



**SAPIENZA**  
UNIVERSITÀ DI ROMA

Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali

**CORSO DI LAUREA SPECIALISTICA  
IN GEOLOGIA APPLICATA ALL'INGEGNERIA E ALLA  
PIANIFICAZIONE TERRITORIALE**

**TESI SPERIMENTALE IN IDROGEOLOGIA APPLICATA**

*Caratterizzazione idrodinamica del sito contaminato di interesse  
nazionale del Basso Bacino del F. Chienti (Marche)*

Relatore: Prof. Marco Petitta      Correlatore: Dott.ssa Eva Pacioni

Laureando: Valerio Saladini

n° matricola 688769  
(vsalad@tin.it)

a.a. – 2009/2010

|   |           |
|---|-----------|
| <b>INTRODUZIONE .....</b>   | <b>4</b>  |
| <b>CAPITOLO I.....</b>  | <b>6</b>  |
| <b>1.1 – INQUADRAMENTO GEOGRAFICO.....</b>  | <b>6</b>  |
| <b>1.2 – INQUADRAMENTO GEOMORFOLOGICO .....</b>   | <b>7</b>  |
| 1.2.1 – Terrazzi alluvionali .....  | 8         |
| <b>1.3 – INQUADRAMENTO GEOLOGICO .....</b>  | <b>10</b> |
| 1.3.1 – Evoluzione tettonico – sedimentaria dell’area umbro – marchigiana dal Trias al Messiniano ..... | 11        |
| 1.3.2 – Evoluzione tettonico – sedimentaria del Plio – pleistocene marchigiano .....                    | 15        |
| <b>1.4 – CARATTERI STRUTTURALI.....</b>   | <b>18</b> |
| <b>1.5 – SUCCESSIONE STRATIGRAFICA .....</b>  | <b>19</b> |
| 1.5.2 – Argille azzurre superiori .....   | 22        |
| Membro di Montefalcone.....   | 23        |
| Membro del M.te Ascensione.....   | 24        |
| Membro di Offida .....  | 25        |
| 1.5.3 – Sabbie e conglomerati di tetto.....   | 25        |
| <b>1.6 – INQUADRAMENTO IDROGEOLOGICO .....</b>  | <b>26</b> |
| 1.6.1 – Climatologia.....   | 27        |
| Regime pluviometrico .....  | 27        |
| Temperatura e indici di aridità .....   | 27        |
| 1.6.2 – Acquiferi delle pianure alluvionali marchigiane.....  | 28        |
| Caratteristiche litostratigrafiche dell’acquifero di subalveo del basso bacino del F.Chienti.....       | 30        |
| 1.6.3 – Piano Tutela Acque Regione Marche.....  | 32        |
| 1.6.4 – Idrochimica degli acquiferi delle pianure alluvionali.....                                      | 40        |
| 1.6.5 – Drenaggio sotterraneo e ricarica delle falde .....  | 42        |
| <b>CAPITOLO II.....</b>   | <b>44</b> |
| <b>2.1 – MATERIALI E METODI D’INDAGINE .....</b>  | <b>44</b> |
| 2.1.1 – Campagne Piezometriche.....   | 45        |
| 2.1.2 – Ricostruzione piezometria della falda di subalveo.....  | 47        |
| 2.1.3 – Sonda multiparametrica.....   | 48        |
| 2.1.4 – Heat-pulse Flowmeter .....  | 50        |
| 2.1.5 – Analisi chimiche ARPAM .....  | 52        |
| 2.1.6 – Analisi chimiche del Dipartimento di Scienze della Terra.....                                   | 54        |
| 2.1.7 – Analisi isotopiche .....  | 56        |
| <b>CAPITOLO III .....</b>   | <b>58</b> |
| <b>3.1 – CARATTERIZZAZIONE IDRODINAMICA DELLA FALDA DI SUBALVEO .....</b>                               | <b>58</b> |
| 3.1.1 – Dati pluviometrici .....  | 58        |
| 3.1.2 – La crisi idrica del 2007 .....  | 60        |
| 3.1.3 – Regime pluviometrico e livello di falda.....  | 61        |

|  |            |
|--|------------|
| <b>3.2 – SISTEMA ACQUIFERO DEL BASSO BACINO DEL F.CHIENTI .....</b>                                      | <b>64</b>  |
| <i>Falda di subalveo .....</i>   | 64         |
| <i>Reticolo idrografico.....</i>   | 65         |
| <i>Terrazzi fluviali .....</i>   | 70         |
| <i>Prelievi antropici.....</i>   | 73         |
| <b>3.3 – RISULTATI SONDA FLOW-METER.....</b>   | <b>74</b>  |
| <b>CAPITOLO IV.....</b>  | <b>82</b>  |
| <b>4.1 – ORIGINE DELL’INQUINAMENTO NELLA FALDA DI SUBALVEO DEL F.CHIENTI.....</b>                        | <b>82</b>  |
| <b>4.2 – CARATTERISTICHE IDROFISICHE DELLA FALDA DI SUBALVEO .....</b>                                   | <b>84</b>  |
| 4.2.1 – <i>Profili verticali di temperatura .....</i>  | 85         |
| 4.2.2 – <i>Profili verticali di pH .....</i>   | 86         |
| 4.2.3 – <i>Profili verticali di conducibilità elettrica .....</i>  | 87         |
| 4.2.4 – <i>Profili verticali del potenziale ossido – riduttivo (ORP).....</i>                            | 89         |
| <b>4.3 – ANALISI DELL’INQUINAMENTO DA SOLVENTI CLORURATI .....</b>                                       | <b>90</b>  |
| 4.3.1 – <i>Classificazione dei composti organo – clorurati.....</i>                                      | 91         |
| 4.3.2 – <i>Caratteristiche chimico – fisiche dei solventi clorurati .....</i>                            | 91         |
| 4.3.3 – <i>Valori limite di concentrazione e tossicità .....</i>   | 95         |
| 4.3.4 – <i>Chimica delle reazioni dei composti organo – alogenati .....</i>                              | 96         |
| <i>Sostituzione.....</i>   | 97         |
| <i>Deidroalogenazione .....</i>  | 97         |
| <i>Ossidazione e riduzione.....</i>  | 97         |
| 4.3.5 – <i>Degradazione biologica dei composti organo – clorurati .....</i>                              | 98         |
| <i>Biodegradazione aerobica.....</i>   | 99         |
| <i>Biodegradazione anaerobica etileni clorurati.....</i>   | 99         |
| <i>Degradazione biologica degli etani clorurati .....</i>  | 103        |
| 4.3.6 – <i>Meccanismi di trasporto e destino dei solventi clorurati negli acquiferi contaminati.....</i> | 106        |
| <i>Dinamica dei DNAPLs nella zona non satura.....</i>  | 108        |
| <i>Dinamica dei DNAPLs nella zona satura.....</i>  | 109        |
| 4.3.7 – <i>Protocolli di caratterizzazione .....</i>   | 110        |
| 4.3.8 – <i>Trattamenti di bonifica.....</i>  | 112        |
| <i>Pump and treat .....</i>  | 112        |
| <i>Air – sparging.....</i>   | 113        |
| <i>Barriere permeabili.....</i>  | 114        |
| <i>Ossidazione in situ.....</i>  | 115        |
| <i>Monitored Natural Attenuation .....</i>   | 115        |
| <i>Enhanced in-situ biodegradation .....</i>   | 116        |
| <b>4.4 – L’INQUINAMENTO DELLA BASSA VALLE DEL F.CHIENTI.....</b>   | <b>116</b> |
| 4.4.1 – <i>Concentrazione Tetracloroetilene (PCE) nel basso bacino del F.Chienti .....</i>               | 117        |
| 4.4.2 – <i>Prodotti della degradazione del PCE nel basso bacino del F.Chienti .....</i>                  | 119        |
| <i>Distribuzione concentrazioni TCE .....</i>  | 120        |
| <i>Distribuzione concentrazioni 1,1 DCE.....</i>   | 121        |
| <i>Distribuzione concentrazioni 1,2 DCE.....</i>   | 122        |
| <i>Distribuzione concentrazioni VC.....</i>  | 123        |
| 4.4.3 – <i>Valutazione dei prodotti della degradazione del PCE .....</i>                                 | 124        |

|   |            |
|---|------------|
| 4.4.4 – Concentrazione 1,1,1 tricloroetano (TCA) nel basso bacino del F.Chienti ..... | 126        |
| 4.4.5 – Concentrazione 1,1 dicloroetano (DCA).....                                    | 128        |
| 4.4.6 – Concentrazione attuale dei composti organo – alogenati.....                   | 130        |
| 4.4.7 – Analisi chimiche eseguite a diverse profondità .....                          | 138        |
| <b>4.5 – CONCENTRAZIONE DEI CLORURI NELL’ACQUA DI FALDA .....</b>                     | <b>142</b> |
| <b>CAPITOLO V .....</b>   | <b>150</b> |
| <b>CONCLUSIONI.....</b>   | <b>150</b> |
| <i>Precipitazioni e assetto piezometrico .....</i>                                    | 150        |
| <i>Comportamento orizzonti a bassa permeabilità.....</i>                              | 151        |
| <i>Log verticali dei parametri idrofisici .....</i>                                   | 152        |
| <i>Valutazione inquinamento diffuso da solventi clorurati.....</i>                    | 153        |
| <i>Distribuzione dei cloruri nell’acquifero di subalveo.....</i>                      | 155        |
| <b>Bibliografia.....</b>  | <b>156</b> |
| <b>Ringraziamenti.....</b>  | <b>167</b> |
| <b>[ALLEGATO A] – Carte piezometriche con modello falda in 3D.....</b>                | <b>168</b> |
| <i>Tavola A1 – Isopieze e modello 3D campagna 05/2007 .....</i>                       | 168        |
| <i>Tavola A2 – Isopieze e modello 3D campagna 08/2007 .....</i>                       | 168        |
| <i>Tavola A3 – Isopieze e modello 3D campagna 01/2008 .....</i>                       | 168        |
| <i>Tavola A4 – Isopieze e modello 3D campagna 06/2009 .....</i>                       | 168        |
| <i>Tavola A5 – Isopieze e modello 3D campagna 11/2009 .....</i>                       | 168        |
| <b>[ALLEGATO B] – Log verticali flowmeter e sonda multiparametrica .....</b>          | <b>169</b> |
| <i>Tavola B1 – Log verticali flowmeter e sonda multiparametrica sa1 e sa2 .....</i>   | 169        |
| <i>Tavola B2 – Log verticali flowmeter e sonda multiparametrica sb3 e sc3 .....</i>   | 169        |
| <i>Tavola B3 – Log verticali flowmeter e sonda multiparametrica sc4 e sd2 .....</i>   | 169        |
| <i>Tavola B4 – Log verticali flowmeter e sonda multiparametrica sd3 e se1 .....</i>   | 169        |
| <i>Tavola B5 – Log verticali flowmeter e sonda multiparametrica sf4 e sf6.....</i>    | 169        |
| <i>Tavola B6 – Log verticali flowmeter e sonda multiparametrica sg2 e sh2 .....</i>   | 169        |
| <i>Tavola B7 – Log verticali flowmeter e sonda multiparametrica si3 e si4 .....</i>   | 169        |
| <i>Tavola B8 – Log verticali flowmeter e sonda multiparametrica sl2 e sl5 .....</i>   | 169        |
| <i>Tavola B9 – Log verticali flowmeter e sonda multiparametrica sm5 e dd3.....</i>    | 169        |

## **INTRODUZIONE**

Il Basso Bacino del fiume Chienti è stato inserito tra i bacini di interesse nazionale con Decreto del Ministero dell'Ambiente e Tutela del Territorio del 18 settembre 2001 (Programma nazionale di bonifica e ripristino ambientale dei siti inquinati) a causa dell'esteso inquinamento di natura chimica che interessa il suolo, il sottosuolo e la falda di subalveo.

