e della chimica ambientale in tutti i punti della rete, sembra escludere una diretta relazione con le attività della discarica stessa. L'assenza di analogie rispetto ai punti esterni, tutti più poveri in solfati, e l'assenza di riferimenti nella letteratura scientifica a situazioni confrontabili nella stessa regione, non permette tuttavia di ipotizzare, allo stato attuale delle conoscenze, quale sia il fenomeno, verosimilmente naturale, responsabile di tale peculiarità.

Infine, a completamento dell'indagine, si sottolinea la peculiarità del punto esterno CB026, ubicato nel settore più orientale dell'area di studio, caratterizzato da facies solfato-clorurato-alcalino-terrosa, per il quale sono stati osservati dei valori di uranio molto più alti degli altri punti in studio, pari a 39.8 e 25 µg/L rispettivamente a gennaio e giugno 2020, verosimilmente in relazione a fattori geogenici.

6 Riferimenti

Castañeda, S.S., Sugang, R.J., Almoneda, R.V., Mendoza, N.D.S., David, C.P.C. (2012) - Environmental isotopes and major ions for tracing leachate contamination from a municipal landfill in Metro Manila, Philippines. *J. Environ. Radioact.* 100, 30-37

Grossman, E.L., 1997. Stable carbon isotopes as indicators of microbial activity in aquifers. In: Hurst, C.J., Knudson, G.R., McInerney, M.J., Stetzenbach, L.D. (Eds.), *Springer Manual of Environmental Microbiology*. ASM Press, Washington, DC, pp. 728–742.

Hackley, K.C., Liu, C.L., Coleman, D.D. (1996) - Environmental isotope characteristics of landfill leachates and gases. *Ground Water*, 34 (5), 827-836

IRSA-CNR (2018a) - Indagini per la definizione dei valori di fondo geochimico naturale degli elementi previsti dal D.lgs. 152/06 (all. 5 tab. 2), relativamente alla discarica per rifiuti non pericolosi sita in località Le Fornaci nel Comune di Viterbo. Report conclusivo (14/12/2018) della Convenzione "FORNACI" tra IRSA-CNR e Regione Lazio.

IRSA-CNR (2018b) - Indagini per la definizione dei valori di fondo geochimico naturale degli elementi previsti dal D.lgs. 152/06 (all. 5 tab. 2), relativamente all'impianto di gestione rifiuti non pericolosi (T.M.B.), sito in località Casale Bussi nel Comune di Viterbo. Report conclusivo (05/03/2018) della Convenzione "CASALE BUSSI" tra IRSA-CNR e Ecologia Viterbo s.r.l.

IRSA-CNR (2020) - Indagini ed analisi integrative per la definizione dei valori di fondo geochimico naturale di parametri inorganici nelle acque sotterranee nell'area interessata dagli impianti per la gestione dei rifiuti "Le Fornaci" e "Casale Bussi" nel territorio del Comune di Viterbo (VT). Report finale Impianto "Casale Bussi" (in preparazione) della Convenzione "FORNACI2" tra IRSA-CNR e Ecologia Viterbo s.r.l.

ISPRA (2017) Linee guida recanti la procedura da seguire per il calcolo dei valori di fondo per i corpi idrici sotterranei (DM 6 luglio 2016). ISPRA, Manuali e Linee Guida 155/2017, ISBN 978-88-448-0830-3

Murphy, N., Kelleher, K., Motherway, K., Currivan, L. (2016) - The use of Tritium as an environmental tracer of leachate from a landfill site in Ireland. *Radiation Environ. Medicine*, 5 (2), 44-49

Nigro, A., Sappa, G., Barbieri, M. (2017) - Application of boron and tritium isotopes for tracing landfill. *J. Geochem. Explor.*, 172, 101-108

Porowska, D. (2015) - Determination of the origin of dissolved inorganic carbon in groundwater around a reclaimed landfill in Orwoc using stable carbon isotopes. *Waste Management*. 39, 216-225

Tazioli, A., Boschi, G., Carlini, A. (2005) - Monitoraggio dell'inquinamento da discariche: metodi isotopici per individuare la presenza di contaminazione delle acque sotterranee. (Monitoring of pollution from landfills: isotope methods to individuate groundwater contamination). *Giornale di Geologia Applicata* 2, 130-136. Doi: 10.1474/GGA.2005-02.0-19.0045.

