

L'applicazione delle linee guida casi studio ARPAT

Presentazione LINEE GUIDA per la predisposizione di una rete di monitoraggio
delle acque sotterranee in sistemi a media e bassa permeabilità in impianti
produttivi e interpretazione preliminare dei dati

Firenze, 9 dicembre 2024

Alberto Doni, Stefano Menichetti

ARPAT

Argomenti

- Distretto industriale di Prato
 - Specificità e ciclo produttivo
 - Impiego del percloroetilene
 - Inquinamento diffuso dell'area
 - Piani di Indagine Aziende AIA ai sensi art. 29 sexies comma 6 bis
 - La rete di monitoraggio MICO
- Casi di studio
 - Monitoraggio in continuo
 - Facies Geochimiche

Distretto industriale pratese

- L'area del Distretto tessile di Prato interessa una superficie di 700 kmq e una popolazione che conta più di 300.000 abitanti
- Include 12 comuni tra le province di
 - Prato (comuni di Prato, Cantagallo, Carmignano, Montemurlo, Poggio a Caiano, Vaiano, Vernio),
 - Pistoia (comuni di Agliana, Montale, Quarrata)
 - Firenze (comuni di Calenzano e Campi Bisenzio)



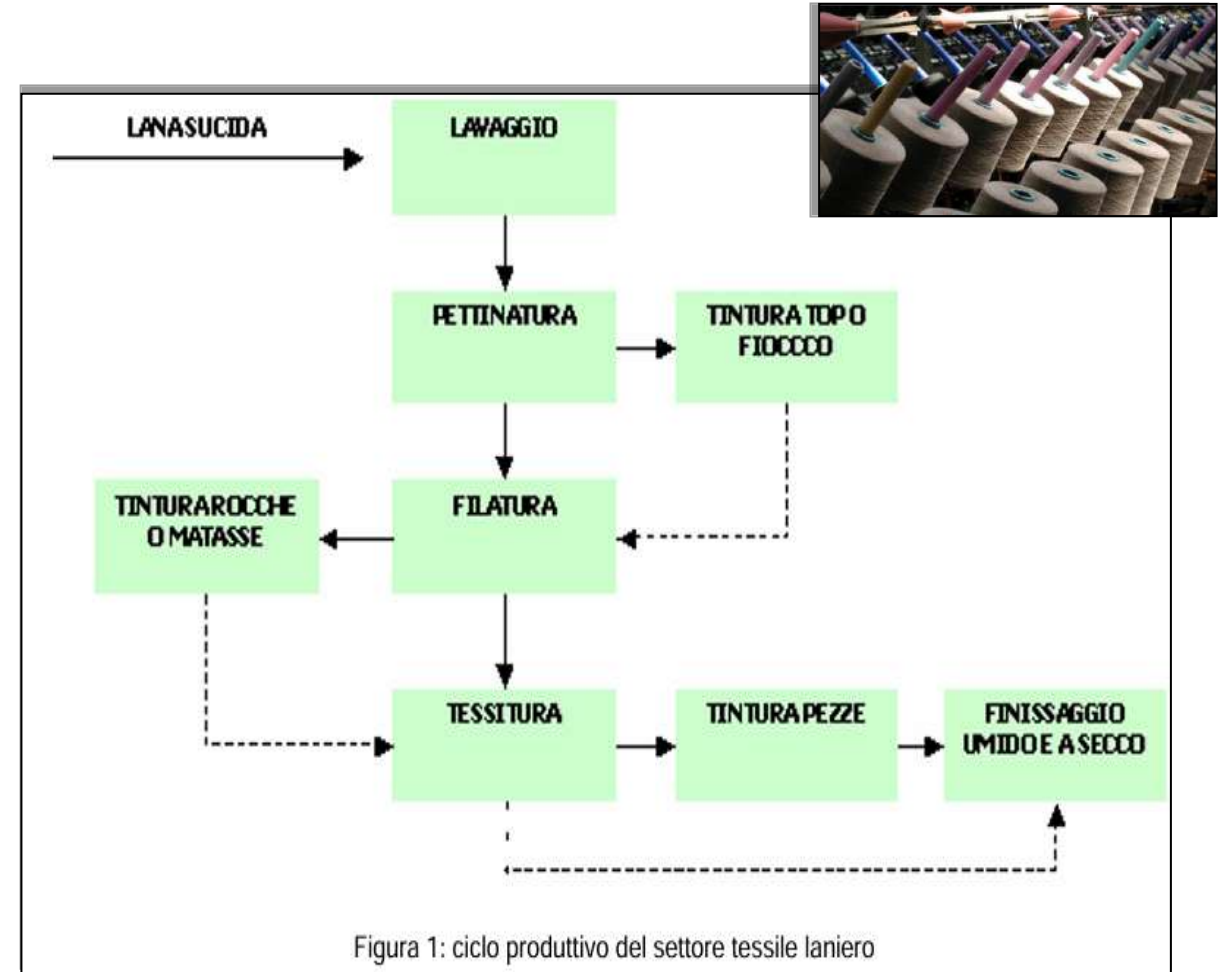
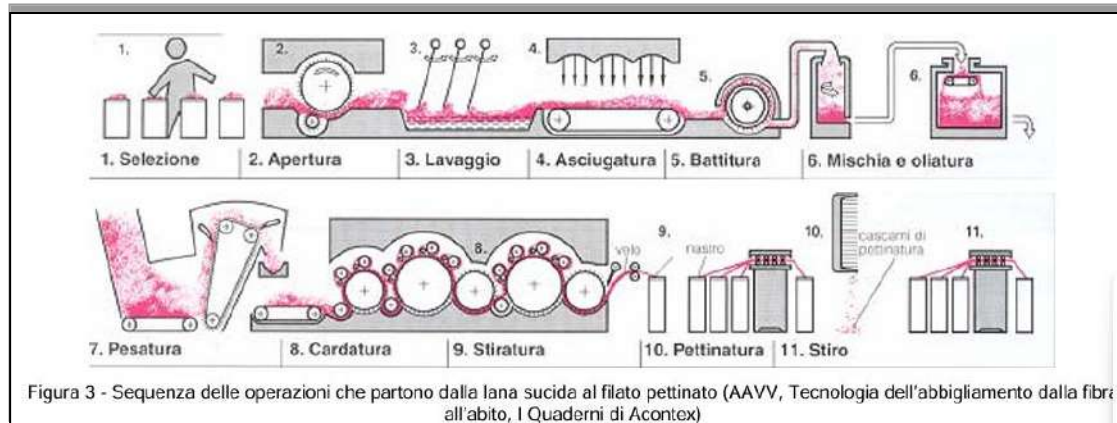
Specificità del contesto pratese

- Area di piana alluvionale (Prato), zone di fondovalle in contesto appenninico (valle del Bisenzio).
- Tessuto urbano misto residenziale/industriale.
- Attività industriale storica ed attuale di tipo tessile: il distretto tessile di Prato è composto da circa 7000 imprese del settore Moda di cui oltre 2000 nel Tessile in senso stretto.
- *Caratteristica della industria tessile storica con predominanza di imprese medio-piccole con struttura parcellizzata sul territorio.*



Ciclo produttivo industriale tessile laniero

- Il ciclo completo di lavorazione della lana si articola nelle fasi di **lavaggio**, **cardatura** e **pettinatura**, **filatura** e **tessitura** e operazioni di **nobilizzazione** che possono comportare impatti ambientali potenzialmente significativi per varie matrici.
- In figura viene illustrato in modo semplificato il ciclo produttivo del tessile laniero.



Il percloroetilene - PCE (tetracloroetilene)