L'acquifero della bassa valle del Chienti copre il fabbisogno di circa 50.000 abitanti distribuiti all'interno di un'area di circa 20 km<sup>2</sup> ed è oggetto di un intenso sfruttamento ad opera di pozzi adibiti a diverso scopo: agricolo, industriale, antropico. La stessa rete di distribuzione pubblica costituisce una delle principali fonti di prelievo insieme a numerosi pozzi privati presenti nell'intera zona.

La risorsa idrica sotterranea della bassa valle del fiume Chienti ha da sempre costituito l'approvvigionamento principale della popolazione residente al suo interno grazie alla sua facile accessibilità: da testimonianze dirette risulta che almeno fino alla metà del ventesimo secolo la falda si poteva trovare a poco più di un metro di profondità e solo a partire dalla seconda metà del '900, con la progressiva intensificazione dello sfruttamento della risorsa idrica, si è registrato un notevole abbassamento del livello di falda tanto da portare all'esaurimento dei pozzi storici (costruiti tramite escavazione manuale e di pochi metri di profondità).

Il piano di caratterizzazione idrodinamica, condotto nell'ambito di questo lavoro sull'acquifero del Basso Bacino del fiume Chienti, è stato necessario per ricostruire l'andamento piezometrico della falda, delineare le principali linee di drenaggio e costituire un approccio fondamentale per l'inquadramento e la comprensione dell'estesa contaminazione chimica presente nella zona; lo studio del depauperamento di tale risorsa idrica nel corso degli anni ha visto coinvolti diversi soggetti istituzionali con diverse competenze, quali il Ministero dell'Ambiente, la Regione Marche, la Provincia di Macerata, l'APAT e in particolare

l'ARPAM (Agenzia Regionale Protezione Ambientale delle Marche) che ha condotto, a partire dal 1997, un monitoraggio costante dell'acquifero di subalveo.

La principale fonte di contaminazione della falda è stata individuata nelle attività del settore secondario, in particolare in quelle che riguardano la produzione di soles per calzature: questo tipo di industrie utilizzano, durante la loro normale fase operativa, delle sostanze chimiche di elevata tossicità (solventi clorurati) per le operazioni di pulizia delle soles e il cui non adeguato contenimento o smaltimento alla fine del processo produttivo può dare origine a sversamenti che successivamente raggiungono la falda sottostante con un conseguente danno significativo per la risorsa idrica. In quest'area non è possibile determinare un unico centro di immissione di inquinanti e, a causa della notevole quantità e qualità/diversità degli impianti manifatturieri (dal piccolo laboratorio artigianale alla grande industria), si può parlare di un inquinamento diffuso con probabili punti di immissione distribuiti all'interno di tutta la bassa valle del fiume Chienti.

# CAPITOLO I

## 1.1 – INQUADRAMENTO GEOGRAFICO

L'area della bassa valle del fiume Chienti (fig. 1.1), situata all'interno della provincia di Macerata nella parte esterna del settore centro – meridionale della regione Marche, si estende in direzione NE – SW dall'abitato di Trodica di Morrovalle fino alla città di Civitanova Marche per una lunghezza complessiva di 13 km e una larghezza massima di quasi 4 km; il basso bacino del Chienti è bordato a nord e a sud da due dorsali orientate parallelamente al bacino (quella di Macerata – Montecosaro e di Corridonia – Montegranaro) che ne definiscono i limiti naturali.

Il fiume Chienti sfocia nel mare Adriatico presso la città di Civitanova Marche che costituisce il centro abitato più densamente popolato dell'intera area con una popolazione che tocca i 40.000 abitanti; in riva destra, a pochi km dalla foce, il fiume Ete Morto (che nel tratto iniziale del suo percorso, presso l'abitato di Francavilla, rappresenta il limite tra la provincia di Macerata e quella di Fermo) costituisce l'unico affluente in questo settore del bacino.



Figura 1.1 – Fotografia aerea (scala 1:75.000 circa) Basso Bacino del Fiume Chienti



La fascia periadriatica centro – meridionale marchigiana, se percorsa in senso longitudinale, ha quindi la caratteristica peculiare di presentare una successione continua di rilievi e valli per una lunghezza di circa 100 km, tanto che gli stessi bacini presentano una configurazione morfologica molto simile.

L'interazione tra la fase di sollevamento regionale, attiva a partire dal Pliocene superiore, e le successive variazioni climatiche hanno favorito talora i processi di erosione lineare e talora, invece, hanno prodotto condizioni di relativa stasi erosiva caratterizzate da prevalente sedimentazione. All'interno delle diverse valli si sono in tal modo formati più ordini di terrazzi alluvionali, disposti a diverse altezze dal fondo valle attuale e costituiti in prevalenza da clasti calcarei, e subordinatamente arenacei, di diversa granulometria, localmente alternati a livelli sabbiosi o limoso – argillosi (Dramis, 1986). Questi materiali sono stati messi in posto soprattutto durante le fasi fredde pleistoceniche che hanno prodotto vistose forme di modellamento glaciale sui maggiori rilievi delle Marche meridionali (M.ti Sibillini, M.ti della Laga), dove si osservano infatti circhi, valli a U ed accumuli morenici, la cui genesi è stata riferita alla glaciazione wurmiana (Damiani, 1975) ma che, sulla base di osservazioni più recenti, sono stati attribuiti anche a fase glaciali precedenti (Dramis et alii, 1980).

### *1.2.1 – Terrazzi alluvionali*

I terrazzi fluviali costituiscono un elemento fondamentale nell'analisi geomorfologica dell'area periadriatica marchigiana sia perché costituiscono un carattere comune a tutti i bacini sia perché ne definiscono abbastanza chiaramente i limiti.

Si riconoscono nell'area marchigiana tre ordini principali di terrazzi alluvionali (I°, II°, III° ordine), posti a varie altezze sul fondovalle (fino a oltre 200 m) e prodotti con ogni probabilità in ambiente freddo, come è testimoniato dalla presenza al loro interno di forme singenetiche di crioturbazione (convoluzioni, ciottoli verticalizzati ecc..) e dalle frequenti interdigitazioni con depositi stratificati di versante riferibili a clima periglaciale (Coltorti et alii, 1979; Dramis et alii, 1980; Dramis, 1983).

Il numero dei livelli terrazzati può localmente aumentare (bacino F.Chienti, conca di Fabriano) per effetto di meccanismi morfogenetici connessi direttamente (dislocazioni di superficie) o indirettamente (catture, deviazioni) con l'attività neotettonica (Dramis, 1986).

Una genesi differente deve essere attribuita al livello terrazzato più basso (IV° ordine), presente solo nelle valli principali e posto generalmente alcuni metri al di sopra dell'alveo attuale (Dramis, 1986). I materiali ciottolosi di questo deposito sono stati messi in posto soprattutto come conseguenza dell'attività antropica che ha segnato l'ambiente circostante tramite estesi disboscamenti effettuati per approvvigionamento di legname, per pascolo o per fini agricoli in epoca storica (Biondi & Coltorti, 1982), mentre la loro incisione si è verificata in tempi molto recenti, a seguito di attività che hanno rallentato l'apporto detritico dai versanti (rimboschimenti, sistemazioni montane e agricole) o hanno interrotto il transito dei materiali lungo gli alvei (impianto di bacino artificiali e di traverse, estrazione di inerti dai letti fluviali) (Dramis, 1986). Per effetto di queste ultime attività si sono avuti negli ultimi decenni rapidi approfondimenti dell'erosione fluviale (fino ad oltre 10 m), con effetti disastrosi per la stabilità dei manufatti e con conseguenze vistose anche sul litorale, dove si sono registrati notevoli fenomeni di arretramento delle spiagge (Conti et alii, 1983).

I terrazzi del III° ordine sono stati attribuiti al Pleistocene superiore (*Wurm*) in base a datazioni radiometriche, mentre quelli del I° e II° ordine sono stati riferiti al Pleistocene medio sulla base di considerazioni pedostratigrafiche (sono alterati alla sommità da paleosuoli fersiallitici prodottisi in prolungate condizioni di clima subtropicale) e paleontologiche (Alessio et alii, 1979; Coltorti, 1979).

Le tracce di terrazzamenti marini viceversa sono più difficilmente rilevabili sulla fascia costiera, perché il continuo arretramento della linea di costa ha di fatto obliterato le evidenze morfologiche delle antiche linea di costa ad esclusione della superficie di regressione medio – pleistocenica che si è preservata nell'arco del tempo e che costituisce la sommità dei rilievi (Dramis, 1986).

Per quanto riguarda le caratteristiche litologiche dei diversi ordini di terrazzi, le differenze sono causate oltre che dalla diversa intensità e durata della fase erosiva che li ha generati, anche dei materiali coinvolti; con l'aumentare dell'ordine dei terrazzamenti l'incisione della valle ha intaccato progressivamente formazioni al nucleo delle strutture più antiche.

