



DIPARTIMENTO DI SCIENZE BIOLOGICHE,
GEOLOGICHE E AMBIENTALI

CARATTERIZZAZIONE IDROGEOLOGICA, IDROCHIMICA ED ISOTOPICA DELLA CONTAMINAZIONE DA ORGANO-CLORURATI DEGLI ACQUIFERI DELLA ZONA URBANA DI FAENZA (RAVENNA)

Introduzione

Il gruppo di Idrogeologia del Dipartimento BiGeA (Scienze Biologiche, Geologiche ed Ambientali) dell'Università di Bologna propone uno studio volto a migliorare il quadro conoscitivo ed il modello concettuale dello stato di contaminazione da organo clorurati degli acquiferi della zona urbana di Faenza.

Lo studio sarà condotto sotto il coordinamento dell'Ing. Claudia Ferrari della RER

Partendo dai dati disponibili e tenendo conto dei punti di controllo esistenti (pozzi, piezometri) saranno effettuate nuove indagini sull'area vasta della zona urbana di Faenza, secondo 5 linee di azione (numerata di seguito da 1 a 5).

Obiettivi

Gli obiettivi dello studio sono: (1) definire un modello concettuale di circolazione idrica sotterranea alla macroscale; (2) inquadrare il fenomeno della contaminazione nel contesto geologico ed idrogeologico locale; (3) comprendere l'estensione della contaminazione ed ipotizzarne l'evoluzione nel tempo (a partire dall'evento di contaminazione fino ad oggi); (4) investigare le dinamiche di migrazione della contaminazione nei diversi corpi idrogeologici.

I risultati dello studio andrebbero a costituire un riferimento per la successiva implementazione di progetti specifici di sito, quali caratterizzazione, analisi di rischio e bonifica.

L'approccio dello studio qui presentato è quello di ricerca scientifica. Pertanto lo studio svolto si avvale di risorse interne e richiede finanziamenti solo per prove, analisi e materiali.

Linee di azione:

1-Geologia

Verrà definito, su base GIS, un modello geologico del sottosuolo, in collaborazione con il Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli (dott. Paolo Severi).

Il modello si avvarrà delle informazioni contenute nella banca dati SGSS-RER e dei dati disponibili da precedenti caratterizzazioni del sito.

Obiettivo sarà la ricostruzione della geometria ed estensione dei corpi idrici acquiferi e delle relative barriere di permeabilità.

2-Idrogeologia

Verrà svolto il censimento dei punti di monitoraggio dell'acqua sotterranea preesistenti (pozzi e/o piezometri) e ne saranno verificate le relative caratteristiche tecniche.



DIPARTIMENTO DI SCIENZE BIOLOGICHE,
GEOLOGICHE E AMBIENTALI

Verrà effettuata una campagna piezometrica, in condizioni possibilmente statiche o statico/dinamiche, dei corpi acquiferi individuati. La campagna piezometrica sarà effettuata in 2 stagioni “estreme” da un punto di vista idrologico, in modo da tenere conto della variabilità stagionale del sistema.

Se alcuni punti verranno effettuati test idraulici per la determinazione dei parametri idrodinamici dell’acquifero, tramite pumping test speditivi o slug test.

Nel caso vi siano pozzi in pompaggio, ed ove sia possibile determinarne il livello dinamico, verrà stimata la trasmissività a partire dalla portata specifica del pozzo.