Allegato 1- Risultati analisi chimiche 2020

Risultati analisi chimiche di gennaio 2020

ID Punto	data campionamento	CROMATOGRAFO IONICO							ALCALIMETRIA	SPETTROFOTOMETRO DA CAMPO			
		F ⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	NO ₂ ⁻ (mg/L)	Br ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	NO ₂ ⁻ (mg/L)	S ²⁻ (mg/L)	CN ⁻ (mg/L)
CB008	09/01/2020	3,3	20,5	n.d.	0,1	-	0,5	39,1	471,8	<0,02	<0,05	<0,1	<0,01
CB022	08/01/2020	1,6	26,6	0,3	0,0	16,1	0,1	55,1	293,7	0,037	0,46	<0,1	<0,01
CB026	09/01/2020	0,5	95,6	n.d.	0,1	23,3	n.d.	196,4	363,2	<0,02	<0,05	<0,1	<0,01
CB027	08/01/2020	2,5	22,0	n.d.	n.d.	-	n.d.	64,3	281,0	<0,02	<0,05	<0,1	<0,01
CB028	08/01/2020	2,5	23,7	n.d.	n.d.	-	0,6	77,9	270,5	<0,02	<0,05	<0,1	<0,01
CB030	08/01/2020	1,4	19,7	n.d.	0,1	11,7	0,1	21,8	354,8	<0,02	<0,05	<0,1	<0,01
CB038	16/01/2020	2,1	24,5	n.d.	n.d.	2,0	0,7	30,1	512,2	<0,02	<0,05	<0,1	<0,01
CB041	08/01/2020	2,2	19,9	n.d.	n.d.	-	0,2	54,8	343,6	<0,02	<0,05	<0,1	<0,01
CB049	09/01/2020	3,9	22,0	n.d.	n.d.	2,6	0,2	32,2	234,4	<0,02	<0,05	<0,1	<0,01
CBP00	13/01/2020	0,7	339,2	n.d.	n.d.	3,2	n.d.	503,8	1469,4	<0,02	<0,05	<0,1	<0,01
CBP13	13/01/2020	2,0	60,7	n.d.	0,1	11,1	0,2	76,9	416,1	<0,02	<0,05	<0,1	<0,01
CBP21	13/01/2020	1,3	74,2	n.d.	0,2	9,9	0,0	87,5	612,1	0,026	<0,05	<0,1	<0,01
CBP23	13/01/2020	1,4	50,2	n.d.	n.d.	4,3	n.d.	211,8	1674,5	<0,02	<0,05	<0,1	<0,01
CBP24	13/01/2020	1,6	97,4	n.d.	n.d.	-	n.d.	254,5	1322,7	<0,02	<0,05	<0,1	<0,01
CBP25	13/01/2020	1,7	23,5	n.d.	n.d.	12,5	0,8	12,1	201,9	<0,02	<0,05	<0,1	<0,01
BIANCOFOR	13/01/2020	n.d.	0,2	n.d.	n.d.	0,1	n.d.	0,3	-	-	-	-	-

		ICP-OES				ICP-MS												
ID Punto	data campionamento	Na (mg/L)	K (mg/L)	Mg (mg/L)	Ca (mg/L)	Li (µg/L)	B (µg/L)	Al (µg/L)	V (µg/L)	Cr tot (µg/L)	Ni (µg/L)	Cu (µg/L)	Zn (µg/L)	Rb (µg/L)	Sr (µg/L)	Ba (µg/L)	Pb (µg/L)	U (µg/L)
CB008	09/01/2020	47,0	73,5	26,5	65,1	76,4	282,3	27,5	0,2	0,3	0,2	1,4	9,9	82,3	620,0	135,5	0,1	0,1
CB022	08/01/2020	29,2	49,4	18,1	57,5	21,4	98,0	773,7	10,4	0,9	4,9	3,8	123,5	50,7	369,5	51,8	2,0	1,9
CB026	09/01/2020	44,6	13,3	38,6	141,3	40,1	79,3	38,0	0,9	0,3	2,2	1,7	17,7	11,1	1096,8	132,1	0,3	39,8
CB027	08/01/2020	25,3	62,7	16,9	51,8	25,2	106,0	77,3	0,2	0,3	1,4	4,7	23,1	61,9	424,2	132,8	0,1	0,1
CB028	08/01/2020	21,7	56,6	20,5	54,2	16,9	100,5	70,9	0,5	0,3	0,6	1,2	5,4	27,3	541,1	41,2	0,1	0,1
CB030	08/01/2020	24,7	62,6	22,9	51,4	31,2	193,8	211,6	6,5	0,8	6,8	2,2	25,6	181,6	678,1	60,8	0,1	1,9
CB038	16/01/2020	57,8	67,5	20,5	74,7	62,9	332,6	133,4	0,5	0,6	1,2	1,6	40,9	123,1	606,3	128,8	0,3	0,1
CB041	08/01/2020	26,5	67,5	19,3	59,0	26,5	126,6	83,8	0,3	0,4	1,6	1,9	20,5	62,7	498,9	98,0	0,1	0,1
CB049	09/01/2020	31,3	47,0	10,8	37,3	31,3	118,5	14,3	2,5	0,2	0,2	0,3	3,3	33,2	236,8	92,8	0,1	0,5
CBP00	13/01/2020	544,0	133,0	77,9	194,0	290,7	2727,4	17,4	0,5	0,6	6,4	2,0	39,7	71,3	4057,9	21,2	0,1	1,2
CBP13	13/01/2020	88,3	42,6	19,2	71,5	66,8	520,9	7,6	7,3	0,9	0,8	0,8	14,8	45,4	714,7	16,9	0,1	0,3
CBP21	13/01/2020	102,8	49,5	28,5	115,5	77,4	575,8	11,4	9,1	4,3	4,9	6,4	80,9	87,5	871,6	187,5	1,9	5,5
CBP23	13/01/2020	215,7	143,4	60,2	320,5	358,8	2345,3	12,7	0,3	1,2	3,7	2,5	19,1	211,6	2437,9	48,7	0,1	0,1
CBP24	13/01/2020	302,4	98,6	58,6	175,2	209,5	2197,9	9,2	2,6	1,4	1,9	2,0	20,1	144,6	1900,0	34,3	0,1	0,8
CBP25	13/01/2020	24,1	26,5	10,8	32,5	13,8	108,3	15,9	18,2	2,6	1,2	4,3	21,2	40,2	275,4	169,5	0,2	0,5
BIANCOFOR	13/01/2020	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1