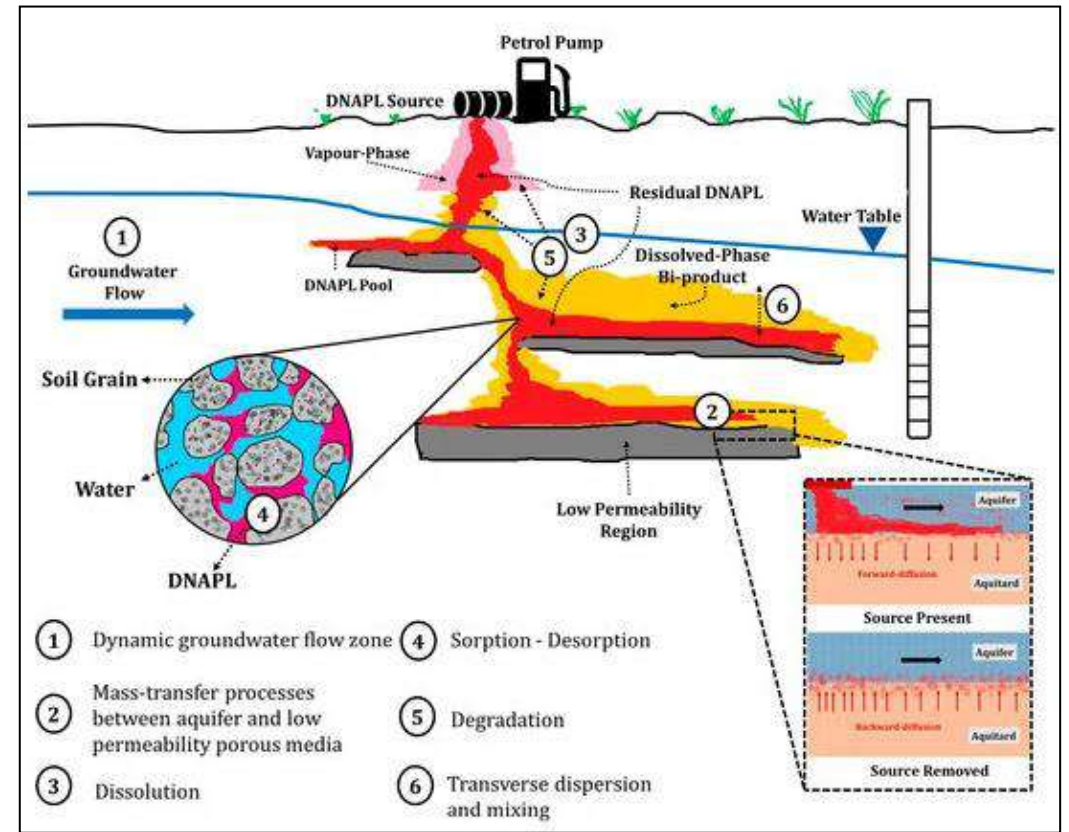
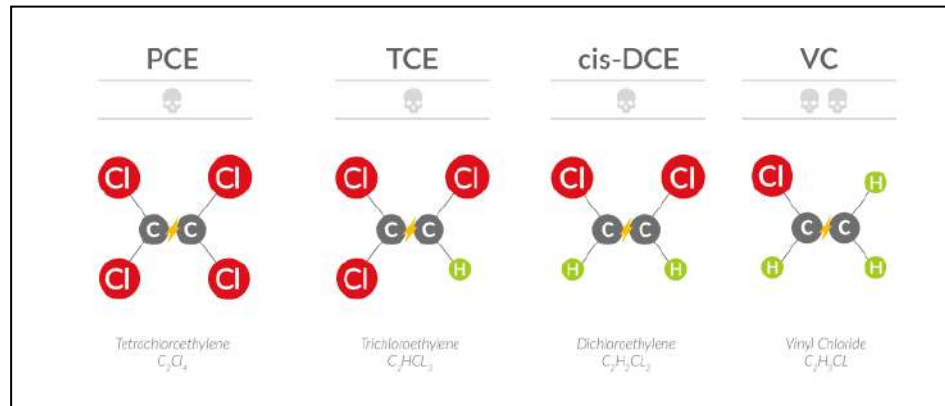
- Si tratta di un solvente utilizzato nel tessile, soprattutto da lavanderie industriali e artigianali ed è presente in maniera diffusa nella falda pratese.
- L'inquinamento delle acque sotterranee è sempre stato segnalato come un problema e ricondotto a diverse cause, tra cui possibili sversamenti.
- Durante il monitoraggio di Arpat (2014), sono state individuate zone in cui l'inquinamento appare più pronunciato.
- Si tratta di un'eredità del passato ma con presenza di fonti di contaminazione tuttora attive.

Classe di composti	Fase di utilizzo				
	Pettinatura	Filatura	Tessitura	Tintoria	Finissaggio
Detergenti	alcoli grassi etossilati miscela alcoli poliglicoli eteri				
Oleanti	poligliceridi, glicoli, condensati ossietilenici poliossieteni e acidi policarbossilici				
Ammorbidenti	esteri di acidi grassi ammidi di acidi grassi oli glicoli eteri poliuretani oli silicici ammino reattivi poliossietilenati e derivati del fostato				
Antistatici	terziocattivi non ionici etossilati estere calcietanolo combinazione azotata quaternaria				
Bozzime	Enzimi gliceril solfonati				
Antibastonanti	Poliacrilammidi esteri di glicerolo				
Antischiuma	trisubtilato e terziocattivi non ionici arocarbuti alifatici				
Antifeltranti	poluretano modificato				
Antistramanti	acido silicico				
Candeggianti	derivato del cloridruo				
Blasticizzanti	miscela di polimeri				
Disperdenti	alcol primario etossilato oli solfonati glicoli - nati solfonati				
Smacchiatori	percloroetilene 1-bromopropano				
Idrorepellenti	Alcoli alifatici ramificati etossilati oli silicici				
Sequestranti	esteri dell'acido fostarico gluconati acrilati				
Uguaglianti	ammine grasse/.... glicoli benzen solfonati Alchilamminopoliglicoletere				
Chimici di base	sale diclorodiossido di cloro gassoso				
	sale bisolfito				
	carbonato di sodio				
	solfito di monossido di ammina (antra)				
	acidi organici (acetico, maleico, ossalico, formico)				
	acidi minerali (solfurico, cloridrico)				
	acqua ossigenata				
	ammoniaca				
	idrossido di sodio				
	solfito di sodio				
	carbonato di sodio				
	solfito di sodio				
	bicarbonato di sodio				
idrossido di sodio					
bicromato di K - Na					
cloruro di sodio					

Tabella 13 - Prodotti chimici utilizzati

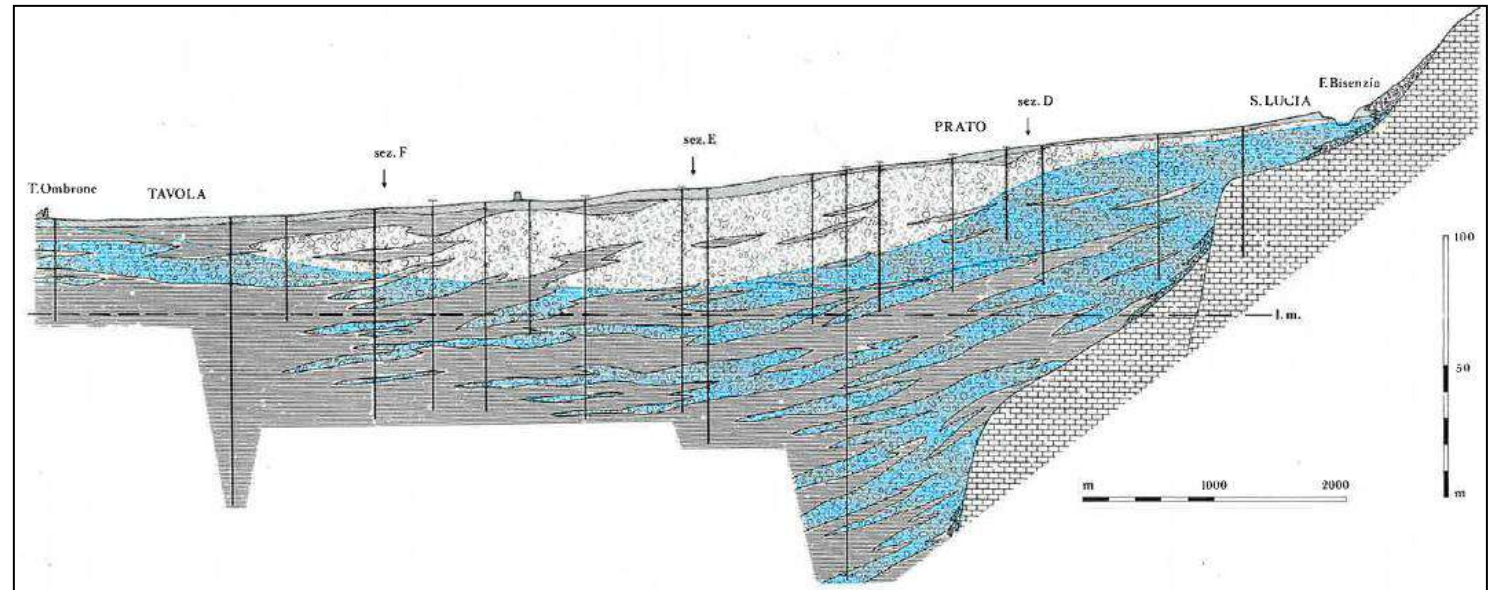
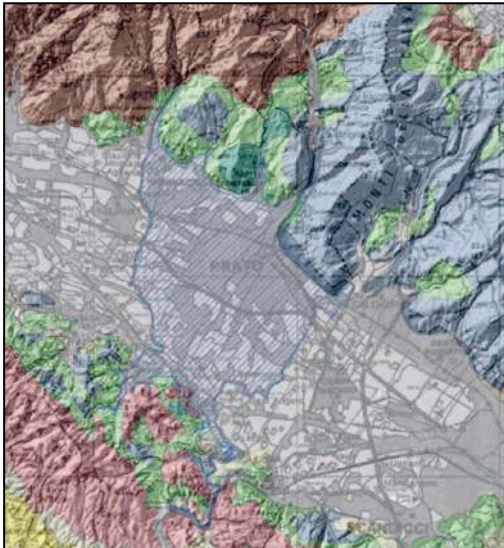
Caratteristiche dei composti organoclorurati (cloroeteni o cloroetileni)

- I parametri analitici ricercati sono Tetracloroetilene, Tricloroetilene, Dicloroetilene e Cloruro di vinile.
- E' nota la catena di degradazione per declorazione riduttiva e possibili indicatori di evoluzione con incremento dei rapporti sono i rapporti DCE/PCE e TCE/PCE
- Nella falda pratese si riscontra principalmente PCE. il comportamento è di tipo DNAPL



Caratteristiche idrogeologiche dell'area pratese

- il sistema acquifero nella parte alta della piana (parte apicale del conoide) è di fatto da ritenersi **freatico** e pressoché **monofalda**
- nella parte **centrale** e **meridionale** dell'area i corpi più permeabili risultano **interdigitati** a termini a **granulometria fine** che favoriscono una ripartizione della circolazione idrica su intervalli di profondità differenti.
- Laddove i vari orizzonti riconosciuti nel sottosuolo risultano ben separati tra loro ad opera di spessi strati di scarsa permeabilità, talvolta la loro connessione idraulica è localmente determinata dalla presenza di **pozzi multi fenestrati**.