I depositi terrazzati del I° ordine sono costituiti generalmente da ciottolami poligenici di granulometria variabile (anche blocchi decimetrici) e costituiti in prevalenza da elementi della *Scaglia rosata* e della *Maiolica* e di altri terreni calcarei della serie umbro – marchigiana; questi depositi affiorano in lembi realmente modesti, anche se talora presentano

spessori elevati (fino a decine di metri), e risultano fortemente alterati in superficie da paleosuoli fersiallitici; più spesso appaiono però troncati dall'erosione che li ha ridotti a sottili livelli ciottolosi. Le quote di affioramento dei depositi in questione variano da alcune decine di metri fino ad oltre 200 m sul fondovalle attuale, per effetto soprattutto di sollevamenti tettonici differenziati (Dramis, 1986).

Le alluvioni del II° e III° ordine si presentano in lembi più estesi e continui con spessori fino a 20 – 30 metri e sono costituiti da ciottoli a granulometria più uniforme, spesso orientati e embriciati, con diametri compresi mediamente tra 2 e 5 cm (alla base dei depositi sono anche presenti blocchi più grandi); in questi depositi aumentano progressivamente i ciottoli provenienti da formazioni più antiche della *Scaglia rosata* visto la progressiva incisione del bacino. In questi depositi spesso è presente un'alternanza tra materiali più grossolani e materiali più fini con livelli limosi e sabbiosi intercalati alla litologia prevalente e specialmente nel bacino dell'Alto Esino raggiungono notevoli estensioni (Dramis, 1986).

I depositi terrazzati del IV° ordine sono costituiti essenzialmente da ciottoli eterometrici misti a sabbie e limi e le loro superfici sommitali rappresentano in più casi il letto di esondazione attuale dei fiumi o lo rappresentavano fino a poco tempo prima che l'effetto di attività antropiche causasse una nuova fase erosiva (Dramis, 1986). Nei tratti medio – terminali dei fiumi i depositi del III° e IV° ordine, grazie a spessori complessivi dei materiali molto elevati (fino a decine di metri), costituiscono una buona risorsa idrica che viene utilizzata per scopi agricoli e per uso potabile.

### **1.3 – INQUADRAMENTO GEOLOGICO**

L'area del basso bacino del fiume Chienti è situata nel margine orientale dell'Appennino umbro – marchigiano e il suo assetto geologico – strutturale è strettamente legato all'evoluzione di questo settore. I depositi della valle del fiume Chienti rispecchiano le ultime fasi evolutive plio - pleistoceniche della fascia costiera delle Marche e a partire da questa epoca la genesi di questi sedimenti non è più legata ad ambienti di tipo marino, ma a quelli prevalentemente continentali.

Per comprendere adeguatamente la configurazione attuale della fascia periadriatica marchigiana – abruzzese è utile ripercorrere almeno sommariamente quella che è stata l'evoluzione tettonico – sedimentaria di questo settore dal Trias al Pliocene inferiore.

### *1.3.1 – Evoluzione tettonico – sedimentaria dell'area umbro – marchigiana dal Trias al Messiniano*

Nel Trias medio – superiore (fig. 1.3) il dominio umbro – marchigiano rappresenta il margine interno di una estesa piattaforma carbonatica, articolato in bacini costieri, lagune ristrette e *sabkhas*, che rappresenta un bacino evaporitico di acqua bassa dove si deposita la formazione delle *Anidriti di Burano*.

La fine del Trias fu accompagnata da importanti variazioni climatiche per cui successivamente su tutta l'area si instaura un ambiente marino di acque basse, in cui si depone, dal Trias superiore (Retico sup.) al Lias inferiore, il *Calcere massiccio s.l.* Complessivamente la paleomorfologia in cui si depongono questi sedimenti carbonatici è costituita da cordoni litoranei (*barrier islands*) esterni e paralleli alla piattaforma carbonatica, che risulta essere molto articolata con la presenza di lagune interne poco estese e separate da canali, di isolotti e barre oolitiche.

All'inizio del Lias medio una intensa fase tettonica distensiva, connessa con i momenti iniziali dell'apertura dell'oceano ligure, provoca l'annegamento della precedente piattaforma carbonatica; il dominio umbro – marchigiano e quello laziale - abruzzese vengono così separati da un' importante *master fault*, la Anzio – Ancona (Migliorini, 1950; Scarsella, 1951; Centamore et alii, 1973), e, a causa del diverso comportamento geomeccanico delle anidriti basali nei due domini, si hanno differenti tassi di subsidenza che portano alla formazione del bacino pelagico umbro – marchigiano, articolato in *seamounts* (secondo Centamore et alii, 1969) o *pelagic platforms* (secondo Santantonio, 1993), e alla persistenza invece di una piattaforma carbonatica nel dominio laziale – abruzzese.

**Figura 1.3 – Distribuzione facies dal Trias al Pliocene (da Guida geologica regionale Appennino Umbro – Marchigiano)**

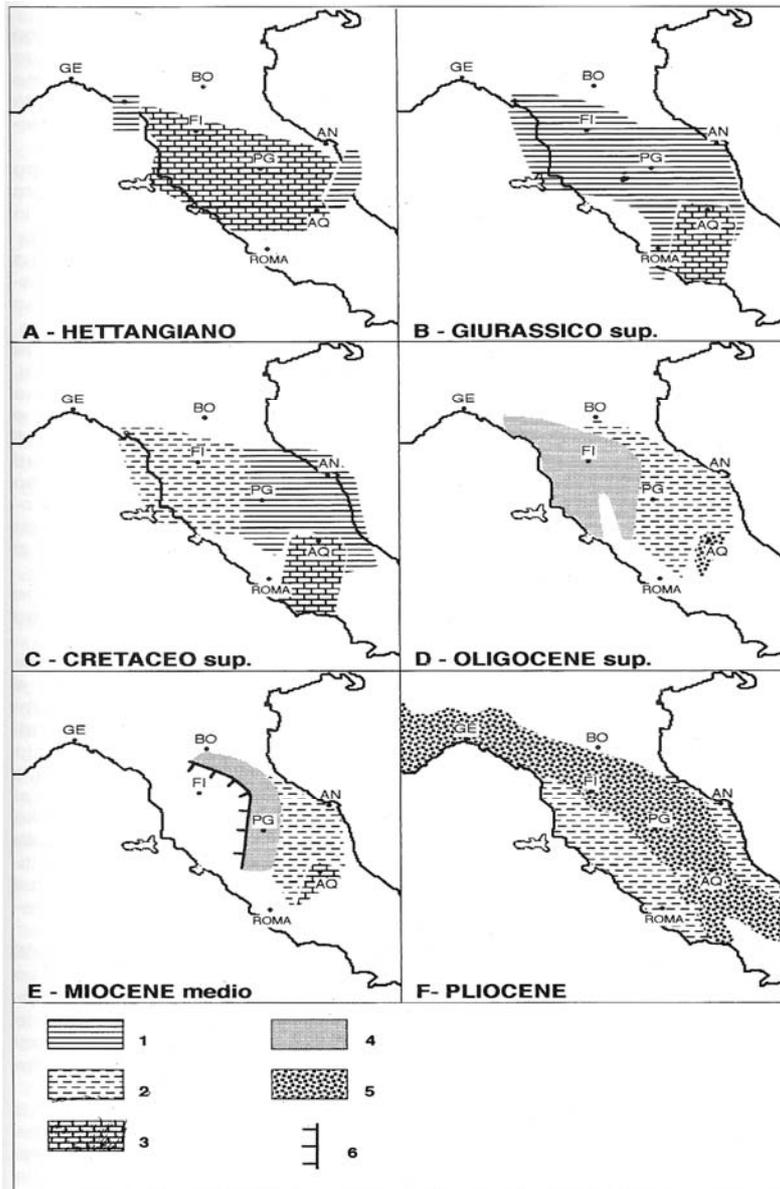


fig. A - Distribuzione delle facies dell'Hettangiano: (1) Bacino della Spezia (a NW) e Bacino del M. Camicia (a SE); (3) Piattaforma carbonatica del Calcare Massiccio.  
fig. B - Distribuzione delle facies del Giurassico medio-sup.: (1) Bacino pelagico Tosco-Umbro-Marchigiano; (3) Piattaforma carbonatica Laziale - Abruzzese.  
fig. C - Distribuzione delle facies del Cretaceo sup.: (1) Scaglia calcarea umbro-marchigiana; (2) Scisti Policromi toscani; (3) Piattaforma carbonatica Laziale - Abruzzese.  
fig. D - Distribuzione delle facies dell'Oligocene sup.: (2) Scaglia Cinerea umbro-marchigiana; (4) arenarie del Bacino torbiditico Toscano (formazione del Macigno, Arenarie del Falterona e del Trasimeno); (5) aree emerse (Piattaforma Laziale-Abruzzese).  
fig. E - Distribuzione delle facies del Miocene medio: (2) formazioni marchigiane dello Schlier e delle Marne con Cerrognà; (4) arenarie del Bacino torbiditico Umbro - Romagnolo (Formazione Marnoso - Arenacea); (6) fronte deformativo nel Miocene medio; l'area ad W di questo fronte era già in parte emersa o si trovava in piena fase di deformazione orogenica.  
fig. F - Distribuzione delle facies nel Pliocene: (2) sedimenti marini di ambiente neritico del bacino pliocenico Toscano (ad W), che era soggetto ad un regime tettonico distensivo, e sedimenti marini di ambiente batiale delle Marche (ad E), che erano soggette ad un regime tettonico compressivo; (5) aree emerse con bacini di sedimentazione continentale in via di individuazione (Bacino continentale plio-pleistocenico Tiberino ed altri minori).

La deposizione giurassica completa di sedimenti pelagici è costituita dalla classica successione *Corniola, Rosso Ammonitico + Marne del M. Serrone, Calcari Diaspri*. Le formazioni complete vengono rinvenute nelle zone che costituivano le parti più profonde del bacino, mentre la sedimentazione giurassica sulle piattaforme pelagiche risulta essere condensata o lacunosa. Dal Giurassico sup. all'Eocene, il dominio umbro – marchigiano rimane in condizioni di sedimentazione pelagica (*Calcere Maiolica, Marne a Fucoidi e Scaglia*) anche se a partire dalla fine del Cretacico inf. si notano termini della successione in cui alla consueta sedimentazione carbonatica viene alternata o sostituita una prevalentemente argillosa (*Marne a Fucoidi*); queste alternanze suggeriscono periodiche fluttuazioni di apporto carbonatico legato a variazioni cicliche nella produzione e nel chimismo dell'acqua. Contemporaneamente si sviluppano le prime fasi orogeniche alpine che accompagneranno l'eliminazione dell'Oceano Ligure – Piemontese e la formazione di dorsali e depressioni, allungate longitudinalmente, nel bacino della *Scaglia* come risentimento periferico di questi eventi compressivi.