		ICP-MS					
		Mn		Fe		As_tot	
		(µg/L)	RSD(%)	(µg/L)	RSD(%)	(µg/L)	RSD(%)
	data campionamento		3 repliche		3 repliche		3 repliche
CB008	09/01/2020	187,7	1,4	838,9	1,9	26,6	1,4
CB022	08/01/2020	466,3	1,3	3142,1	1,2	8,5	0,9
CB026	09/01/2020	27,5	1,0	692,6	1,2	2,0	1,3
CB027	08/01/2020	588,4	1,6	5887,4	1,6	10,4	1,1
CB028	08/01/2020	441,1	1,4	4898,9	2,0	2,2	1,6
CB030	08/01/2020	594,7	1,3	1796,8	1,8	9,2	1,5
CB038	16/01/2020	514,7	1,3	5149,5	1,1	47,6	1,7
CB041	08/01/2020	729,5	1,8	7129,5	1,2	11,7	0,8
CB049	09/01/2020	63,6	1,0	395,8	1,8	22,5	0,3
CBP00	13/01/2020	259,6	1,1	699,2	1,4	0,5	1,8
CBP13	13/01/2020	2,2	1,5	12,9	1,6	6,8	1,4
CBP21	13/01/2020	202,4	1,8	301,1	1,4	10,1	1,5
CBP23	13/01/2020	1076,8	1,4	3441,1	1,6	68,7	1,6
CBP24	13/01/2020	312,6	1,1	689,5	1,3	7,5	0,6
CBP25	13/01/2020	2,6	1,5	28,2	1,2	19,8	1,3
BIANCOFOR	13/01/2020	< 0,1		< 0,1		< 0,1	

Risultati analisi chimiche di giugno-luglio 2020

		CROMATOGRAFO IONICO							ALCALIMETRIA	SPETTROFOTOMETRO DA CAMPO			
ID Punto	data campionamento	F (mg/L)	Cl(mg/L)	NO2(mg/L)	Br (mg/L)	NO3(mg/L)	PO4(mg/L)	SO4(mg/L)	HCO3 lab(mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	NO ₂ ⁻ (mg/L)	S ²⁻ (mg/L)	CN ⁻ (mg/L)
CB008	18/06/2020	3,1	19,5	n.d.	n.d.	n.d.	0,6	38,3	450,8	0,037	<0,05	<0,1	<0,01
CB022	18/06/2020	1,7	18,5	n.d.	n.d.	14,7	0,3	21,3	450,9	<0,02	<0,05	<0,1	<0,01
CB026	16/06/2020	0,6	85,5	0,1	n.d.	11,4	n.d.	194,6	356,5	0,046	0,062	<0,1	<0,01
CB027	16/06/2020	2,3	20,4	n.d.	n.d.	0,3	0,6	61,0	299,5	<0,02	0,033	<0,1	<0,01
CB028	16/06/2020	2,4	22,9	n.d.	n.d.	0,3	0,7	76,0	283,9	0,062	<0,05	<0,1	<0,01
CB030	16/06/2020	1,3	16,4	n.d.	n.d.	1,6	0,2	18,3	396,1	<0,02	<0,05	<0,1	<0,01
CB041	18/06/2020	2,1	18,9	n.d.	n.d.	n.d.	0,4	53,6	357,0	<0,02	<0,05	<0,1	<0,01
CB049	16/06/2020	3,3	17,1	n.d.	n.d.	1,0	0,3	26,6	256,8	0,1	0,053	<0,1	<0,01