Studio La Falda di Prato 2019

Comune di Prato, Autorità Idrica Toscana, Autorità di Distretto dell'Appennino Settentrionale, CNR, Università di Firenze, Publicacqua

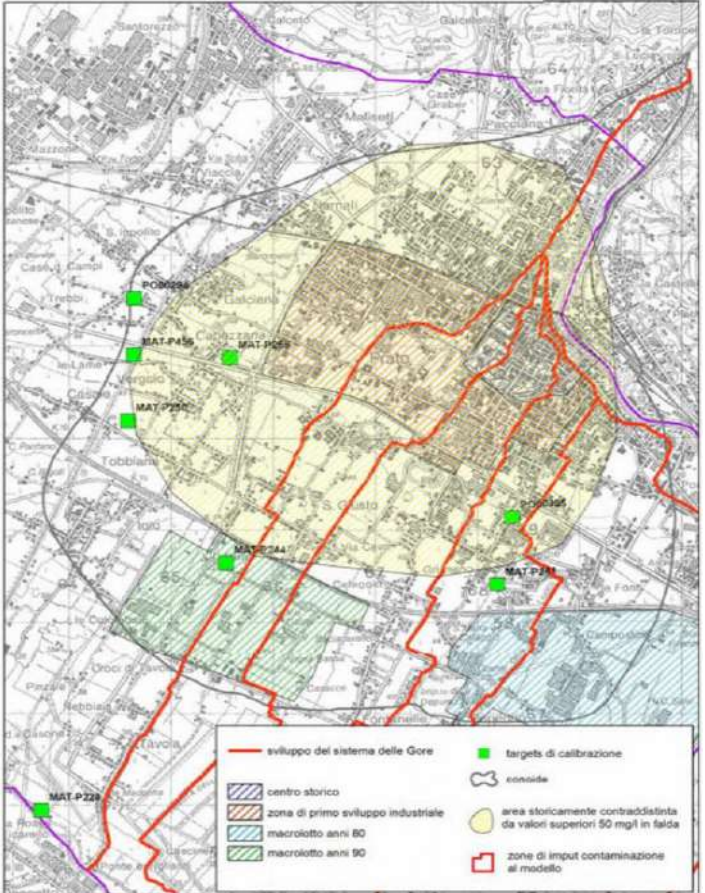


Fig. 3 - Aree industriali e sistema delle Gore

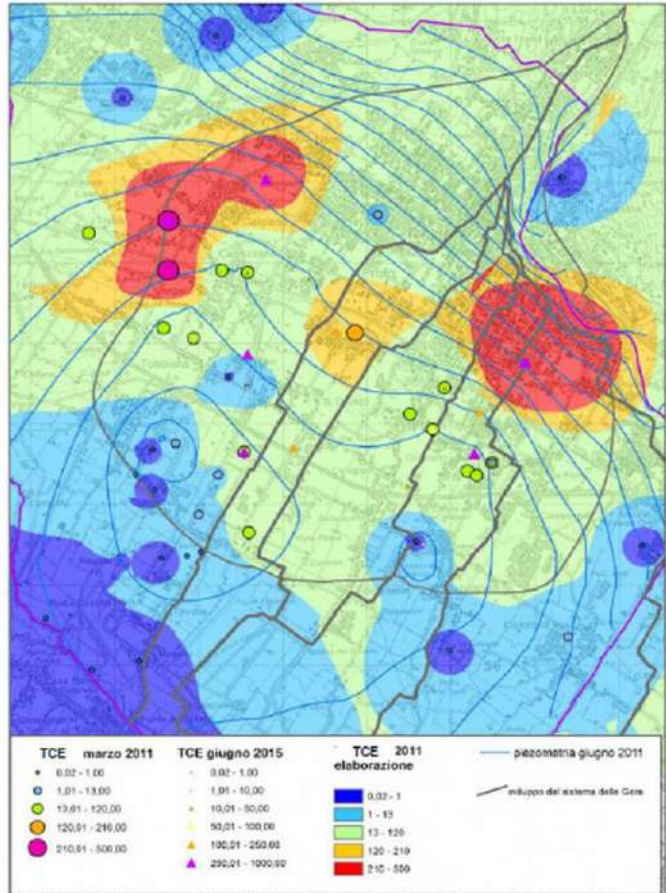


Fig. 8 - condizioni iniziali, mappa delle concentrazioni primavera 2011

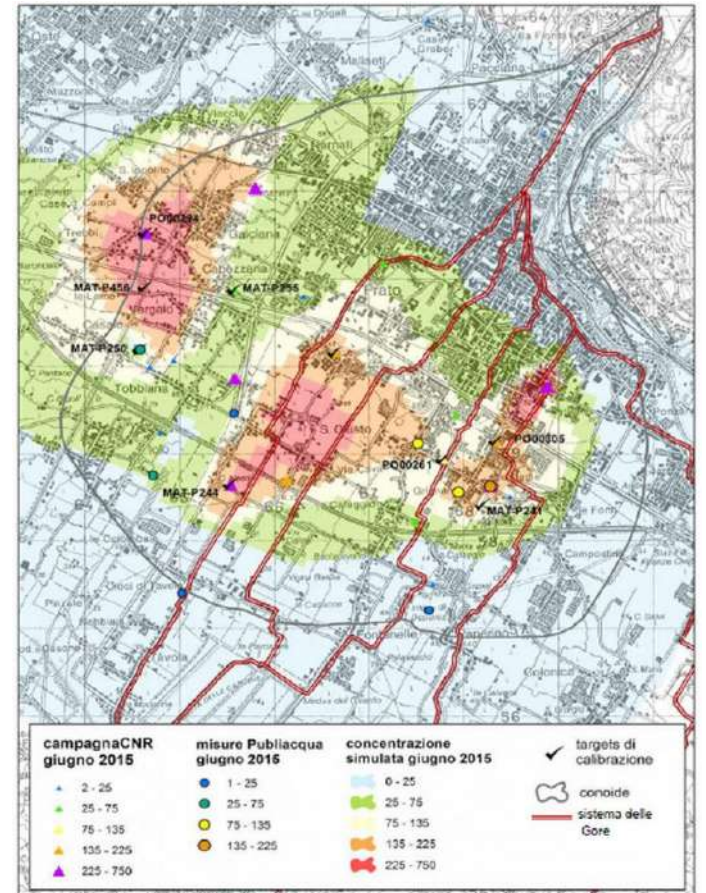


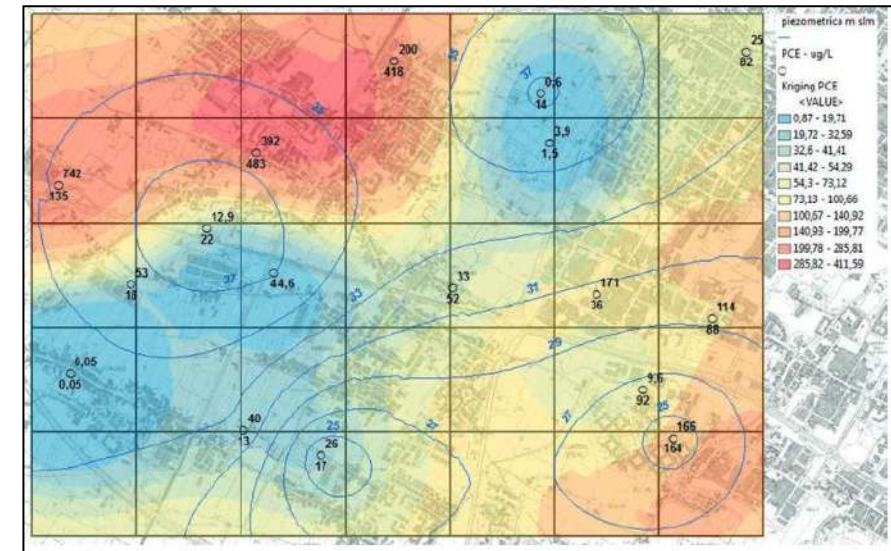
Fig. 10 - confronto fra le concentrazioni simulate e misurate a giugno 2015

Il monitoraggio Arpat

- Monitoraggio ambientale Acque SoTterranee - **MAT**
 - campionamento e analisi di pozzi serie storica dal 2003
 - 8 Stazioni
 - 122 Campioni
- Monitoraggio Indagine Composti Organoalogenati – **MICO**
 - campionamento di pozzi a partire dalla primavera 2016
 - 162 Stazioni
 - 337 Campioni
- Totale campioni: circa 500

La gestione dell'inquinamento diffuso

- Nella area pratese si distinguono:
 - zone di origine delle contaminazioni
 - zone «hot spot»
 - Zone marginali plume, $PCE > 120$
 - aree ad inquinamento diffuso $1,1 < PCE < 13$



CI 11AR011 Firenze		sorgenti	CI 11AR012 Prato	
VF PCE µg/L	classe		classe	VF PCE µg/L
A	97	fondo antropico	A	570
B	41		B	210
C	9,6		C	120
D	2,8	non contaminato	D	13
E	1,5		E	1,1
F	0,6		F	

Fig. 15 - Results of the study on background values on the two water bodies with the proposal of statistical threshold of anthropogenic background values.

Fig. 15 - Risultati dello studio sui valori di fondo sui due corpi idrici con proposta di soglia statistica del fondo antropico.