Nell'Oligocene (fig. 1.3) il quadro paleogeografico che si può ricavare dall'esame dei sedimenti depositi diviene particolarmente complesso. Il processo orogenico che porta alla formazione della catena appenninica interessa precocemente il settore interno (occidentale) dell'Appennino settentrionale. Il fronte deformativo, in progressiva migrazione verso est, fu accompagnato dall'individuazione di vaste depressioni tettoniche (avanfosse) dove potenti successioni di arenarie torbiditiche vengono rapidamente accumulate, mentre l'area umbro – marchigiana costituisce l'avampaese a sedimentazione emipelagica controllata da un accentuarsi delle dorsali e delle depressioni precedenti. Nell'Oligocene sup. quindi, mentre nel dominio umbro – marchigiano continua la deposizione della *Scaglia Cinerea*, le Alpi Apuane erano già soggette a deformazione e il sistema avanfossa ospitava sedimenti torbiditici, progressivamente più giovani verso est, come il *Macigno, le Arenarie del M.Cervarola – M.Falterona – Trasimeno*.

Nel Miocene la migrazione del sistema catena avanfossa raggiunge il dominio umbro – marchigiano che perde la sua precedente, relativa uniformità. Nel Miocene inferiore – medio prende forma il *bacino umbro* che costituisce la più antica avanfossa (articolata in depressioni e dorsali anch'essa) a sedimentazione torbiditica (*Bisciario*) del dominio umbro – marchigiano stesso, mentre più ad oriente, nell'ambito dell'avampaese, alcune dorsali evolvono in veri e propri altifondi a sedimentazione neritica. Il *Bisciario* umbro è seguito dalla

formazione *Marnosa Umbra* e della *Marnoso Arenacea* che rappresenta la parte meridionale del bacino torbiditico umbro – romagnolo. Su buona parte delle Marche il Bisciario è invece seguito dalla formazione marnosa dello *Schlier* e solo nel settore più meridionale (M.ti Sibillini e M.ti della Laga) da quella della *Marne con Cerroigna*.

Con il Miocene sup., la storia dell'Appennino umbro – marchigiano si complica ulteriormente: la parte umbra entra in piena fase di deformazione ed arriva ad emergere, mentre buona parte delle Marche rimane soggetta a sedimentazione marina; il *bacino marchigiano* assume caratteri di un'avanfossa assai particolare, articolata in una serie di “bacini minori”, isolati tra loro da selle trasversali, stretti ed allungati longitudinalmente. L'area ancora più orientale conserva i caratteri di avampaese, anche se cominciano ad individuarsi i bacini più esterni, come quello della Laga, in una parte del quale si instaura un ambiente a sedimentazione ristretta. Il principale sistema di avanfossa si sposta ancora verso est, permettendo l'accumulo di potenti successioni torbiditiche all'esterno del fronte deformativo dei M.ti Sibillini e del Gran Sasso (Bacini minori marchigiani e *Formazione della Laga*).

Nel Messiniano inferiore prosegue lo spostamento dell'avanfossa verso est e la sedimentazione torbiditica continua con marcati fenomeni di *onlapping* fino a colmare le depressioni.

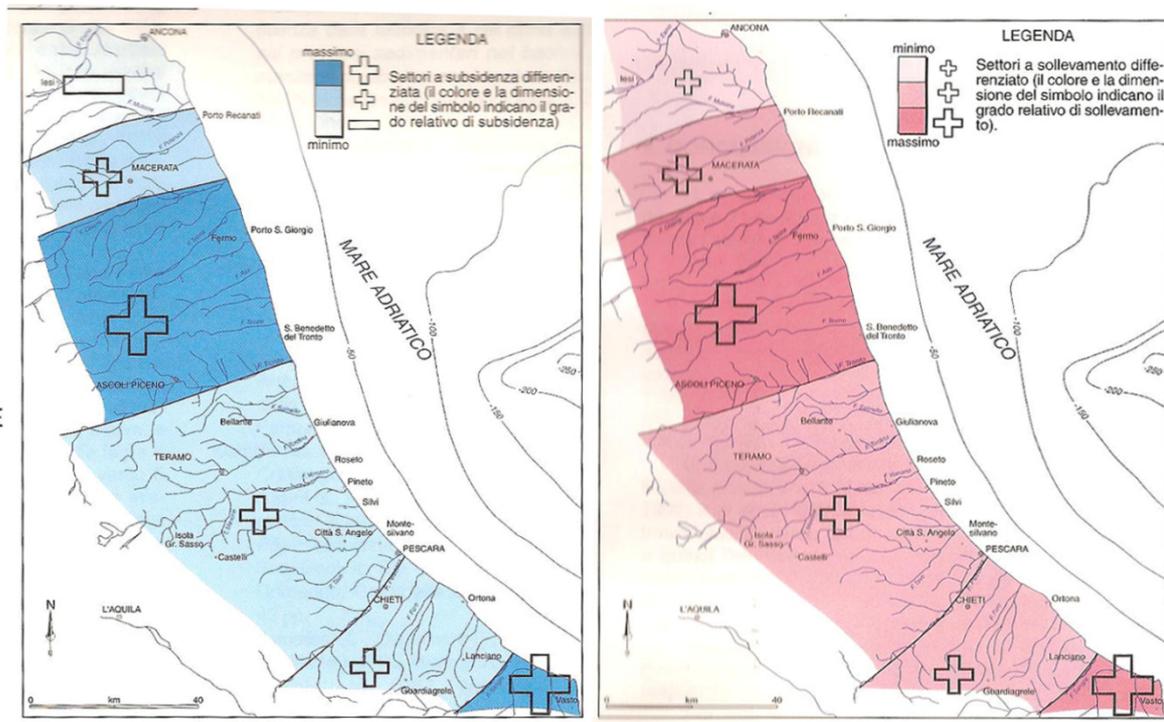
Nel Messiniano medio, in relazione alla *crisi di salinità* del Mediterraneo, concomitante ad un abbassamento del livello marino, si instaura un pressoché generale ambiente evaporitico con la deposizione della *Formazione gessoso – solfifera* e solamente nella parte meridionale del *bacino della Laga* continua la sedimentazione torbiditica silicoclastica accompagnata da torbiditi gessose.

Nel Messiniano superiore in gran parte dei *bacini minori* (da considerarsi ormai dei bacini di *piggy back* in relazione ad un ulteriore avanzamento del fronte della catena) si instaura un ambiente di lago – mare (*Argille a Colombacci*), con facies salmastre o alluvionali. Nel *bacino della Laga* permane un ambiente marino ristretto con sedimentazione torbiditica.

### 1.3.2 – Evoluzione tettonico – sedimentaria del Plio – pleistocene marchigiano

L'assetto morfostrutturale (fig. 1.4) e la dinamica deposizionale (sia marina che continentale) della fascia periadriatica marchigiano – abruzzese (compresa tra la dorsale anconetana, a nord, e la bassa valle del F.Sangro a sud), sono stati notevolmente controllati dall'attività di un'intensa tettonica sinsedimentaria plio – quaternaria oltre che da quella di altri fattori, talora concomitanti, quali le variazioni climatiche e quelle eustatiche (Cantalamesa et alii, 1986, 1993; Ori et alii, 1990; Farabollini & Nisio, 1996, 1997; Bigi et alii, 1995, 1996).

**Figura 1.4 – Schema dell'assetto morfostrutturale durante il Pliocene medio – Pleistocene inferiore (a sinistra) e durante il Pleistocene medio – superiore (a destra) (da Bigi et alii, 1997)**



L'attuale assetto strutturale del settore periadriatico va quindi inserito nell'evoluzione tettonica dell'intera fascia pedeappenninica marchigiana, delineatasi a partire dalla fine del Pliocene inferiore durante le fasi finali di strutturazione della catena.

Durante l'intervallo Pliocene superiore – Pleistocene inferiore gli effetti di tale attività tettonica si evidenziano nelle progressive variazioni della fisiografia del bacino periadriatico e

nelle sequenze deposizionali riconosciute nella successione sedimentaria marina di tale bacino. Nel modellamento di quest'ultimo hanno assunto un ruolo molto importante i sistemi di faglie trasversali e oblique e lo sviluppo di due dorsali longitudinali in continua evoluzione, spesso dislocate da faglie longitudinali e trasversali, localizzate al fronte di due *thrust* formati durante la fase compressiva del Pliocene inferiore (Cantalamesa et alii, 1986, 1993; Ori et alii, 1990; Farabollini & Nisio, 1996, 1997; Bigi et alii, 1995, 1996). A questi due fattori tettonici, se ne deve aggiungere un altro, ugualmente importante, rappresentato dal basculamento verso ENE del blocco periadriatico, localizzato tra la parte interna della catena e la depressione adriatica in subsidenza (Ambrosetti et alii, 1982; Dramis, 1992; Farabollini & Nisio, 1996, 1997; Bigi et alii, 1995, 1996). Il bacino periadriatico risulta in tal modo frammentato da sistemi di faglie trasversali in cinque settori a diversa subsidenza (settore anconetano, maceratese, fermano, teramano e chietino) al cui interno, per effetto della continua strutturazione delle dorsali longitudinali, si formano depressioni minori caratterizzate da successioni marine assai diverse tra loro (Cantalamesa et alii, 1993).

La successione sedimentaria marina del Pliocene medio - Pleistocene superiore, caratterizzata da una componente prevalentemente argillosa compresa tra depositi neritici trasgressivi a letto a analoghi depositi di "chiusura" a tetto, disposti secondo un assetto monoclinale con blande immersioni a E e NE, presenta, a causa dell'intensa attività tettonica plio - quaternaria, numerose differenziazioni sia in senso verticale che in senso orizzontale, con discontinuità di sedimentazione e discordanze geometriche anche di notevole entità, pur mantenendo lo stesso *trend* evolutivo in tutto il bacino.

Le variazioni di spessore delle successioni sia in direzione E - W che N - S, indicano che, durante il Pliocene medio - inferiore, i sistemi deposizionali erano confinati in depressioni assai limitate ed i flussi gravitativi, dopo l'immissione nel bacino soprattutto da W, venivano smistati lungo l'asse della depressione principale, localizzata nel bacino più interno, mentre durante il Pliocene superiore - Pleistocene la depressione principale è spostata verso est. Tale processo è dovuto all'attività della dorsale "mediana" di Ortezzano - Bellante che costituiva dapprima uno sbarramento e che in seguito al riempimento del bacino ed al sollevamento della porzione più occidentale viene superata dai flussi torbiditici.