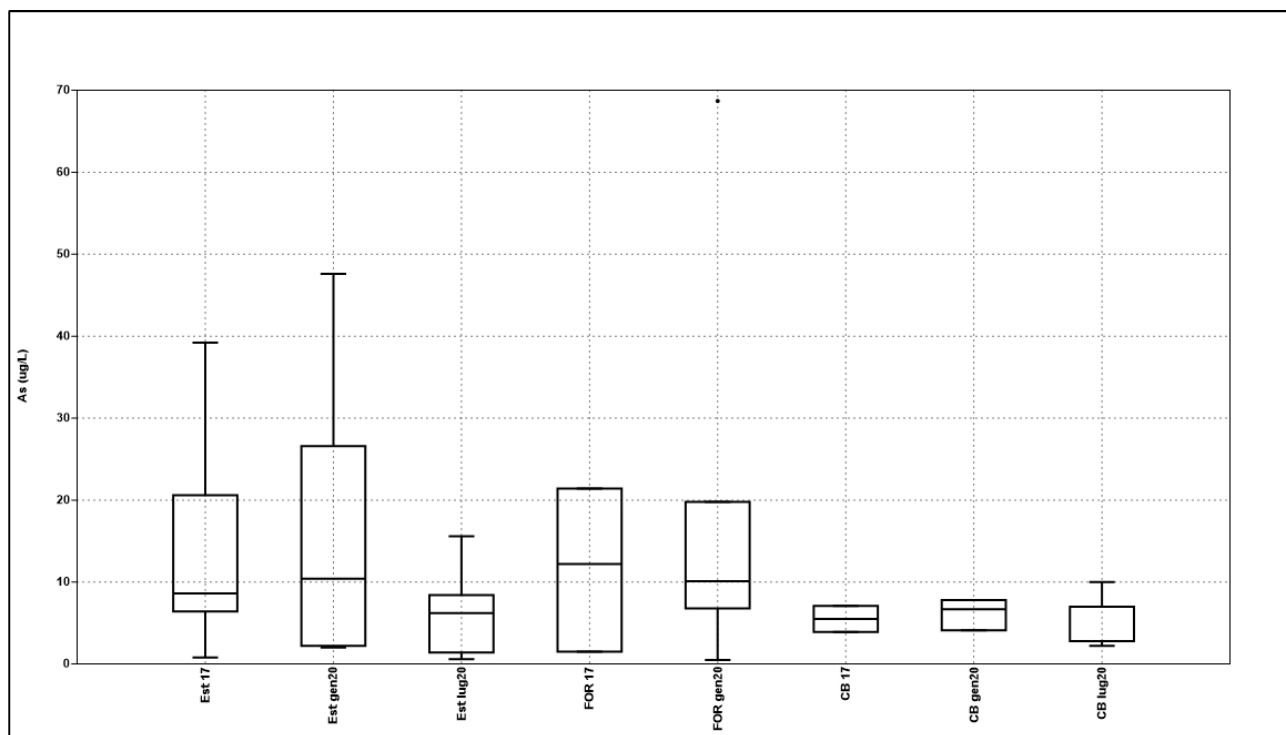
ID Punto	data campionamento	ICP-OES				ICP-MS										
		Na (mg/L)	K (mg/L)	Mg (mg/L)	Ca (mg/L)	Li (µg/L)	Al (µg/L)	V (µg/L)	Cr tot (µg/L)	Ni (µg/L)	Cu (µg/L)	Zn (µg/L)	Sr (µg/L)	Ba (µg/L)	Pb (µg/L)	U (µg/L)
CB008	18/06/2020	48,9	72,8	26,0	47,2	59,4	21,5	<0,1	<0,1	0,6	0,1	19,0	572,0	129,0	0,1	<0,1
CB022	18/06/2020	34,2	71,4	22,7	58,9	23,5	237,8	4,0	0,1	2,0	0,9	30,0	447,0	49,0	0,4	3,0
CB026	16/06/2020	47,8	15,6	38,6	103,0	35,3	11,9	0,3	0,2	3,0	0,6	24,0	1104,0	124,0	0,3	25,0
CB027	16/06/2020	26,4	63,8	17,1	37,4	22,1	86,4	0,2	<0,1	1,4	1,1	15,2	400,0	136,0	0,1	<0,1
CB028	16/06/2020	24,3	57,9	21,1	38,9	15,5	63,5	0,4	<0,1	0,6	0,5	6,0	466,0	41,0	0,2	<0,1
CB030	16/06/2020	26,3	66,8	22,9	40,2	30,7	195,7	7,2	0,2	2,0	0,7	21,0	580,0	53,0	<0,1	2,4
CB041	18/06/2020	26,4	65,4	18,9	41,9	21,2	105,8	0,2	0,1	1,6	6,5	12,8	465,0	95,0	2,4	<0,1
CB049	16/06/2020	37,4	51,1	10,8	28,1	20,5	101,2	0,2	0,1	1,6	6,5	12,3	466,0	92,0	2,3	<0,1
CBBIANCO3	18/06/2020	0,3	0,9	0,1	0,5	0,1	5,6	<0,1	<0,1	0,2	0,7	1,8	0,4	0,2	<0,1	<0,1

ID Punto	data campionamento	ICP-MS		
		Mn	Fe	As_tot
		(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)
CB008	18/06/2020	200,0	1050,0	15,6
CB022	18/06/2020	780,0	4650,0	6,2
CB026	16/06/2020	20,0	230,0	0,6
CB027	16/06/2020	690,0	7600,0	8,4
CB028	16/06/2020	470,0	6100,0	1,4
CB030	16/06/2020	700,0	3800,0	5,2
CB041	18/06/2020	830,0	9600,0	7,6
CB049	16/06/2020	750,0	6500,0	7,5
CBBIANCO3	18/06/2020	0,3	3,7	0,3