Richiesta nell'ambito dei procedimenti AIA di piezometri di controllo

- Data la presenza di estese contaminazioni delle acque sotterranee, Arpat in accordo con il Settore AIA di Regione Toscana, richiede alle ditte AIA la realizzazione di un **Piano di indagine ai sensi art. 29 sexies c.6 bis** con realizzazione di piezometri monte/valle con cadenze da definire in base agli esiti di un primo campionamento e modalità e frequenze del monitoraggio da inserire nel PMC.
- Attualmente vi sono n. **12 ditte** con piezometri monte/valle, n. **27** piezometri totali di profondità fino a 30 m dal p.c..
- *Art. 29 sexies, comma 6-bis. Fatto salvo quanto specificato nelle conclusioni sulle BAT applicabili, l'autorizzazione integrata ambientale programma specifici controlli almeno una volta ogni cinque anni per le acque sotterranee e almeno una volta ogni dieci anni per il suolo, a meno che sulla base di una valutazione sistematica del rischio di contaminazione non siano state fissate diverse modalità o più ampie frequenze per tali controlli.*

Importanza di una rete di controllo integrata con pozzi che captano livelli più profondi

- Le finalità sono:
 - indagine sulle **sorgenti di PCE** presenti in modo variamente distribuito nel non saturo e/o posizionate alla **sommità di livelli acquicludei**;
 - indagini sulla **connessione** tra **livelli acquiferi** superficiali e profondi su base idrogeologica, chimico/isotopica;
 - ricerca della **responsabilità** della **contaminazione**;
 - conferma dei **meccanismi** di **mobilizzazione** del PCE da parte delle acque di **infiltrazione zenitale** e/o per recupero conseguente alla **risalita** dei **livelli** piezometrici dell'acquifero freatico superficiale.

Si ringrazia tutto il personale del Dipartimento di Prato che da anni si dedica alle indagini e al monitoraggio della contaminazione delle acque sotterranee

Monitoraggio in continuo

- I Divers sono datalogger subacquei progettati per la misura della pressione dell'acqua, della temperatura e della conduttività costituiti da :
 - sensore di pressione dell'acqua,
 - sensore di temperatura,
 - (sensore di conduttività, sensore barometrico)
 - memoria per l'archiviazione misurazioni
 - batteria.
- I Divers sono completamente sigillati e programmabili in campo via Laptop o altri dispositivi che si basano sulla comunicazione ottica.
 - I Divers per la misura della conduttività hanno un corpo ceramico resistente alla corrosione in acque saline



Caso di Studio - 1



- Follonica – Ex cava di Poggio Speranzona (GR) in recupero ambientale con gessi rossi
 - In data 27 settembre 2021 installato un CTD (diver di conducibilità, livello e temperatura) presso T2, pozzo di 30 metri, che, dal monitoraggio discreto, aveva denunciato incrementi anomali in particolare dei solfati;
 - In data 19 ottobre 2021 su altro pozzo di monitoraggio T3, anche lui di 30 metri, non disturbato, è installato un TD (diver di solo livello e temperatura)
 - L'intervallo di acquisizione inizialmente impostato in T2 per 3h, è stato portato ad 1h a partire dal 19 ottobre.
 - Il monitoraggio al T3 si è concluso il 5 gennaio 2022 mentre quello al T2 è proseguito fino alla data 8 febbraio.
- periodo autunno – inverno che coincide con la fine dell'esaurimento estivo ed inizio delle ricariche

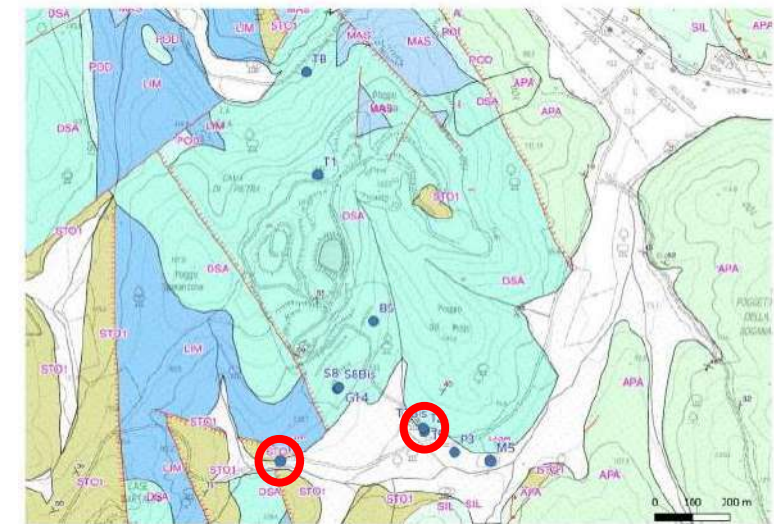


Figura 13: Carta geologica e punti di PMC di controllo delle acque sotterranee (LIM calcare Solfifero di Limano, POD marre a Posidonomya, DSA Diaspri, STO1 Argilliti di Brolo).

Caso di Studio - 1

- La curva cumulata delle precipitazioni è messa al confronto delle registrazioni di livello piezometrico nel pozzo T2.
 - La risalita della piezometria sembra seguire con un ritardo di circa due settimane l'inizio delle precipitazioni.
- Il monitoraggio rivela di conduttività e temperatura presenta la crescita della conduttività nel periodo di ricarica dai 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ della magra estiva ai 6000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ dei mesi di morbida di gennaio e febbraio.
 - Mentre le temperature descrivono un incremento più regolare sempre da ottobre 2021 a febbraio 2022

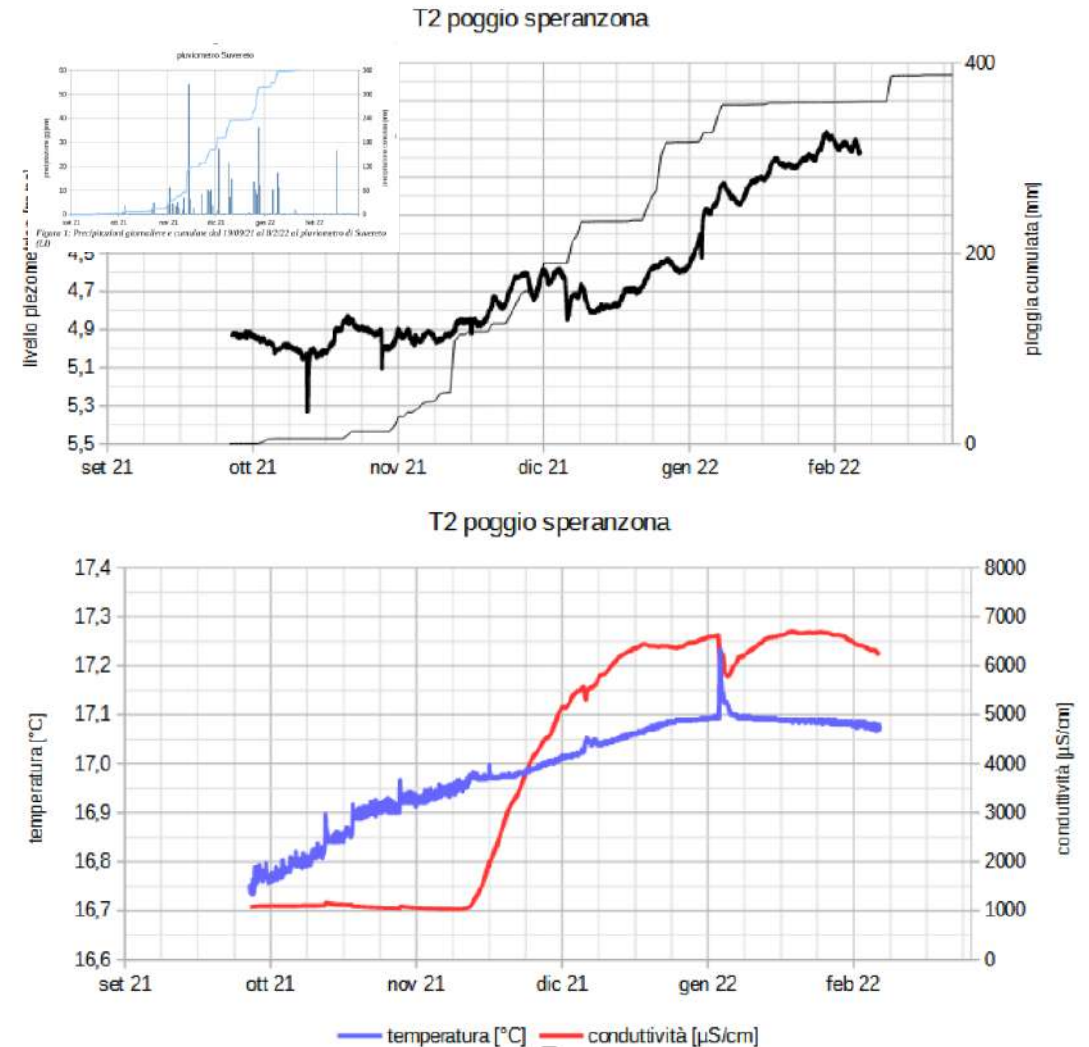


Figura 3: temperatura e conduttività monitorate al pozzo T2 di Poggio Speranzona (GR)

Caso di Studio - 1

- Nello stesso periodo in cui si osserva il brusco cambiamento di conduttività e l'incremento dei livelli in T2, il monitoraggio al pozzo T3 rileva, al contrario, il permanere di un trend discendente di esaurimento.