Verso la fine del Pleistocene inferiore anche la fascia periadriatica marchigiana - abruzzese emerge definitivamente per effetto di un sollevamento generalizzato, che raggiunge i suoi massimi valori (oltre 1000 - 1500 m) lungo l'asse attuale della catena appenninica;

questo fenomeno determina un ulteriore basculamento della successione marina che assume un assetto monoclinale verso E – NE. Nello stesso momento si impone e si sviluppa in superficie un primo sistema vallivo.

In questo intervallo si osserva una riattivazione della dorsale longitudinale più esterna, di cui sono un indizio i blandi piegamenti dei depositi di chiusura sul rilievo di Montesilvano e della giacitura, basculata verso SW, degli stessi depositi tra Pineto e Silvi, tutti localizzati sulla sommità di tale dorsale costiera (Cantalamessa et alii, 1987, 1993, 1995; Centamore & Micarelli, 1991; Farabollini & Nisio, 1996, 1997).

Durante il Pleistocene medio - superiore l'attività della tettonica quaternaria è testimoniata dal controllo esercitato sull'andamento del reticolo idrografico, dalla presenza di numerose ed estese paleofrane e di deformazioni gravitative profonde, dalla genesi di faccette triangolari o trapezoidali e di scarpate fresche, nonché dalla concentrazione anomala di fluidi gassosi e di vulcanelli di fango lungo le dislocazioni più recenti.

In particolare l'acme di questa fase tettonica, cui è dovuto l'attuale assetto morfostrutturale dell'area, si è manifestata dopo la deposizione dei terrazzi del secondo ordine (corrispondente all'*Unità di San Donato*; Farabollini & Nisio, 1996; Nisio, 1997) del Pleistocene medio e l'impronta di tale attività ha avuto un notevole rilievo nel formare le dislocazioni ad andamento meridiano e N 80° E, cui sono legate catture o gomiti fluviali, la migrazione verso sud dell'alveo fluviale e la formazione di alcune limitate depressioni tettoniche. Gli effetti dei movimenti verticali differenziati sono evidenti dalla diversa evoluzione dei settori periadriatici marchigiani precedentemente citati. In alcuni casi, come nel settore anconetano, si osserva una relativa concordanza tra il *trend* dei movimenti recenti e quelli più antichi, mentre in altri casi come quelli del settore fermano e chietino, si nota una inversione di tendenza dei movimenti verticali che mostrano evidenze di una marcata subsidenza fino al Pliocene superiore, e poi, durante il Pleistocene medio – superiore, di un maggiore sollevamento rispetto ai settori vicini.

In definitiva si può affermare che la fase tettonica che ha più condizionato l'evoluzione geomorfologica è stata quella finale, con le strutture a direzione antiappenninica che hanno ricoperto il ruolo principale, e che i movimenti lungo le faglie trasversali hanno conferito all'area una tipica configurazione ad alti e bassi strutturali antiappenninici, paragonabile ad un assetto ad "Horst" e "Graben" in cui le vallate dei principali fiumi corrisponderebbero a quest'ultimi.

## 1.4 – CARATTERI STRUTTURALI

I numerosi sistemi di faglia presenti nell'area sono orientati principalmente in direzione N – S, N 40° – 60° W e N 80° E; la loro distribuzione non risulta essere omogenea ma questi elementi tettonici risultano essere principalmente concentrati al fronte del sovrascorrimento del gruppo del Gran Sasso nella parte meridionale della fascia periadriatica

marchigiana al confine con l'Abruzzo.

La maggior parte di queste faglie presentano movimenti normali, transtensivi e trascorrenti (anche se non è sempre possibile definire la cinematica di ogni faglia) e evidenze di attività in diversi momenti nell'arco del Pliocene superiore – Pleistocene superiore.

Il sistema tettonico a direzione N – S (+20°) (fig. 1.5) è quello dominante in tutto il settore costiero marchigiano – abruzzese e presenta evidenze di attività pleistocenica (Bigi et alii, 1997).

Nell'area di Castelli l'attività di tale sistema è ben evidente nelle dislocazioni dei depositi dell'Unità di

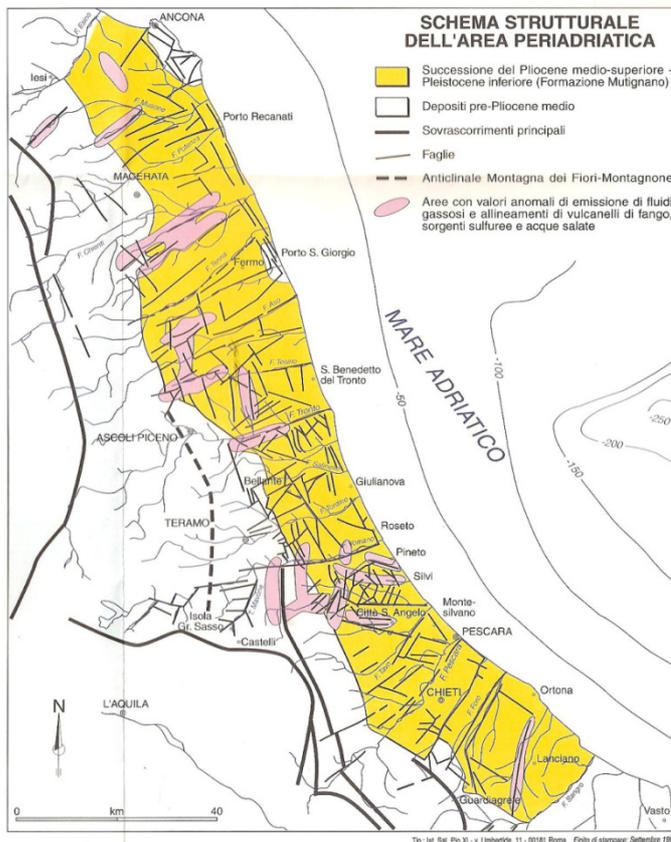


Figura 1.5 – Schema strutturale (da Bigi et alii, 1997)

San Donato (corrispondenti ai terrazzi del II ordine del Pleistocene medio, Farabollini & Nisio, 1995) nei dintorni di Forca di Valle – Mercato Vecchio – Leognano e in quelle che regolano l'andamento a zig – zag del T. Mavone, da Isola Gran Sasso alla confluenza con il F.Vomano. All'attività di questo sistema e di quello a direzione N 80° E è inoltre dovuto il basculamento verso Est dei diversi settori tra Forca di Valle e Leognano e della deviazione di alcuni corsi d'acqua (Bernardini et alii, 1995 a, b; Farabollini & Nisio, 1996).

Lungo la costa, in corrispondenza della dorsale costiera, si osservano delle dislocazioni sinsedimentarie di età siciliana che provocano (specialmente nell'ambito della

dorsale di Porto San Giorgio) una diversificazione degli ambienti sedimentari (Cantalamesa et alii, 1987, 1993, 1995; Centamore & Micarelli, 1991) e il basculamento verso S e SW degli stessi depositi siciliani e crotoniani (tra Pineto e Montesilvano) (Bigi et alii, 1997). Tali strutture sono state interpretate come faglie gravitative la cui genesi è legata alla strutturazione e al sollevamento della dorsale costiera (Cantalamesa et alii, 1987, 1993, 1995; Bigi et alii, 1995, 1996), corrispondente alla Struttura Costiera di Ori et alii (1990), alla quale risultano parallele; esse bordano attualmente il litorale adriatico, favorendo l'innesco di movimenti gravitativi sia profondi che superficiali (Dramis et alii, 1994; Farabollini & Nisio, 1996).

Il sistema N 80° E + 10° comprende strutture che rappresentano la riattivazione di elementi strutturali pre – esistenti e strutture di neoformazione (Bigi et alii, 1997).

Gli elementi riattivati corrispondono in alcuni casi a faglie di trascinamento legate alle fasi compressive di strutturazione della catena, che già in precedenza avevano condizionato l'evoluzione sedimentaria del bacino periadriatico plio - pleistocenico producendo una frammentazione in settori a subsidenza differenziata (Bigi et alii, 1997).

Le giaciture inclinate verso Sud dei depositi appartenenti alla successione marina del Pleistocene medio basale (*sequenza Qc*, Bigi et alii 1995, 1996) e dei depositi terrazzati del I° ordine dei principali corsi d'acqua a direzione E – W, nonché i fenomeni di migrazione verso Sud degli stessi alvei fluviali, suggeriscono la presenza di processi di basculamento differenziato in corrispondenza di faglie trasversali.

Il sistema appenninico (N 40° W – N 60° W), presente in tutta l'area, mostra evidenze di attività tettonica recente specialmente nella fascia più orientale; le faglie di questo sistema dislocano anche i depositi terrazzati del III ordine e lungo tali allineamenti sono osservabili vulcanelli di fango associati a valori anomali di emissione di fluidi gassosi.

## **1.5 – SUCCESSIONE STRATIGRAFICA**

La maggior parte del bacino periadriatico marchigiano è caratterizzato da una successione marina plio – pleistocenica (fig. 1.7), a carattere prevalentemente torbido, il cui spessore supera i 3500 m.

Questa successione sedimentaria presenta un assetto monoclinale con immersione verso ENE ad eccezione della porzione basale che risulta strutturalmente più articolata poiché coinvolta nel corrugamento infrapliocenico (Cantalamessa et alii, 2002).

All'interno di questa successione sedimentaria sono state riconosciute, procedendo dal basso verso l'alto, le seguenti unità: *Argille azzurre inferiori*, *Sabbie e conglomerati di tetto* (fig. 1.6), alle quali viene attribuito, in via del tutto informale, il rango di formazioni.

Qui di seguito vengono analizzate le caratteristiche lito – stratigrafiche della successione plio – pleistocenica ed in particolare viene posta attenzione sui *settori maceratese* e *fermano* che costituiscono l'area in esame in quest'opera.