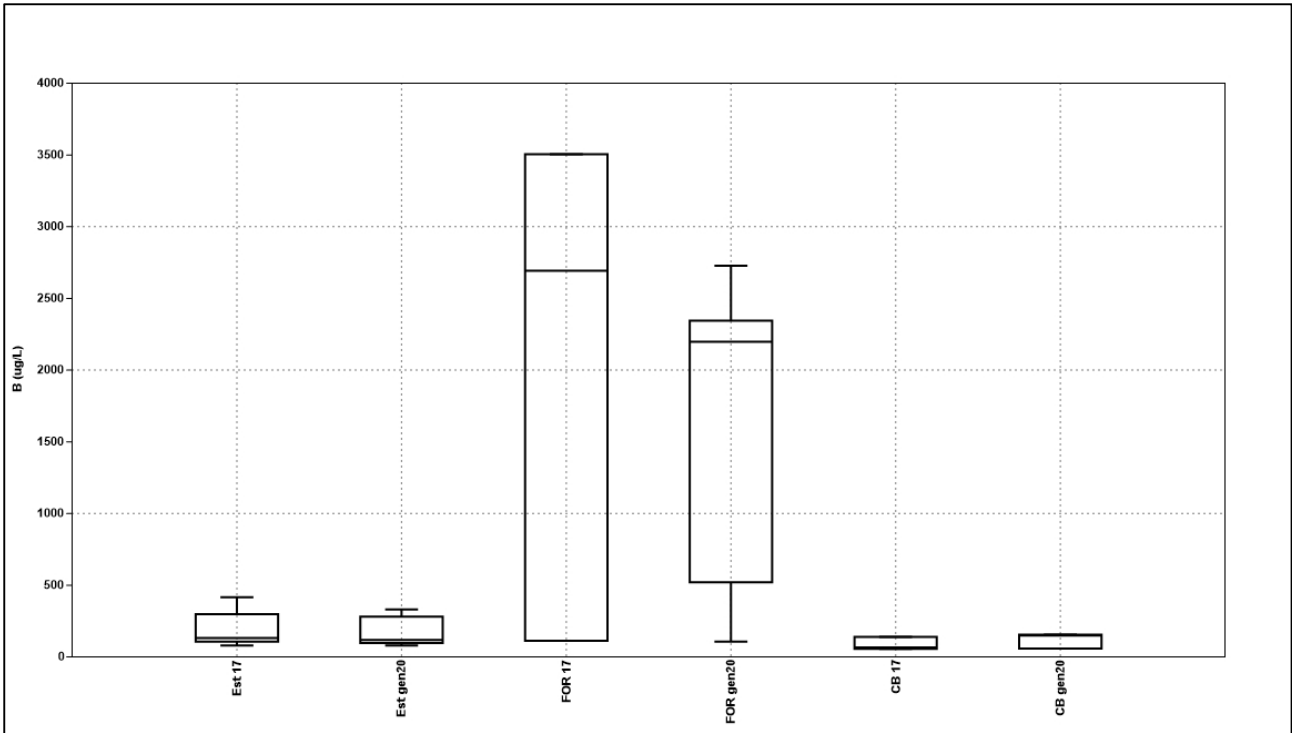
Allegato 2 – Boxplot campagne 2017, gennaio 2020 e giugno-luglio 2020

Si riportano per alcuni parametri selezionati i dati raccolti nelle tre campagne eseguite suddivisi come segue: ESTERNI 2017 (EST 2017), ESTERNI gennaio 2020 (EST gen20), ESTERNI giugno-luglio 2020 (EST lug20); FORNACI 2017 (FOR 17), FORNACI gennaio 2020 (FOR gen20); CASALE BUSSI 2017 (CB 17) CASALE BUSSI gennaio 2020 (CB gen20), CASALE BUSSI giugno-luglio 2020 (CB lug20)