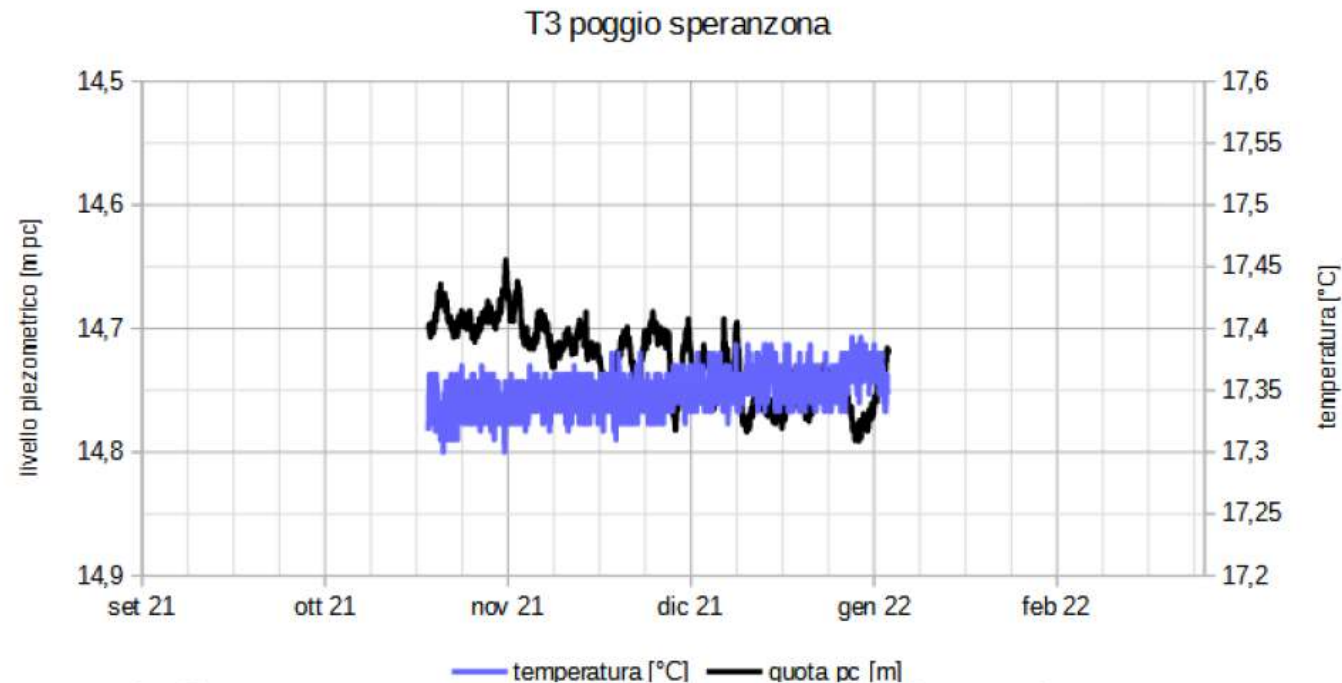


Figura 4: livello piezometrico e temperatura al pozzo T3 nel periodo 19 ottobre 21 5 gennaio 22

Caso di Studio - 1

- In occasione delle installazioni e scarico dei dati sono condotti anche profili verticali di conducibilità e temperatura c.d. «log»
 - In data 12 maggio 2022 anche pre e post spurgo

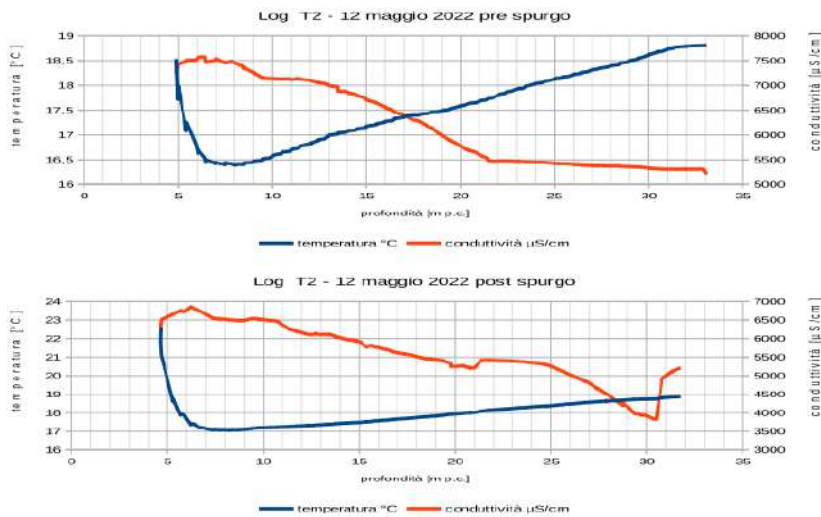
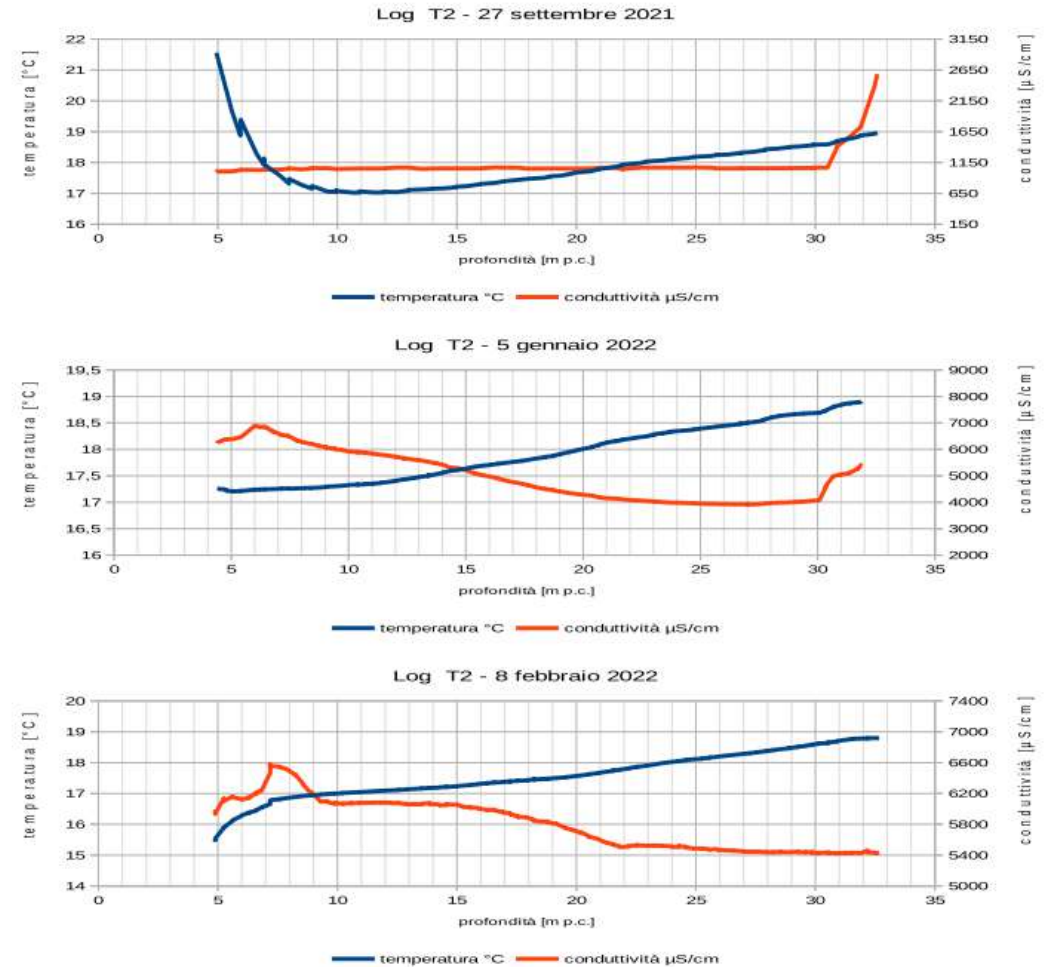


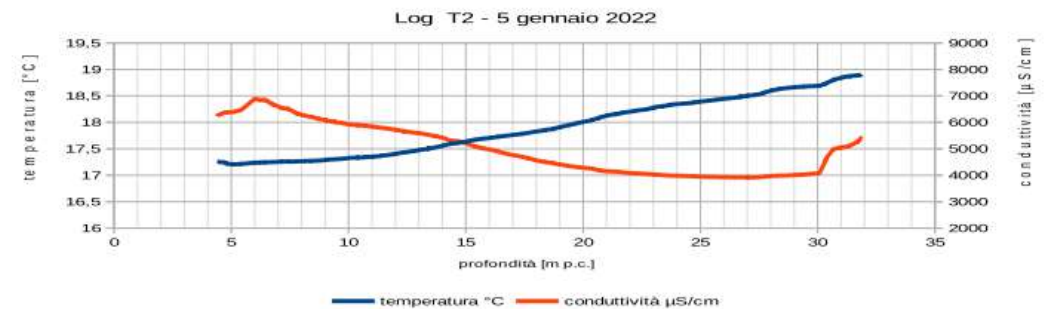
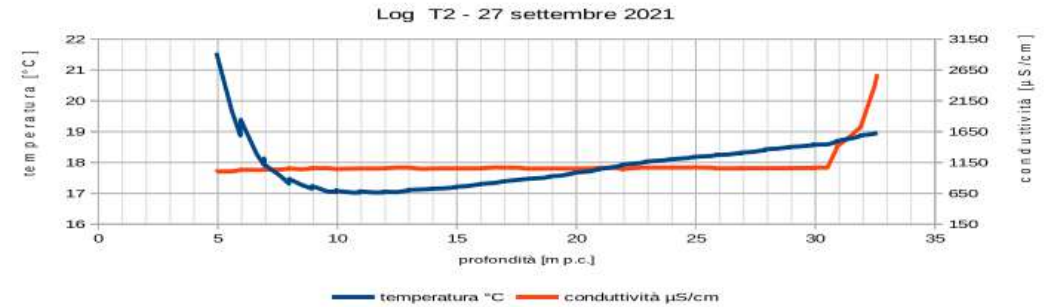
Figura 5: profili di temperatura e conducibilità nel pozzo T2



Caso di Studio - 1

• Esame dei profili

- Nel primo log di fine settembre 2021 le conduttività sono basse, nell'ordine del $1000 \mu\text{S}/\text{cm}$ ed all'incirca costanti lungo tutto il profilo.
- Nei log successivi di gennaio e febbraio 2022 le conducibilità sono incrementate e, sono maggiori in alto, tra 5 e 15 m nell'ordine dei $6000 \mu\text{S}/\text{cm}$ piuttosto che in profondità tra 21 e 30 m dove la conduttività si attesta tra 4.000 e $5.000 \mu\text{S}/\text{cm}$.
- In ambedue i profili i valori più alti sembrano relativi ad un massimo distinto nei primi metri della colonna, tra 5 e 8 metri da p.c..