3-Idrochimica di base ed isotopi ambientali

L’analisi degli isotopi stabili trova applicazione in idrogeologia in molteplici problematiche prendendo in esame sia la molecola dell’acqua (trattata al presente punto 3) che quelle di altre molecole ed elementi (es. isotopi stabili delle molecole contaminanti, trattati al punto 4 successivo). La composizione isotopica stabile dell’acqua (intesa come rapporto tra ^{18}O e ^{16}O e rapporto tra ^2H e ^1H) è influenzata da vari processi fisico-chimici tra cui, ad esempio, i passaggi di stato dell’acqua (es. gli isotopi leggeri tenderanno a passare più velocemente dalla fase liquida alla fase vapore, ed il vapore sarà quindi più arricchito in ^{16}O e ^1H , rispetto all’acqua residua che sarà invece arricchita negli isotopi pesanti ^{18}O e ^2H) (Clark and Fritz, 1997). Una volta che l’acqua raggiunge la falda con una determinata composizione isotopica, in ambiente sotterraneo saturo questa composizione tende a mantenersi costante. In tal senso, i rapporti isotopici stabili dell’acqua rappresentano traccianti naturali conservativi dei percorsi di flusso sotterranei, dalla zona di ricarica fino a un eventuale punto di recapito o di campionamento. In altre parole, la composizione isotopica dell’acqua sotterranea rispecchierà quella di una o più sorgenti che hanno contribuito ad alimentare l’acquifero, dove le diverse sorgenti presentano generalmente differenti composizioni isotopiche. In particolare, se più sorgenti concorrono a ricaricare un determinato acquifero, l’acqua ospitata in quell’acquifero mostrerà una composizione isotopica corrispondente ad un *mixing* tra le composizioni delle due sorgenti di ricarica (che assumono il ruolo di *end-members*). L’applicazione di un’analisi nota con l’acronimo di EMMA (*end-member mixing analysis*, es. Tubau et al., 2014) permette di quantificare gli apporti dalle diverse sorgenti di ricarica, a partire dalla composizione isotopica dell’acqua sotterranea campionata e dalla composizione degli *end-members* che concorrono alla ricarica. L’approccio appena descritto è stato recentemente utilizzato nell’area Ferrarese della pianura Emiliano-Romagnola (Filippini et. al, 2015), al fine di stimare le aliquote di ricarica verticale (precipitazioni) e laterale (fiume Po) pervenute ai vari acquiferi, nonché eventuali rapporti di drenaggio tra i vari corpi idrogeologici. I dati di composizione idrochimica delle acque (qui intesi come concentrazione dei macro-componenti inorganici e parametri fisico chimici dell’acquifero), oltre a fornire un quadro generale dello stato qualitativo delle acque sotterranee, possono fornire informazioni utili a supporto delle analisi isotopiche stabili dell’acqua, al fine di rafforzare o smentire ipotesi avanzate tramite approccio isotopico.

Alla luce di quanto appena esposto, verrà effettuato un campionamento delle acque, in un intorno idrogeologicamente significativo dell’area contaminata (come definita sulla base di dati esistenti), includendo anche zone non interessate dalla contaminazione.

Sui campioni raccolti verrà effettuata l’analisi dei macro-componenti inorganici presso il Laboratorio di Geochimica del Dipartimento BiGeA. All’atto del prelievo saranno determinati i parametri fisico-chimici *in situ* (Eh, Conduttività Elettrica Specifica, Temperatura, Ossigeno Disciolto, pH).



DIPARTIMENTO DI SCIENZE BIOLOGICHE,
GEOLOGICHE E AMBIENTALI

Sulle acque sotterranee, sulle acque superficiali dei corsi d'acqua che possono avere interazione con gli acquiferi (Lamone) e sulle acque di pioggia, verrà inoltre analizzata la composizione isotopica stabile dell'acqua ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$).

L'analisi integrata di tipo idrochimico fornirà informazioni sulla ricarica, sul grado di separazione idrodinamica degli acquiferi e sulle interazioni con il reticolo superficiale.

4-Contaminanti ed isotopi del Carbonio e del Cloro

Negli ultimi decenni si è sviluppata progressivamente l'applicazione dell'uso degli isotopi stabili nelle indagini rivolte all'individuazione delle sorgenti di contaminazione da composti organici, alla comprensione dei processi di trasporto di questi ultimi e delle dinamiche che ne condizionano l'evoluzione nelle matrici ambientali (Poulson e Drever, 1999; Numata et al., 2002). Per la categoria dei solventi clorurati, si prendono generalmente in considerazione gli isotopi stabili del Carbonio e del Cloro. L'abbondanza dei due isotopi stabili (^{12}C e ^{13}C , per il Carbonio, e ^{35}Cl e ^{37}Cl , per il Cloro) in un singolo composto chimico è determinata dai processi produttivi che lo hanno generato ed eventualmente dai processi chimici a cui è stato sottoposto durante la sua migrazione nel sottosuolo e/o in falda.