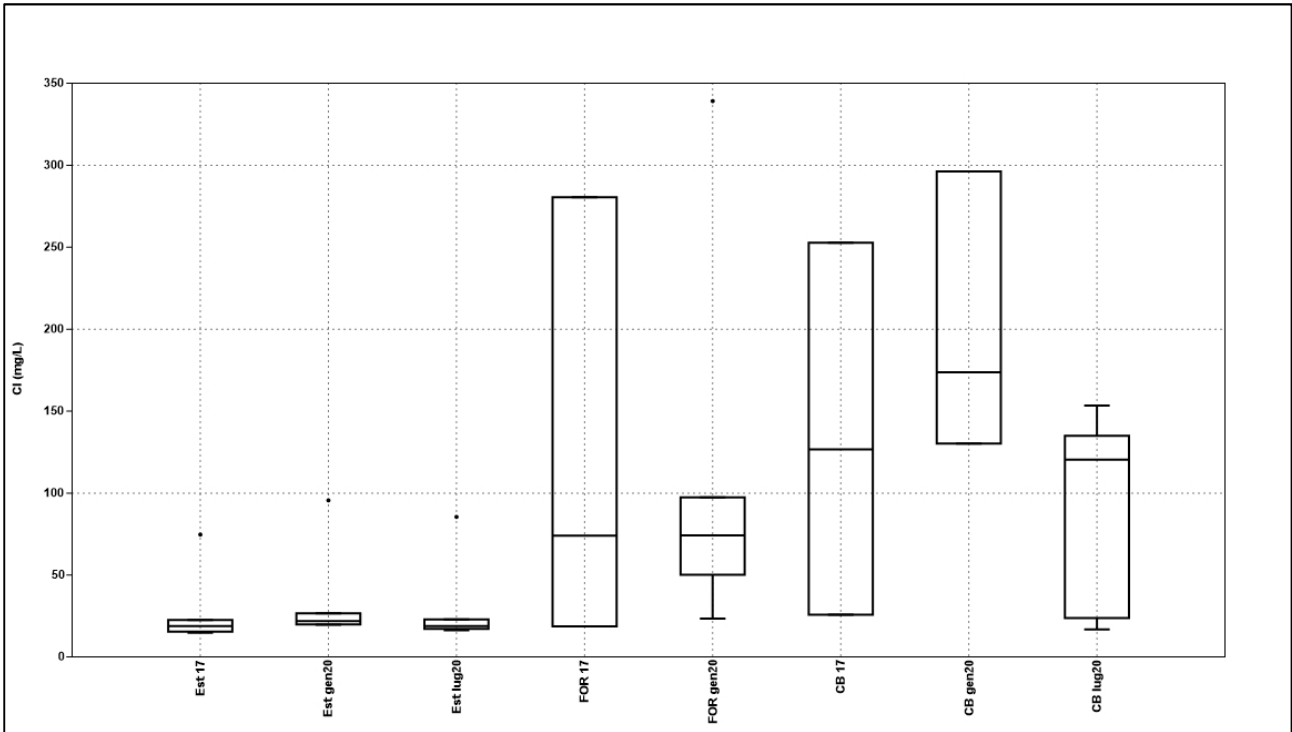
Arsenico



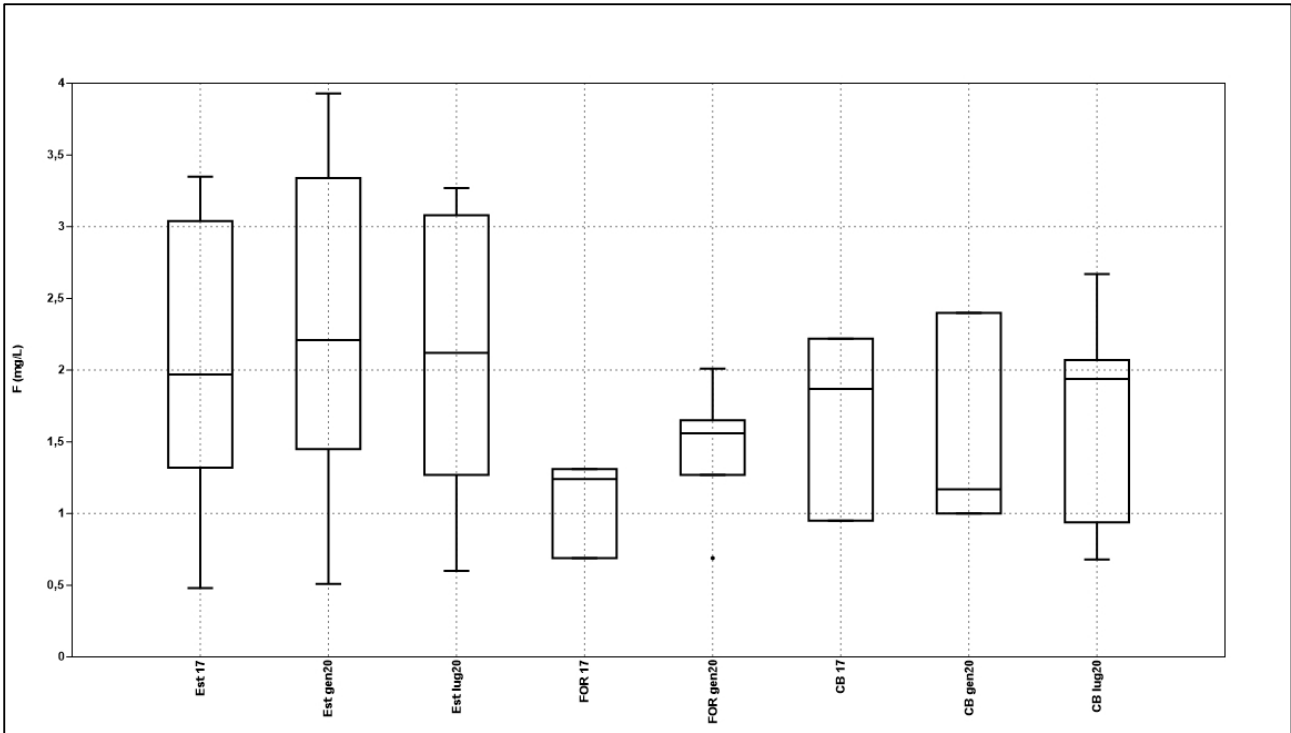
Boro