Figura 1.6 – Schema stratigrafico (da Cantalamessa et alii, 2002)

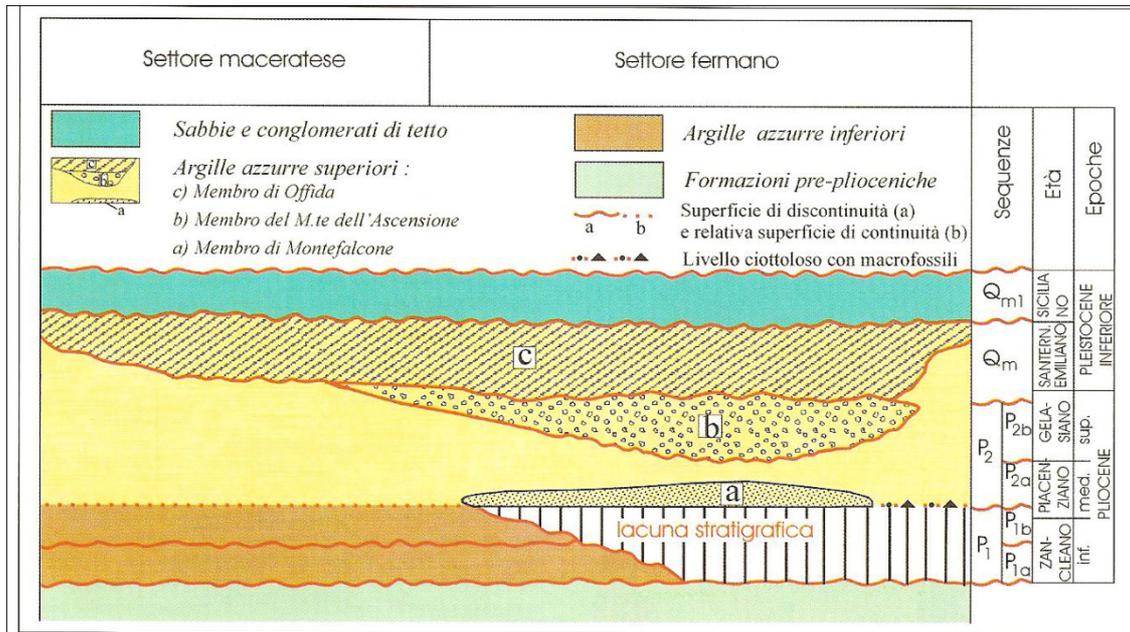
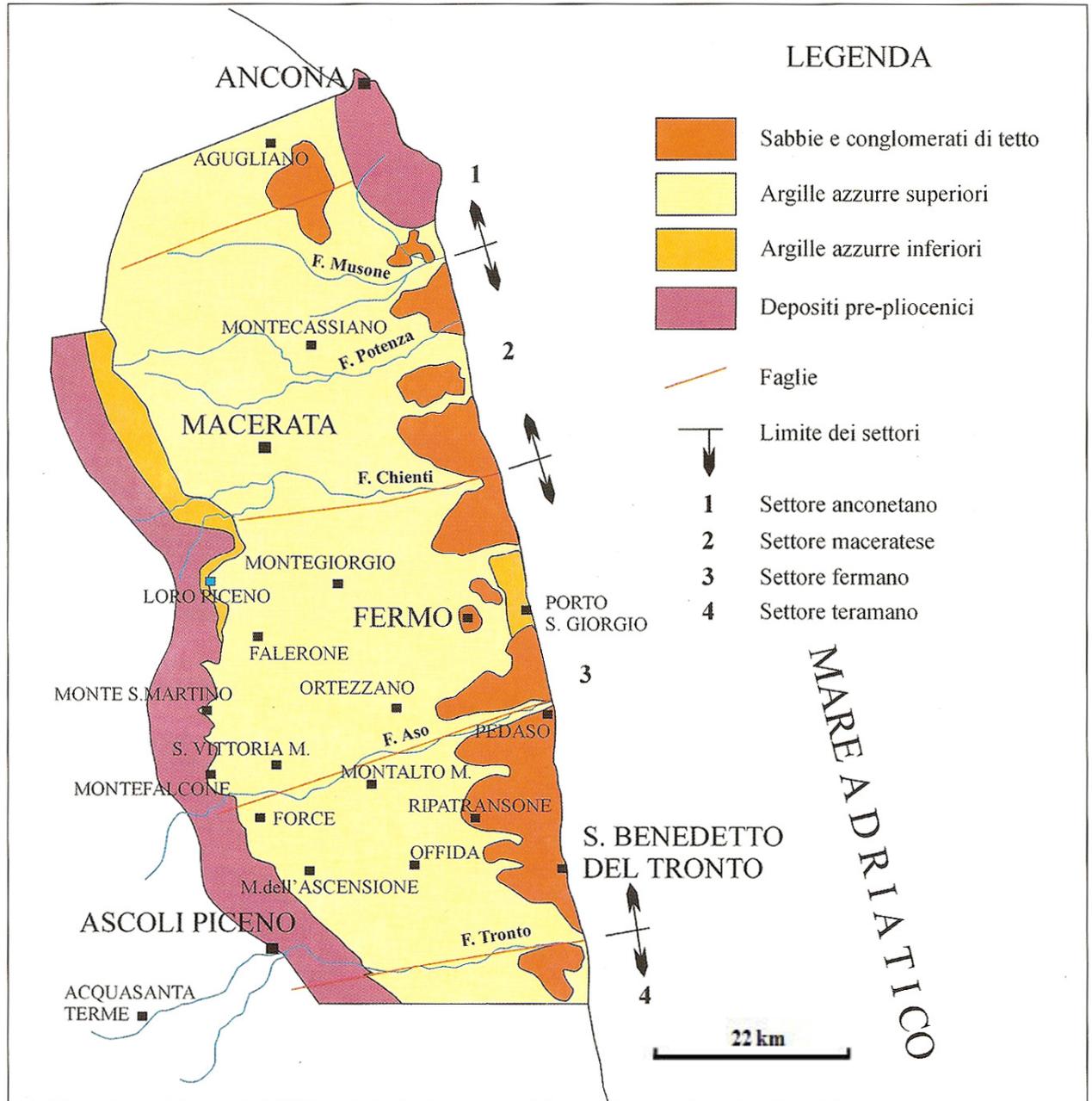


Figura 1.7 – Schema geologico bacino periadriatico marchigiano (da Cantalamessa et alii 2002)



### 1.5.1 – Argille azzurre inferiori

Questa unità, che corrisponde alle *Argille inferiori* “Auct.” (fig. 1.6), affiora nel settore *maceratese* e nella porzione settentrionale di quello *fermano*: nel primo gli spessori sono più elevati (fino a 100 m), mentre nel secondo si riducono sensibilmente raggiungendo valori di poche decine di metri (al massimo 50 m), fino ad annullarsi all’altezza di Falerone (Cantalamesa et alii, 2002). L’unità delle *Argille inferiori* dal punto di vista litologico è costituita da un’alternanza di peliti marnose e grigio – azzurre (massive), di peliti siltose (in strati sottili e sottilissimi) e di straterelli fittamente laminati limoso sabbiosi, a granulometria molto fine. La stratificazione delle peliti è generalmente poco visibile e la frattura è concoide (Cantalamesa et alii, 2002).

Tali sedimenti poggiano generalmente in discordanza sulla *Formazione a colombacci* ad eccezione di una piccola area posta immediatamente a sud del F.Chienti, dove succedono, sempre in discordanza, al *Membro postevaporitico* della *Formazione della Laga*. Anche il passaggio alle *Argille superiori* non avviene sempre con modalità comuni in tutta l’area: in tutto il *settore maceratese* e in quello *fermano* (solo nella parte settentrionale) non si notano discordanze né evidenti cambiamenti litologici; procedendo in direzione sud il contatto con il più recente corpo di Loro Piceno – Montefalcone – Force (che in questa parte del bacino periadriatico marchigiano rappresenta la base delle *Argille azzurre superiori*) presenta una marcata variazione delle caratteristiche litologiche e una notevole discordanza angolare alla quale si associa una lacuna la cui ampiezza va aumentando verso le aree di affioramento più meridionali (Cantalamesa et alii, 2002).

### 1.5.2 – Argille azzurre superiori

La successione che segue le *Argille azzurre inferiori* (*Argille azzurre superiori* e *Sabbie e conglomerati di tetto*) ha un notevole spessore (oltre i 2500 m) e viene attribuita ad un ciclo sedimentario trasgressivo – regressivo di I ordine (*ciclo pleistocenico Auct.*).

Le *Argille azzurre superiori* (fig. 1.6), che rappresentano l’intervallo Piacenziano pp. – Emiliano, sono costituite da sedimenti prevalentemente pelitici in cui si riscontrano, a varie altezze stratigrafiche, diverse intercalazioni con orizzonti riferibili alle seguenti associazioni litologiche: *arenaceo – conglomeratica*, *arenacea*, *arenaceo – pelitica* e *pelitico – arenacea*.

Questi orizzonti si alternano in maniera verticale variabilmente e presentano numerosi passaggi laterali e talora possono costituire orizzonti o corpi più complessi quali quelli del M.te Ascensione, Offida, S.Vittoria in Matenano, Montalto, Montegiorgio e Macerata (Cantalamesa et alii, 2002).

Nel *settore fermano* alla base di questa unità è presente un corpo litologico (Loro Piceno - Montefalcone – Force) che, per il suo significato sedimentario, si differenzia nettamente rispetto al circostante contesto in quanto rappresenta una tipica sedimentazione in ambiente di spiaggia con cui in quest'area ha inizio il *ciclo plio – pleistocenico*. Per quanto concerne il limite superiore, questo è rappresentato da una superficie di discontinuità, correlabile con la regressione emiliana di Ruggeri (1980), che pone a contatto le *Argille azzurre superiori* con l'unità di tetto (*Sabbie e conglomerati di tetto*) riferibili al Siciliano (Cantalamesa et alii, 2002).

Durante il Pliocene medio e superiore i settori *maceratese* e *fermano* presentano un differente *trend* evolutivo: nel primo si ha una sedimentazione ridotta (con spessori anche di 500 m) e a carattere prevalentemente pelitico, mentre in quello fermano gli spessori raggiunti sono elevati (fino a 2000 m) e la sedimentazione torbida è più abbondante, con intercalazioni di numerosi corpi grossolani anche complessi (Bigi et alii, 1995).

Sulla base delle valutazioni sui caratteri stratigrafico – sedimentologici, nell'area in esame, oltre ad aver riscontrato la presenza di due livelli sapropelitici (uno nel Piacenziano inferiore e l'altro al passaggio Plio – Pleistocene), sono stati riconosciuti del basso verso l'alto i membri di *Montefalcone*, del *M.te dell'Ascensione* e di *Offida* (fig. 1.6) che verranno qui di seguito brevemente delineati nei loro caratteri principali.