L'analisi isotopica di un determinato composto è conosciuta con l'acronimo di CSIA (*Compound Specific Isotope Analysis*) e si basa sulla misurazione del rapporto tra l'abbondanza dell'isotopo pesante sull'isotopo leggero.

Il frazionamento isotopico di un determinato composto è il processo che regola la variazione delle proporzioni d'abbondanza relativa fra gli isotopi stabili di uno stesso elemento, in seguito a fenomeni fisici, chimici e biologici. Alcuni fenomeni fisici sono infatti in grado di agire in modo selettivo sulle differenti frazioni isotopiche di un singolo composto. Ad esempio, durante le reazioni chimico fisiche, gli isotopi più leggeri (^{12}C e ^{35}Cl) formano legami chimici meno forti rispetto a quelli degli isotopi più pesanti (^{13}C e ^{37}Cl), reagendo quindi più velocemente. Ne consegue che gli isotopi più leggeri tenderanno a concentrarsi maggiormente nei prodotti ottenuti da un processo fisico o chimico, mentre gli isotopi più pesanti si concentreranno nei reagenti residuali. Nel corso di un processo di frazionamento isotopico continuo nel tempo, è quindi evidente come il reagente residuo diventi progressivamente arricchito dell'isotopo più pesante, mentre il prodotto istantaneo ottenuto risulti anche esso stesso progressivamente più arricchito rispetto al precedente.

L'utilizzo delle indagini isotopiche risulta inoltre particolarmente efficace in aree industriali o urbane caratterizzate da sorgenti multiple di medesimi contaminanti nelle acque sotterranee, soprattutto per composti quali solventi clorurati e idrocarburi petroliferi (EPA, 2008). Tali analisi permettono infatti di determinare un'impronta digitale isotopica (*isotopic fingerprinting*) dei composti presenti in falda, la quale dipenderà, oltre che dai processi chimico-fisici avvenuti durante la migrazione in falda, anche dall'impronta isotopica iniziale del contaminante alla sorgente, dove sorgenti differenti presentano generalmente impronte isotopiche differenti. Un'applicazione dell'approccio appena descritto per l'identificazione di sorgenti di contaminazione da organoclorurati è stata condotta da Nijenhuis et al. (2013) nell'area Ferrarese. Nella medesima area, la composizione isotopica stabile dei contaminanti è stata inoltre sfruttata per confermare la presenza di processi biodegradativi (dealogenazione riduttiva) in grado di produrre accumuli di Cloruro di Vinile a partire da cloroeteni a maggior grado di clorurazione (Percloroetilene e Tricloroetilene) (Filippini et al., 2016).

E' dunque possibile, ed è stato già applicato in numerosi casi in ambito scientifico e forense, lo studio della composizione isotopica dei solventi clorurati finalizzato a ricostruire la storia di contaminazione di falde inquinate, mettendo in relazione i prodotti ottenuti dalla degradazione con le rispettive possibili sorgenti di contaminazione, verificando percorsi idrici sotterranei ricostruiti sulla base delle



DIPARTIMENTO DI SCIENZE BIOLOGICHE,
GEOLOGICHE E AMBIENTALI

caratteristiche idrogeologiche e idrodinamiche, valutando il grado di degradazione naturale o indotta dei composti inquinanti. In altre parole, l'applicazione di questa tecnica può consentire quindi la ricostruzione dell'origine e del destino degli inquinanti secondo il percorso che va dalla sorgente al bersaglio. L'efficacia dell'approccio isotopico CSIA è riconosciuta anche dall'EPA - *United States Environmental Protection Agency*, che ha pubblicato le linee guida per il campionamento, la determinazione e l'interpretazione nell'analisi isotopica CSIA (EPA 2008).

Con tali premesse, verranno campionati i pozzi e piezometri contaminati da composti organoclorurati, seguendo una selezione ragionata dei punti di campionamento.

Le analisi di concentrazione dei contaminanti verranno condotte in un Laboratorio privato certificato o presso i Laboratori ARPA-ER, in relazione alla disponibilità.