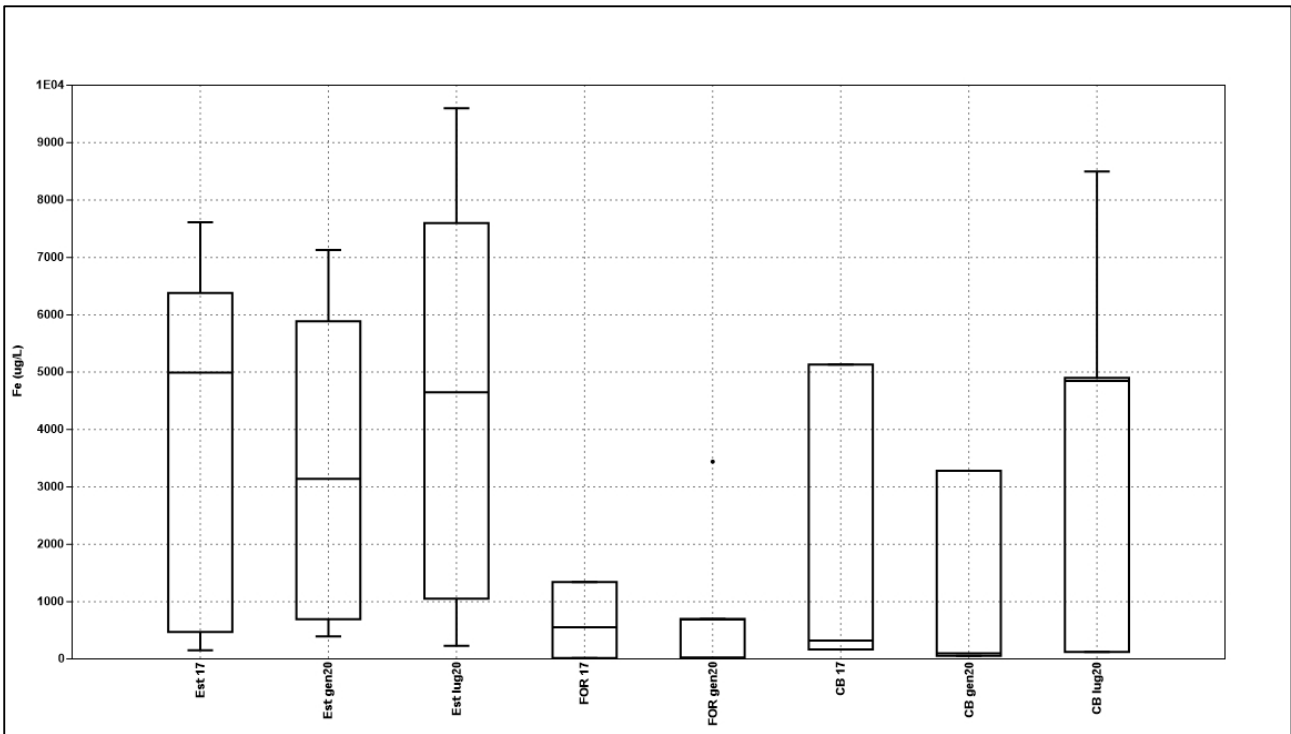
Cloruri



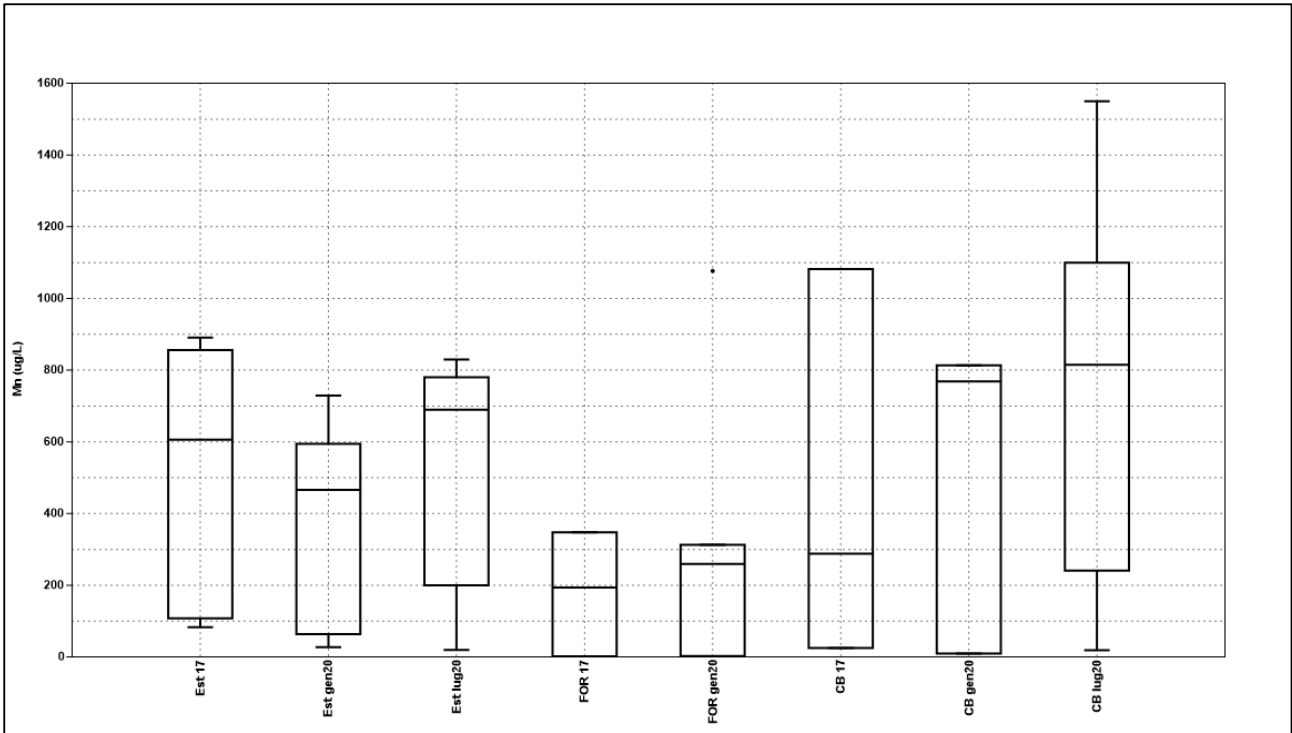
Fluoruri