#### *Membro di Montefalcone*

Il *Membro di Montefalcone* (fig. 1.6) si rinviene esclusivamente nel *settore fermano* ed è rappresentato dal corpo di Loro Piceno – Montefalcone – Force. Gli spessori maggiori, valutabili intorno ai 200 m, si osservano nell'area di Montefalcone – M.te San Martino, dove sono localizzati anche i migliori affioramenti. Tale membro poggia, con marcata discordanza angolare, sulla *Formazione della Laga* (*Membro postevaporitico*) nella porzione meridionale del bacino periadriatico marchigiano e sulle *Argille azzurre inferiori* nella restante parte (Cantalamesa et alii, 2002).

Questa formazione rappresenta, come già detto, la base del *ciclo sedimentario plio – pleistocenico* ed è costituita da arenarie massive caratterizzate da un'intensa bioturbazione, da una stratificazione ad *hummocky* amalgamato e da una laminazione piano – parallela e inclinata a scala *ripples* e presenta localmente delle lenti di conglomerati poligenici. A più livelli si riscontrano delle associazioni di macrofossili (*Ostrea*, *Venus*, *Chlamys*, *Pseudamassium*) che, associate alle caratteristiche lito – stratigrafiche, permettono di riferire i sedimenti a tipici depositi di ambiente litorale dove sono distinguibili i vari sottoambienti di spiaggia, dalla battigia allo *shoreface*, alla zona di transizione. Lo studio legato alla sovrapposizione di questi sub ambienti ha evidenziato all'interno del generale *trend* trasgressivo la presenza di almeno cinque cicli trasgressivo – regressivi di ordine minore. Verso nord e verso est si nota una progressiva diminuzione dello spessore degli strati e della granulometria e il rapporto arenaria/argilla tende a valori prossimi a uno. A sud di Force il corpo arenaceo, che costituisce il membro in esame, si chiude rapidamente e viene sostituito da un livello (di poche decimetri di spessore) costituito da ciottoli, provenienti dall'erosione del substrato, e da resti in frammenti di Molluschi (Cantalamesa et alii, 2002).

#### *Membro del M.te Ascensione*

Questo membro (fig. 1.6) si rinviene solamente nel *settore fermano*: si estende dal F.Chienti, a nord, fino al M.te Ascensione, a sud, dove si osservano i maggiori spessori (circa 1000 m), le litofacies più grossolane e gli affioramenti migliori. I rapporti con i sedimenti pelitici sottostanti e con quelli del sovrastante *Membro di Offida* sono caratterizzati da superfici di discontinuità evidenziate da discordanze angolari in alcuni casi molto marcate (Cantalamesa et alii, 2002).

Alla base dell'unità si hanno depositi prevalentemente conglomeratici, con spessori che in alcune parti raggiungono i 500 m, canalizzati o non canalizzati che presentano caratteri differenti. I depositi canalizzati sono costituiti da conglomerati poligenici, i cui elementi sono fortemente eterometrici, di chiara elaborazione fluviale e a luoghi rielaborati in ambiente litorale, associati in minor misura a sabbie con marcata geometria lenticolare e con base erosiva. I ciottoli che costituiscono questi depositi sono prevalentemente rappresentati dai litotipi calcarei delle formazioni giurassico – paleogeniche umbro - marchigiane e, in misura minore, da litofacies marnose e arenacee mioceniche. I corpi conglomeratici passano al tetto e lateralmente a depositi sabbiosi che formano sequenze positive; essi rappresentano il

riempimento di canali ad opera di correnti di torbida ad alta densità, con carico prevalentemente ghiaioso (e subordinatamente sabbioso) che si deposita al centro del canale. I depositi non canalizzati sono costituiti da alternanze pelitico – arenacee e arenaceo – pelitiche in strati gradati da medi a sottili con lamine piane e incrociate, e da peliti massive e rappresentano facies di chiusura dei singoli cicli o di margine di canale o di tracimazione. I passaggi sono sempre gradualmente e la geometria degli orizzonti è pressoché tabulare anche su lunghe distanze. Verso l'alto la successione diviene più pelitica e in essa sono intercalati, a varie altezze, altri corpi di spessore più modesto, con organizzazione e litofacies simili a quelle già descritte (Cantalamesa et alii, 2002).

#### *Membro di Offida*

Il *Membro di Offida* (fig. 1.6) si rinviene in entrambi i settori in esame e presenta, nelle aree più meridionali, affioramenti con migliori esposizioni, i maggiori spessori (circa 800 – 1000 m) e le litofacies più grossolane; inferiormente e superiormente è delimitato da discontinuità evidenziate da discordanze angolari che, rispettivamente, lo mettono a contatto con il *Membro del M.te Ascensione* e con l'unità di tetto (*Sabbie e conglomerati di tetto*).

La base del membro è caratterizzata dalla presenza di corpi sabbioso – conglomeratici, tra i quali il più completo e rappresentativo è quello di *Offida* che presenta uno spessore di oltre 200 m ed è formato da strati lenticolari di conglomerati eterometrici, poligenici, con ciottoli prevalentemente calcarei, e subordinatamente di selce, attribuibili a litotipi della successione mesozoica umbro – marchigiana e, in percentuale minore, alle arenarie della *Formazione della Laga*. Anche in questo caso, come per il sottostante *Membro del M.te Ascensione*, la successione verso l'alto diviene più pelitica e i corpi in essa intercalati presentano spessori minori e granulometria più fine rispetto ai corpi basali (Cantalamesa et alii, 2002).

#### *1.5.3 – Sabbie e conglomerati di tetto*

L'unità delle *Sabbie e conglomerati di tetto* (fig. 1.6) corrisponde ai depositi grossolani di chiusura del ciclo sedimentario marino plio – pleistocenico e affiora costantemente lungo la fascia costiera adriatica in tutta l'area in esame ed è delimitata alla

base e al tetto da due superfici di discontinuità di carattere regionale: quella inferiore, ubicata al passaggio Emiliano – Siciliano (Ruggeri, 1980; Cantalamessa et alii, 1986) la separa dalle *Argille azzurre superiori*, mentre quella superiore la pone a contatto con i depositi ghiaiosi poligenici eterometrici continentali, di conoide e di piana alluvionale, del *Crotoniano Auct.* (Cantalamessa et alii, 2002).

Si tratta di una successione con una marcata geometria cuneiforme perché presenta spessori maggiori (70 m) verso mare e un assottigliamento verso l'interno (< 10 m). Questa formazione è costituita da sedimenti composti da ghiaie eterometriche, inserite in una matrice sabbiosa – limosa, che si alternano sia in senso verticale che laterale a orizzonti limoso – sabbiosi.

Lo studio sedimentologico – stratigrafico ha evidenziato, nel generale *trend* regressivo almeno tre – quattro sequenze deposizionali trasgressivo – regressive minori, con la porzione regressiva dominante su quella trasgressiva. La prima e più rappresentativa, nettamente discordante sui terreni più antichi, è rappresentata alla base da un orizzonte ghiaioso con spessori e facies variabili da zona a zona e superiormente da sabbie e sabbie ciottolose, talora da argille verdi con Gasteropodi, ricche di crostoni travertinosi. Nell'area di Pedaso dove si hanno i migliori affioramenti, il corpo ghiaioso, dello spessore complessivo di 10 – 15 m, è organizzato interamente in strati *bottomset*, *foreset*, e *topset* con tipica giacitura *offlap*, caratteristica di spiagge e in pro gradazione verso mare, genericamente legate a sistemi delta – conoide (Rainone et alii, 1981; Massari et alii, 1986). Superiormente affiorano sabbie con stratificazione incrociata a basso angolo, indicative di un ambiente di sabbia sommersa; all'interno, tra Ripatransone e Montefiero all'Aso, l'orizzonte ghiaioso presenta geometria pressoché tabulare, spessori minori e caratteri fluvio – deltizi. Le argille verdi a Gasteropodi, con associati crostoni travertinosi, anch'essi con Gasteropodi, e sabbie fini, sarebbero indicative di ambiente di stagno costiero e di laguna (Cantalamessa et alii, 2002).

## 1.6 – INQUADRAMENTO IDROGEOLOGICO

Il settore umbro – marchigiano possiede una risorsa idrica di notevole entità, grazie sia al regime pluviometrico che all'assetto geologico, e al suo interno è caratterizzato da numerosi acquiferi di diverso tipo: nella parte più interna, presso le dorsali appenniniche

umbro – marchigiane, sono presenti numerosi acquiferi carbonatici, mentre, sulla fascia costiera fino a diversi km nell'entroterra, sono presenti acquiferi nei depositi terrigeni miocenici, plio – pleistocenici e nelle pianure alluvionali.

In questo lavoro l'attenzione verrà posta in particolare sulle caratteristiche degli acquiferi di subalveo delle pianure marchigiane, e dettagliatamente del bacino del F.Chienti, che si susseguono lungo tutto il versante orientale pedeappenninico e costituiscono una fonte importante di approvvigionamento idrico per tutta la fascia costiera.

### *1.6.1 – Climatologia*

#### *Regime pluviometrico*

Dai dati pluviometrici, si può notare come ci sia una differenza abbastanza significativa nel regime delle piogge tra la fascia costiera e la zona appenninica.

Nei pluviometri del settore periadriatico (Nanni & Vivalda 1986a) le differenze tra il minimo (registrato nei mesi estivi) e il massimo (registrato nel periodo Settembre – Ottobre) non sono evidenti come nei pluviometri del settore più interno, dove si registra un aumento delle precipitazioni quasi costante fino al mese di Novembre con picchi di 200 mm/mese; sulla fascia costiera, inoltre, ad un massimo ed un minimo assoluti sono associati dei massimi e minimi relativi, mentre nei pluviometri più vicino all'Appennino Umbro – Marchigiano esistono di fatto solo un massimo ed un minimo assoluti.

Nella zona costiera il lato posto in destra idrografica delle valli riceve maggiori apporti meteorici rispetto a quello posto in sinistra: la distribuzione e l'intensità delle precipitazioni sono quindi strettamente dipendenti dalle caratteristiche morfologiche della regione (Nanni & Vivalda, 1986a).

#### *Temperatura e indici di aridità*

L'andamento termometrico è simile per tutto il settore marchigiano, dove tra zona interna e esterna non si registrano delle differenze significative sia per quanto riguarda il minimo registrato, che si attesta ovunque intorno a valori di 0°C, che per la tendenza delle temperature poiché l'andamento della curva è quasi speculare e differisce solamente nel raggiungimento del picco massimo estivo (maggiore sulla fascia costiera, minore di pochi gradi sul settore pedeappenninico).