Caso di Studio - 1

- Si constata la presenza di una stratificazione della colonna d'acqua con possibili diversi contributi anche a carattere stagionale.
 - La presenza di due corpi idrici distinti confermata dal profilo della temperatura che, soprattutto nel profilo di gennaio, segna due tratti circa costanti in coincidenza dei due orizzonti, fino a 12 ca ed oltre 25 metri da p.c.
- Il profilo di maggio 2022, post spurgo, conferma, seppur disturbato, la stratificazione con valori più elevati in alto.



Figura 5: profili di temperatura e conduttività nel pozzo T2

Caso di Studio - 1

- La videoispezione confermerà la presenza di contributi superficiali con trafileature nei primi metri
- La realizzazione di un cluster di due pozzi con profondità distinte e realizzati a tenuta ha confermato l'esistenza di due corpi idrici distinti:
 - acquifero profondo in marne fratturate
 - acquitardo superficiale nei depositi colluviali dove circolano acque molto più conduttive in parte influenzate dalle acque di dilavamento dei gessi soprastanti



Foto 13: Fotogramma da videoispezione dalla tubazione di rivestimento del T2 alla profondità di circa 3,5 m dal pc.

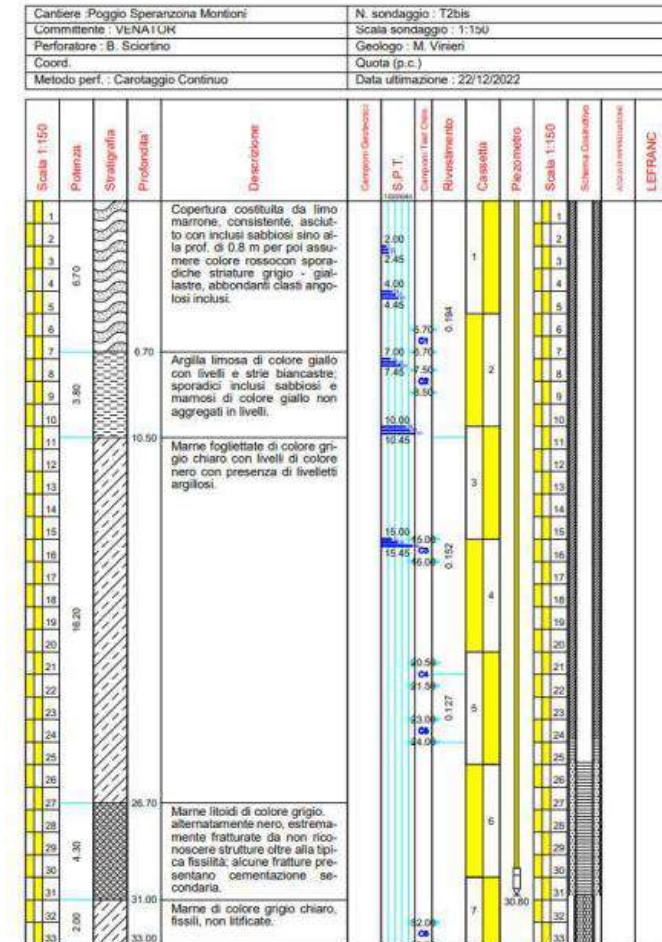
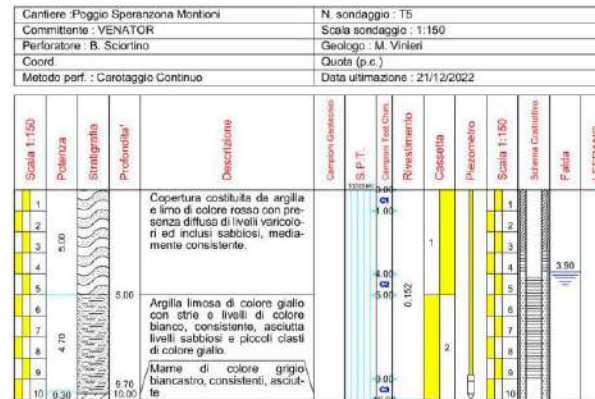
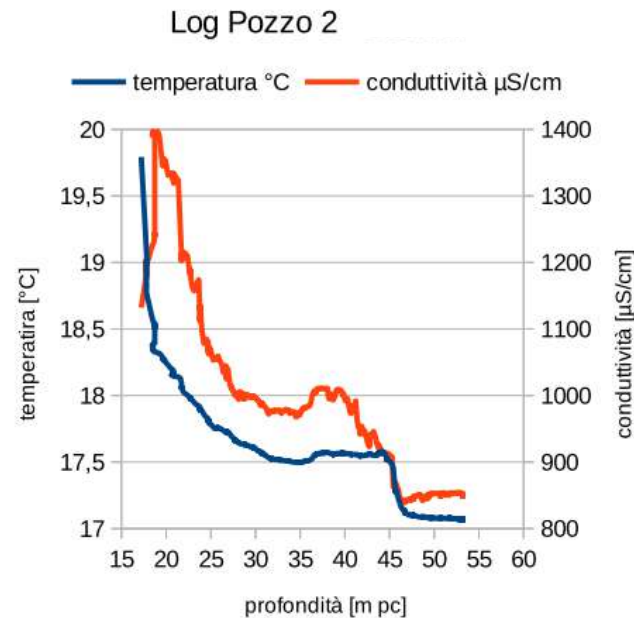
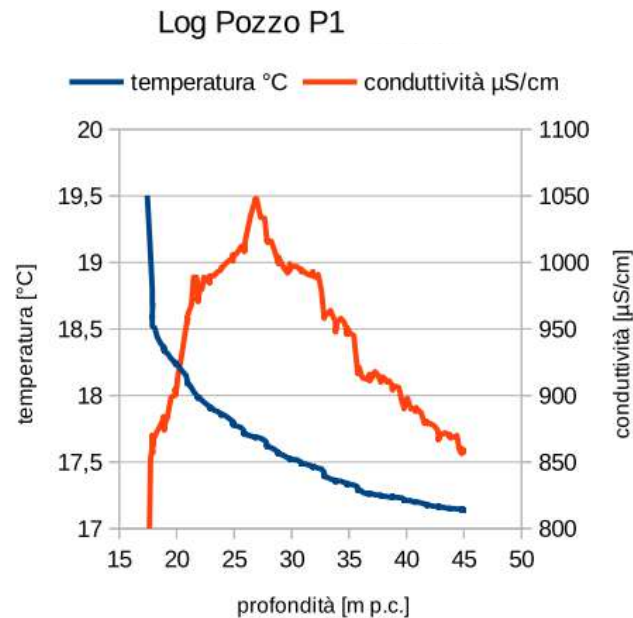