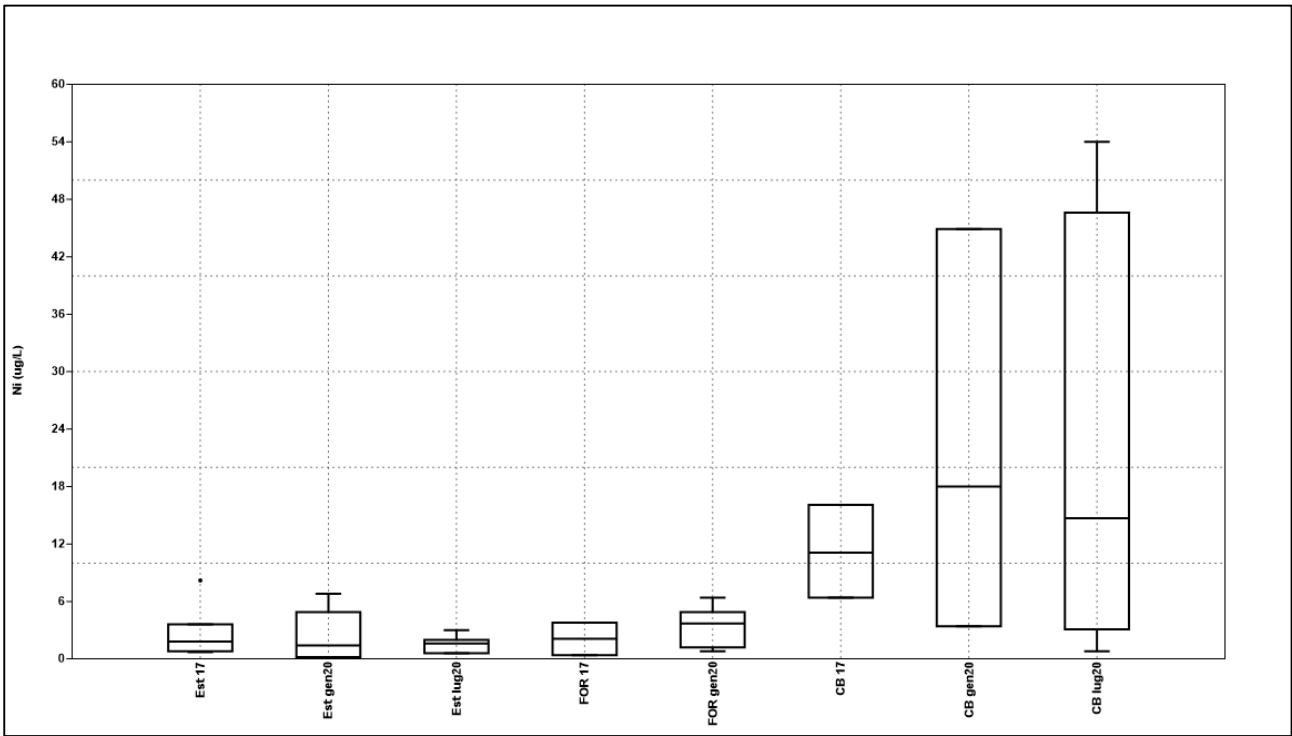
Ferro



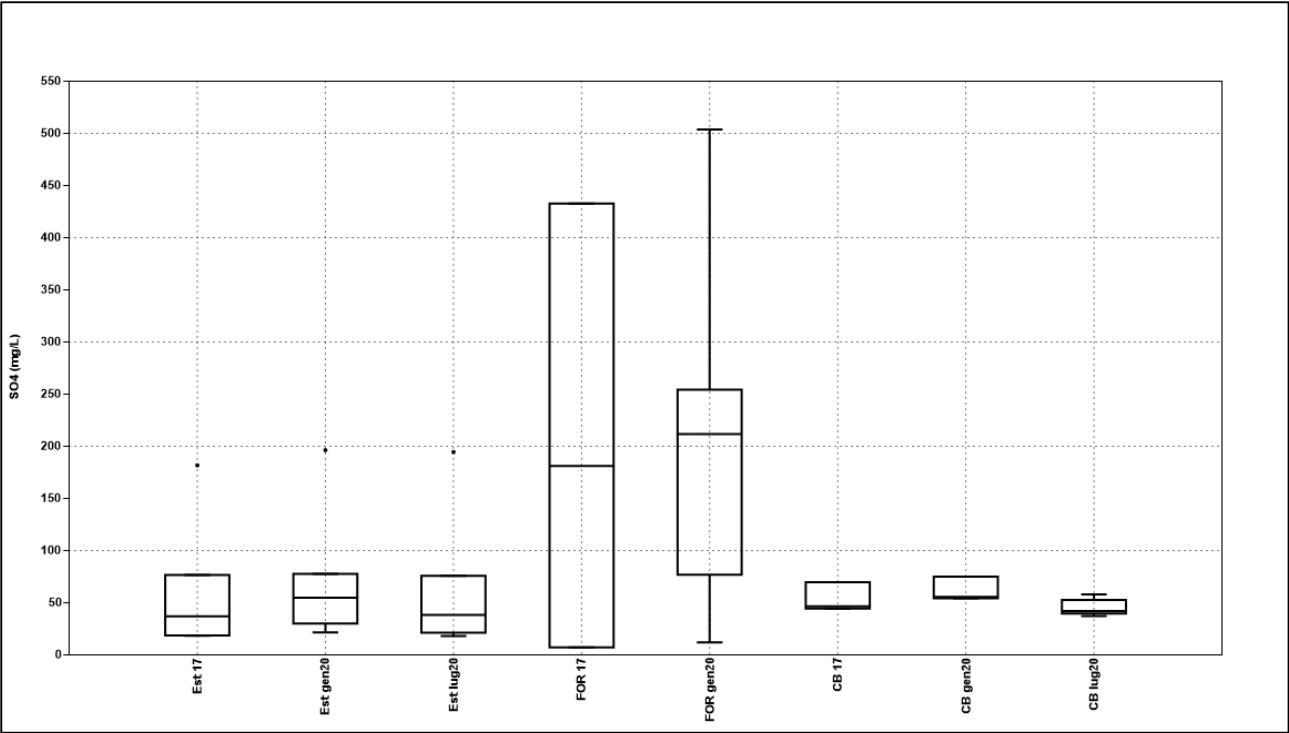
Manganese



Nichel



Solfati



Uranio