A valle degli esiti delle analisi di concentrazione degli organo-clorurati, saranno determinate le firme isotopiche delle molecole inquinanti ($\delta^{13}\text{C}$; $\delta^{37}\text{Cl}$) al fine di identificare eventuali diverse sorgenti di contaminazione ed investigare la presenza di processi degradativi dei contaminanti. Le analisi isotopiche saranno effettuate presso il Laboratorio di Biogeochimica Isotopica UFZ (Lipsia, Germania).

5-Perforazione di piezometro/piezometri multilivello attrezzati con porte di campionamento

I composti organoclorurati tendono ad assumere una distribuzione fortemente eterogenea e disomogenea all'interno di un corpo acquifero, a causa principalmente delle caratteristiche peculiari della fase DNAPL (*Dense Non-Aqueous Phase Liquid*) in cui generalmente sono sversati nell'ambiente. La fase DNAPL presenta una densità superiore ed una viscosità inferiore rispetto a quella dell'acqua (Pankow and Cherry, 1996) e tende quindi a migrare ad una velocità relativamente elevata verso il basso, accumulandosi al letto dell'acquifero o in corrispondenza di eventuali livelli a bassa permeabilità presenti nell'acquifero. La disposizione assunta dalla fase DNAPL influenza la forma del *plume* di contaminanti disciolti che da essa si origina. Esempi di possibili stili di distribuzione assunti da contaminanti di tipo DNAPL in un acquifero sono descritti da Parker et al. (2003).

Comprendere la distribuzione spaziale di questa tipologia di contaminazione entro un acquifero (soprattutto per quanto riguarda la dimensione verticale) ha importanti implicazioni sia per l'interpretazione della forma ed estensione dei *plume* di contaminazione sia per focalizzare successive indagini di approfondimento e/o per concentrare eventuali interventi di bonifica nelle zone dell'acquifero maggiormente affette dalla contaminazione.

Da quanto appena esposto risulta evidente che un approccio di monitoraggio convenzionale, che preveda campioni raccolti da pozzi o piezometri che filtrano l'intero spessore di un acquifero (o di più acquiferi sovrapposti, nei casi "peggiori") presenta delle limitazioni in termini di definizione dettagliata della distribuzione verticale della contaminazione. Come mostrato da Einarson (2006), un campione raccolto da piezometri convenzionali restituisce una concentrazione media della situazione di contaminazione lungo lo spessore dell'acquifero, producendo a tratti una sottostima ed a tratti una sovrastima delle concentrazioni di contaminanti. Per ovviare a tali limitazioni è necessario ricorrere ad approcci di campionamento multilivello (ovvero raccogliere più campioni a quote discrete lungo determinate verticali di indagine). Il modo migliore per realizzare un campionamento a più livelli entro lo stesso acquifero è quello di ricorrere a sistemi multilivello dedicati, da installare entro un foro di sondaggio, che permettano il posizionamento di porte di campionamento separate lungo la medesima verticale (es. *Continuous Multichannel Tubing*, Einarson and Cherry, 2002). L'approccio di indagine multilivello porta con sé una importante implicazione, che è quella di concentrare le



DIPARTIMENTO DI SCIENZE BIOLOGICHE,
GEOLOGICHE E AMBIENTALI

indagini in un'area molto ristretta (in altre parole, sfruttare al massimo un numero limitato di fori di sondaggio), che corrisponde generalmente alla sorgente di contaminazione o ad una zona limitrofa. Un'alternativa, qualora non si abbiano informazioni sufficientemente dettagliate sulla posizione della sorgente di contaminazione, è quella di creare una rete di monitoraggio più convenzionale e più estesa spazialmente, composta, a parità di risorse, da un maggior numero di piezometri a tratto filtrato lungo, filtrati in un unico corpo acquifero, e disposti secondo una distribuzione ragionata in base alle conoscenze fornite dai dati di contaminazione pregressi.