Figura 17: stratigrafia e schema costruttivo pozzo T2bis

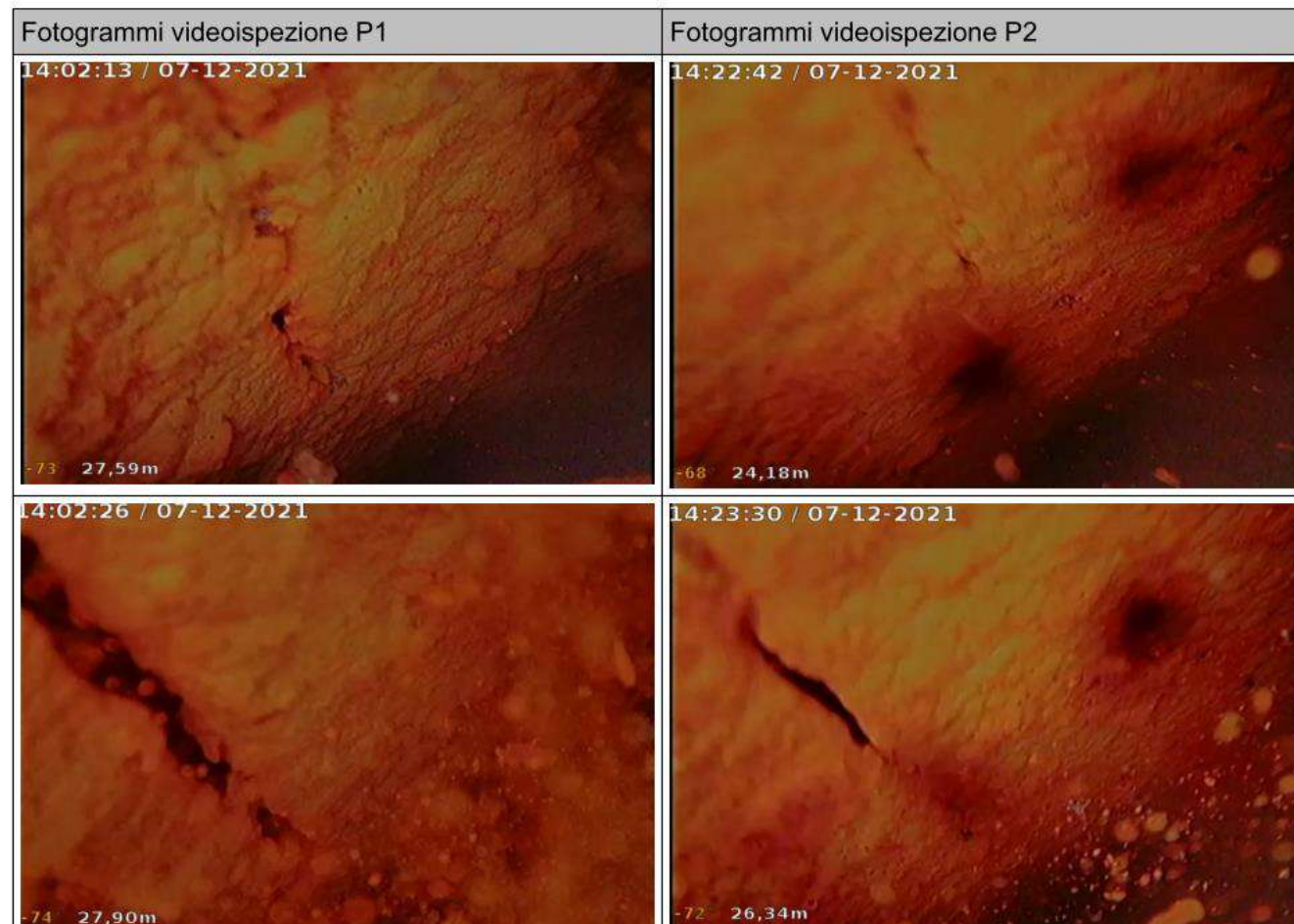
Caso di Studio - 2

- I risultati dei log presentano distinte anomalie di conduttività sia superficiali e positive (acque contaminate ?) , alle profondità di 25 – 30 metri in P1 e 20 - 25 in P2, sia profonde e negative (acquifero trasmissivo) , tra 35 e 40 e tra 45 e 50 nella più completa prova su P2.
- In quest'ultima sembrano inoltre intravedersi, in profondità, i livelli più trasmissivi caratterizzati da una relativa invariabilità della temperatura



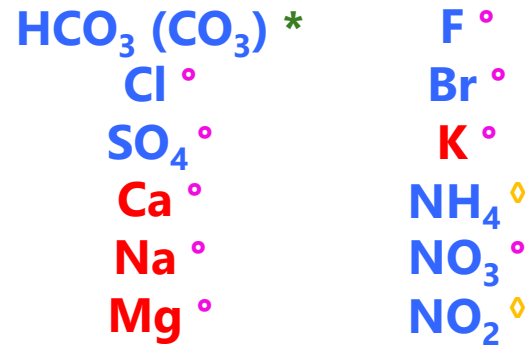
Caso di Studio - 2

- Le videoispezioni confermeranno la presenza di filtri già a partire dai 27 metri ed un pessimo stato della colonna di rivestimento del pozzo;
- I piezometri poi realizzati, A3 ed A7, a più modesta profondità 25 metri risulteranno estremamente contaminati



Facies Geochimiche

Componenti disciolti maggiori e minori per una caratterizzazione geochimica minima del campione:




- ✓ Aliquota tal quale
- ✓ Aliquota filtrata ed acidificata (pH < 2)

- * Titolazione acidimetrica
- ° Cromatografia ionica
- ◇ Spettrofotometria

Bilancio ionico: fondamentale per capire se l'analisi delle specie principali è stata fatta correttamente.

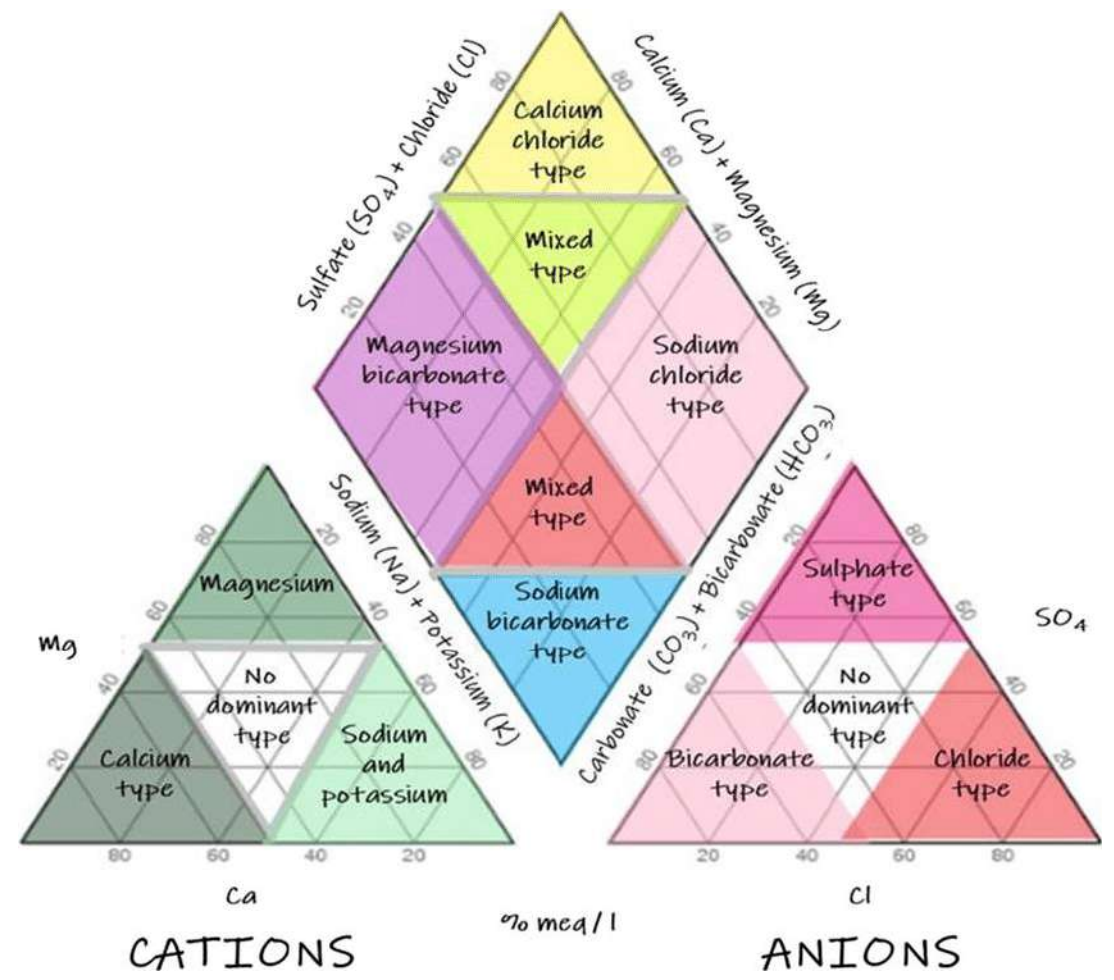
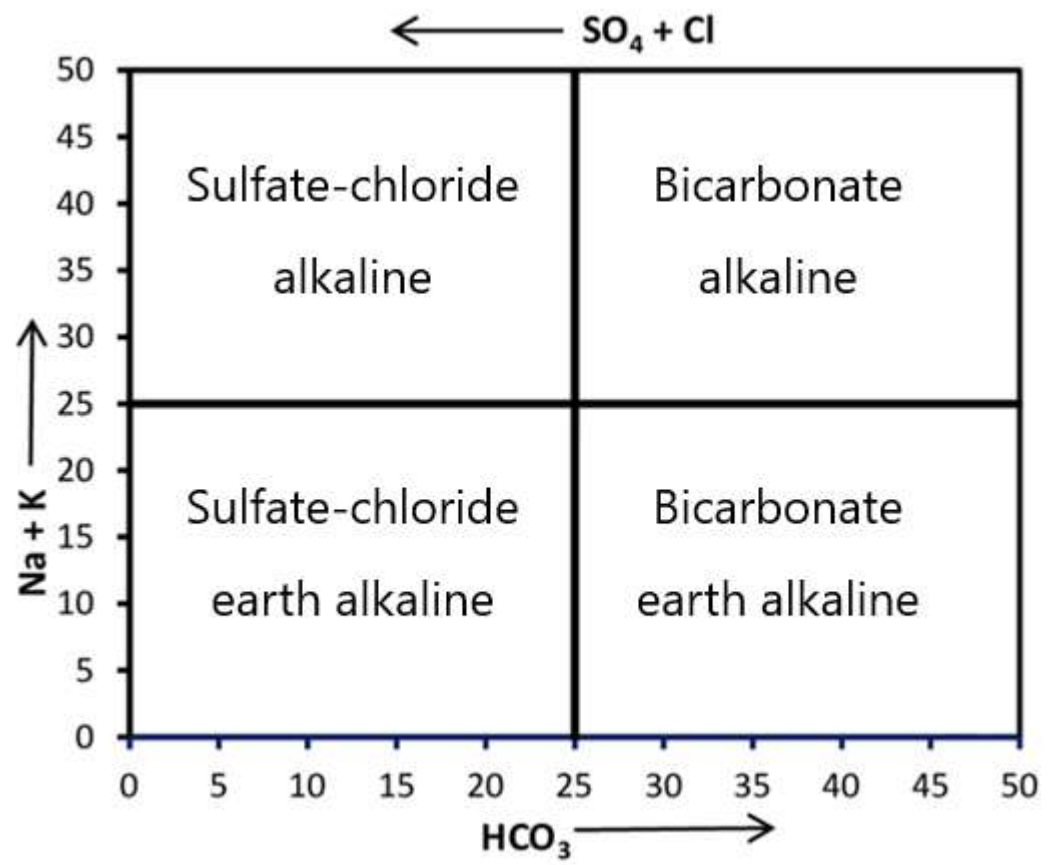
$$\Delta\% = \frac{\sum \text{cationi} - \sum \text{anioni}}{\sum \text{cationi} + \sum \text{anioni}} \times 100$$