Alla luce di quanto esposto fino ad ora, si delineano due strade possibili in termini di realizzazione di nuovi punti di campionamento nell'area investigata:

1) realizzazione di una rete di piezometri multilivello nell'area definita come probabile sorgente di contaminazione sulla base di dati pregressi. I piezometri multilivello saranno installati entro fori realizzati a carotaggio continuo (al fine di avere un preciso controllo della stratigrafia per il posizionamento delle porte multilivello). Entro i fori verranno installati sistemi multilivello conosciuti come *Continuous Multichannel Tubing* (Einarson and Cherry, 2002). Tali sistemi prevedono un massimo di 7 porte di campionamento lungo una singola verticale, per la definizione della distribuzione verticale della contaminazione.

Le informazioni definibili tramite approccio multilivello permetteranno di determinare la distribuzione dettagliata della contaminazione alla sorgente e di ottimizzare quindi successivi interventi di bonifica.

2) Nel caso in cui le informazioni sulla contaminazione raccolte durante i precedenti step di indagine non siano sufficienti a localizzare con sufficiente certezza una zona sorgente, si procederà all'installazione di una rete spazialmente estesa di piezometri convenzionali filtrati in un unico acquifero. Quest'ultimo approccio investigativo permetterà comunque di aggiungere importanti elementi al modello concettuale della contaminazione poiché permetterà di acquisire campioni in posizioni "utili" a colmare *gap* sullo stato conoscitivo attuale della contaminazione. Tali campioni saranno inoltre raccolti a profondità certa e limitata ad un solo corpo idrogeologico.

Prof. Alessandro Gargini

Riferimenti bibliografici

- Clark, I. and P. Fritz (1997). *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. New York, CRC Press.
- Einarson, M.D., Cherry, J.A., 2002. A New Multilevel Ground Water Monitoring System Using Multichannel Tubing. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 22(4): 52-65.
- Einarson, M. D. (2006). Multilevel Ground-water Monitoring. In D. M. Nielson (Ed.), *Practical Handbook of Environmental Site Characterization and Ground-Water Monitoring*, 2nd ed. (pp. 807-848). Boca Raton, FL, USA: CRC Press.



DIPARTIMENTO DI SCIENZE BIOLOGICHE,
GEOLOGICHE E AMBIENTALI

EPA – United States Environmental Protection Agency, 2008. A Guide for Assessing Biodegradation and Source Identification of Organic Ground Water Contaminants using Compound Specific Isotope Analysis (CSIA).

Filippini, M., Amorosi, A., Campo, B., Herrero-Martín, S., Nijenhuis, I., Parker, B. L., & Gargini, A. (2016). Origin of VC-only plumes from naturally enhanced dechlorination in a peat-rich hydrogeologic setting. *Journal of Contaminant Hydrology*, 192, 129-139.

Filippini, M., Stumpp, C., Nijenhuis, I., Richnow, H.H., Gargini, A., 2015. Evaluation of aquifer recharge and vulnerability in an alluvial lowland using environmental tracers. *Journal of Hydrology*, 529, Part 3: 1657-1668

Gargini, A., Pasini, M., Picone, S., Rijnaarts, H., Van Gaans, P., 2011. Chlorinated hydrocarbons plumes in a residential area. Site investigation to assess indoor vapor intrusion and human health risks. In: Saponaro, S., Sezenna, E., Bonomo, L. (Eds.), *Vapor emission to outdoor air and enclosed spaces for human health risk assessment: site characterization, monitoring and modelling*. Nova Science Publishers, Inc., Milan, Italy, pp. 211-233.

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

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

Pankow, J. F., & Cherry, J. A. (1996). *Dense Chlorinated Solvents and Other DNAPLs in Groundwater*. Portland, Oregon: Waterloo Press.

Parker, B. L., Cherry, J. A., Chapman, S. W., & Guilbeault, M. A. (2003). Review and analysis of chlorinated solvent DNAPL distributions in five sandy aquifers. *Vadose Zone J*, 2, 116-137.

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

Tubau, I., Vázquez-Suñé, E., Jurado, A., Carrera, J., 2014. Using EMMA and MIX analysis to assess mixing ratios and to identify hydrochemical reactions in groundwater. *Sci. Total Environ.* 470–471, 1120–1131.