Somma delle concentrazioni di K, Na, Mg, Ca (in meq/L)
Somma delle concentrazioni di Cl, SO₄, HCO₃, NO₃ (in meq/L)

 POOR QUALITY
 $\Delta > +5\%$: eccesso di cationi
 $\Delta < -5\%$: eccesso di anioni

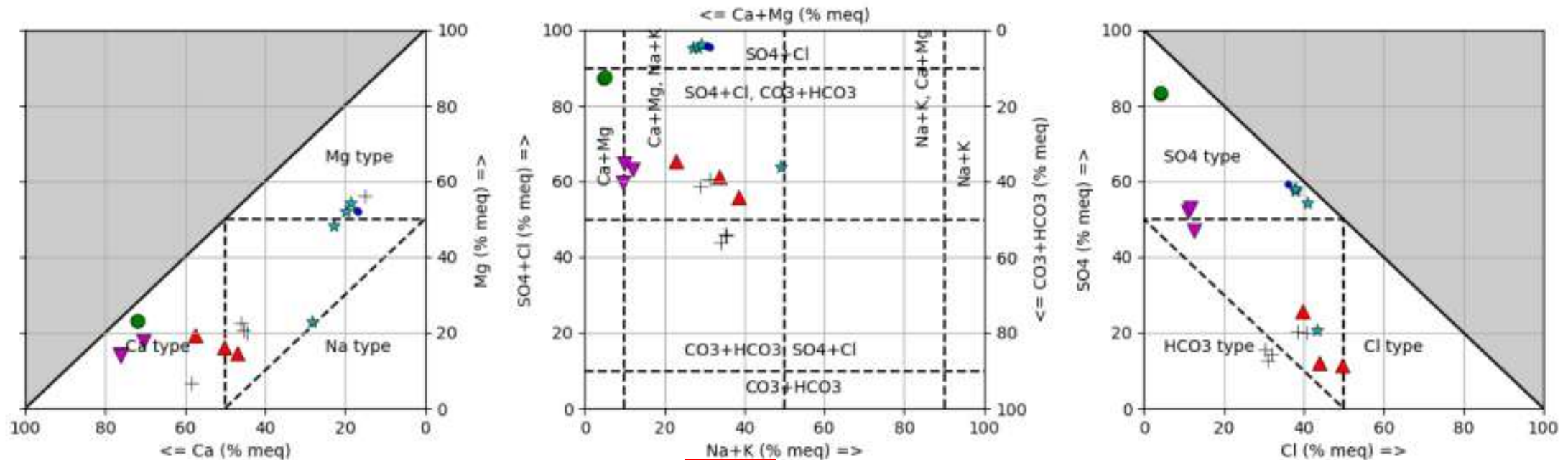


Facies Geochimiche



Facies Geochimiche

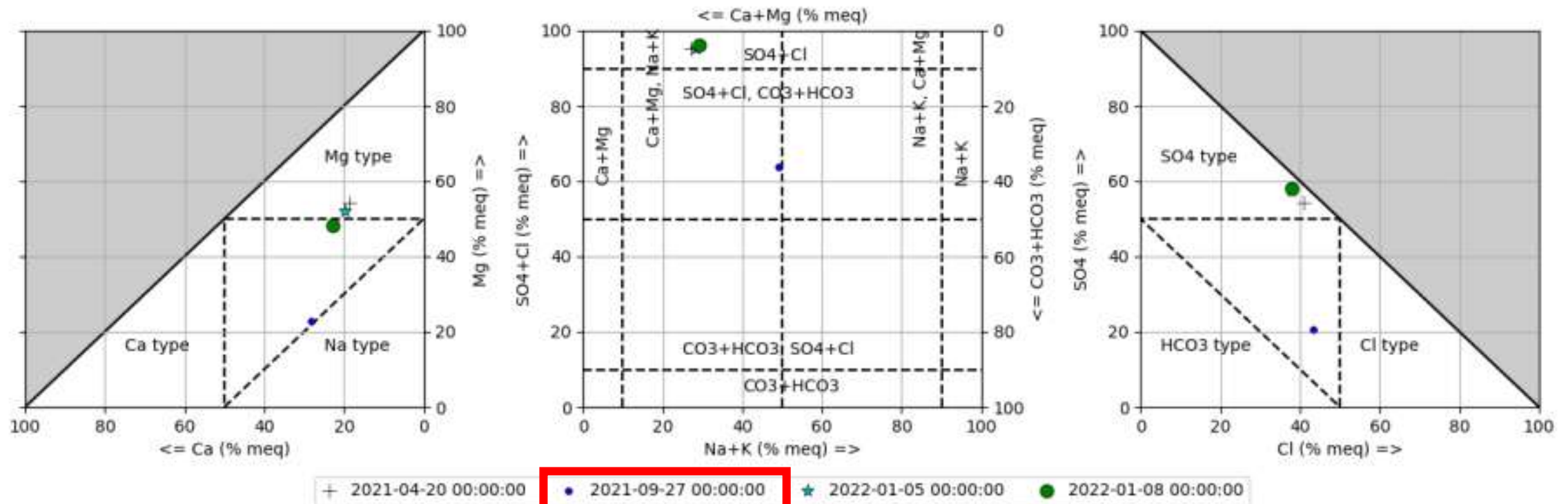
- Follonica – Ex cava di Poggio Speranzona (GR) in recupero ambientale con gessi rossi
 - Facies geochimiche dei punti del PMeC
 - Comportamento anomalo del T2



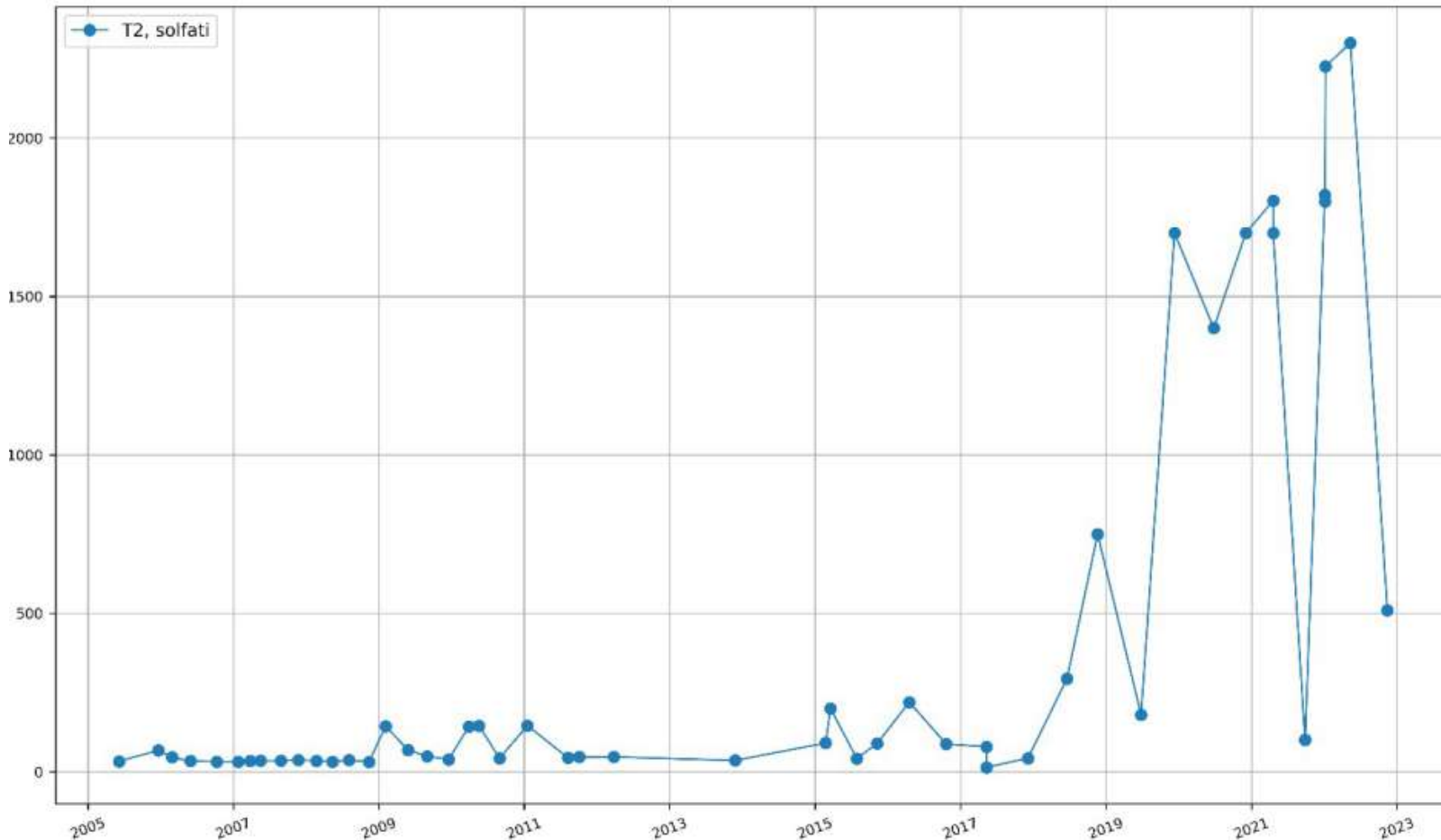
+ T3 • S8 ★ T2 ● TB ▼ M5 ▲ B5

Facies Geochimiche

- Variazione temporale delle facies geochimiche al pozzo T2
 - Campione anomalo di magra



Facies Geochimiche



- Il valore anomalo di fine settembre 2021 corrisponde alla condizione che era normale fino al 2019
 - In seguito forti variazioni con incremento di solfati in morbida e diminuzione in magra
 - Anomalie stagionali
 - Importanza del monitoraggio in continuo



**Grazie
dell'attenzione**