L'escursione annuale media è di 19,2 °C e dai dati delle precipitazioni e delle temperature sono stati ricavati degli indici di aridità di De Martonne, dai quali deriva che all'interno della regione marchigiana si possono distinguere due aree con differenze climatiche sensibili (Nanni, 1985). Un'area è data dalla fascia costiera, con condizioni di aridità e semiaridità del periodo estivo e di subumidità e umidità negli altri periodi dell'anno; l'altra area è rappresentata dalla catena appenninica, con condizioni di semiaridità soltanto nel mese di luglio e di periumidità e umidità nel resto dell'anno (Nanni & Vivalda, 1986).

### *1.6.2 – Acquiferi delle pianure alluvionali marchigiane*

All'interno della Regione Marche, secondo il Piano di Tutela delle Acque (fig. 1.8), sono presenti circa 40 bacini idrografici che, interamente o parzialmente, attraversano l'intera regione; dalla distribuzione di questi bacini si può notare come la maggior parte siano associati e ricadano in corrispondenza di pianure alluvionali che dalla costa si estendono all'incirca in direzione NE – SW, per svariati km, fino ai piedi della fascia pedeappenninica più interna.

Gli acquiferi delle pianure alluvionali marchigiane presentano tra loro analogie strutturali, litologiche e granulometriche e il loro assetto morfostrutturale è frutto dell'evoluzione plio – pleistocenica dell'intera fascia periadriatica umbro – marchigiana; questi bacini alluvionali sono infatti impostati su linee tettoniche antiappenniniche che hanno condizionato la loro evoluzione pleistocenica a cui è connessa la migrazione dei fiumi verso sud nel tratto intermedio delle valli e verso nord in quello terminale (Nanni & Vivalda, 1986a).

I bacini costieri marchigiani risultano essere impostati su quattro ordini di terrazzi fluviali in cui i depositi terrazzati del III e IV ordine (terrazzi bassi) rappresentano il vero acquifero di subalveo, mentre quelli del I e II ordine (terrazzi alti) costituiscono acquiferi isolati legati ai depositi dei terrazzi bassi da fasce detritiche di spessore variabile (Dramis, 1986).

Questi quattro ordini di terrazzamenti sono disposti, a partire dal terrazzo del I ordine, a quote progressivamente inferiori e sono presenti quasi integralmente in sinistra idrografica mentre in destra affiorano solo i depositi più recenti (Dramis, 1986). Il diverso assetto morfologico delle unità alluvionali è stato attribuito a diversi aspetti: a) al fatto che il fiume

seguirebbe depressioni sinclinali, trasversali alla catena appenninica, derivate dalla tettonogenesi post – pliocenica (Lipparini, 1983, Villa, 1942); b) a sollevamenti differenziali più marcati nelle parti settentrionali (Girrotti, 1969; Guerrera, 1978); c) al fatto che, secondo la legge di Fernel, ogni corpo in movimento nell'emisfero boreale è soggetto ad uno spostamento verso destra (Crescenti, 1972). Probabilmente tutti questi fattori, con incidenze diverse, rappresentano delle concause che hanno prodotto l'attuale assetto delle unità terrazzate a cui poi va aggiunto l'impatto del fattore antropico sull'ambiente circostante.

L'unità stratigrafica plio – pleistocenica che costituisce, in tutta l'area periadriatica marchigiana, l'orizzonte adatto ad accogliere la risorsa idrica è rappresentato dalle *Sabbie e conglomerati di tetto* del Siciliano il cui substrato è costituito principalmente dalle *Argille azzurre superiori e inferiori* che, viste le loro caratteristiche litologiche, sono da considerarsi praticamente impermeabili.

La presenza di intercalazioni più grossolane all'interno delle *Argille azzurre superiori* può costituire localmente degli acquiferi limitati e parzialmente sfruttabili: in particolare il *Membro di Offida* vista la sua giacitura, a contatto con le *Sabbie e conglomerati di tetto*, le sue caratteristiche litologiche, facies più grossolane e spessori ai circa 800 m, e la presenza significativa in quasi tutto il settore periadriatico marchigiano, potrebbe essere in grado di ricevere apporti anche dal sovrastante acquifero di subalveo.

La ricarica delle falde è dovuta principalmente all'infiltrazione delle acque superficiali, in particolare del fiume principale e dei suoi affluenti maggiori; altre importanti fonti di ricarica sono date dalle acque dei subalvei connessi con gli affluenti maggiori. I circuiti idrologici ai quali sono legate le falde di subalveo sono due: uno superficiale, in relazione con le acque meteoriche e di superficie, ed uno profondo legato al circuito regionale ed alle strutture tettoniche che permette la risalita delle acque salate presenti nei depositi marini pliocenici (Nanni & Vivalda, 1986a).

Da un'analisi delle carte che ricostruiscono la freaticimetria (Regione Marche, 2007, fig. 1.9; Nanni, 1985) dei bacini delle pianure alluvionali del Metauro, Esino, Musone, Potenza, Chienti, Aso, Tenna e Tronto si può rilevare come le curve freaticimetriche presentino in genere una convessità verso monte in cui è presente costantemente almeno una curvatura delle isofretimetriche che ricade in coincidenza dell'alveo fluviale, che sta quindi ad indicare la presenza di uno scambio dall'acquifero di subalveo verso il fiume.

Dalle carte freatimetriche (fig. 1.10) si può altresì notare la qualità dei rapporti tra il bacino di subalveo e i terrazzi fluviali sia in destra che in sinistra idrografica: questi depositi alluvionali non producono apporti costanti lungo gli acquiferi di subalveo ma i loro contributi, seppur generalmente localizzati, sono in alcuni casi significativi (Dramis, 1986) e i terrazzi in sinistra idrografica, maggiormente sviluppati, costituiscono delle risorse esterne importanti in grado di produrre variazioni rilevanti nelle curve freatimetriche e alterare in qualche modo le linee di flusso principali.

Sulla base dei gradienti riscontrati nelle diverse zone dei subalvei, risulta che i depositi più permeabili sono connessi con le alluvioni del IV e III ordine (fiumi Metauro e Tronto), mentre quelli meno permeabili coincidono con i terrazzi alti e con i depositi ubicati ai limiti dell'area alluvionale (Dramis, 1986).

Nelle zone prospicienti la costa, la freatimetria dei bacini subisce un'ulteriore variazione con le curve freatimetriche (fig. 1.9) che perdono gradualmente la loro convessità e si vanno a disporre quasi parallelamente alla linea di costa: analizzando le carte di conducibilità elettrica (fig. 1.11) degli stessi bacini non si notano però cambi repentini nei valori massimi associabili a ingressioni di acqua marina all'interno dell'acquifero di subalveo (il range di conducibilità si mantiene tra i 700 e i 1300  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).

In alcune limitate aree nella fascia costiera si registrano valori maggiori nella conducibilità, che possono essere attribuiti a probabili intrusioni di acqua marina.

Valori anomali, distribuiti in zone all'interno dei bacini, possono essere attribuite a particolari situazioni come la presenza di acque "salmastre" provenienti dai depositi marini più profondi (Nanni & Vivalda, 1999).

#### *Caratteristiche litostratigrafiche dell'acquifero di subalveo del basso bacino del F.Chienti*

Per la ricostruzione stratigrafica dettagliata dell'acquifero di subalveo sono stati presi in considerazione i 58 sondaggi geognostici a carotaggio continuo, realizzati nei perimetri esterni dei dodici siti classificati come "potenziali sorgenti di contaminazione", e dati relativi a sondaggi geognostici reperiti presso enti pubblici e da indagini geologiche precedentemente eseguite nell'area.

Il livello acquifero risulta caratterizzato da ghiaie eterometriche in matrice limoso – sabbiosa: questi depositi appartengono alla già citata successione delle *sabbie e conglomerati di tetto* di età olocenica. I clasti appartenenti a questi livelli ghiaiosi sono prevalentemente di

origine calcarea probabilmente derivanti dalle varie formazioni della successione calcarea umbro – marchigiana.

Il livello acquifero, in base alle stratigrafie analizzate, risulta avere uno spessore variabile: si può notare come, procedendo longitudinalmente rispetto alla valle del basso bacino del F.Chienti, nel settore più a monte lo spessore delle ghiaie vari tra i 6 m e i 10 m mentre, nelle zone più a valle, questo può arrivare ad avere una potenza di circa 25 metri.

L'assetto di questi depositi di origine alluvionale presenta notevole variabilità sia a livello di bacino che a livello locale: sondaggi realizzati a distanza di qualche decina di metri possono restituire una configurazione nettamente divergente nelle caratteristiche litostratigrafiche.

Nei 58 sondaggi realizzati sono presenti inoltre, all'interno delle ghiaie, frequenti intercalazioni di sabbie – limose o limi – sabbiosi dotati di una buona continuità verticale: l'acquifero della bassa valle del F.Chienti si presenta quindi, in alcune zone, come un acquifero multifalda.

Un altro aspetto importante da rilevare è quello che viene definito “*grado di protezione*” di una falda ovvero lo spessore di terreni che separa il piano campagna e il livello a cui è situato l'orizzonte acquifero. Il grado di protezione è una caratteristica di notevole interesse perché è un criterio utilizzato per definire lo stato di vulnerabilità di una falda: minore è lo spessore che separa la superficie dalla falda e più l'acquifero è esposto ad un'eventuale contaminazione di origine antropica.

Nel caso del bacino esaminato la variabilità riscontrata nell'orizzonte acquifero, sia per quanto riguarda la spessore che le caratteristiche stratigrafiche, si rileva anche nella quota a cui si rinvengono le ghiaie etero metriche oloceniche: al loro interno sono presenti, in alcuni punti, consistenti livelli di limi e argille (anche superiori 10 m) che, vista la loro scarsa permeabilità, permettono una buona protezione. In altri settori del bacino, viceversa, è presente solo un esiguo spessore (circa 1,5 m) di coltre superficiale che non è sufficiente a costituire un adeguato orizzonte di salvaguardia.

L'ARPAM, in base alla letteratura riguardante il basso bacino del fiume Chienti, è stata in grado di ricavare le caratteristiche di permeabilità dei terreni presenti nell'area oggetto di esame. I depositi all'interno del bacino della bassa valle del F.Chienti possono essere distinti in tre classi di permeabilità:

1. *terreni permeabili*: depositi con coefficiente di permeabilità (K) compreso tra  $10^{-4}$  e  $10^{-7}$  cm/sec. In tale classe rientrano le ghiaie eterometriche che costituiscono l'orizzonte acquifero: la presenza di intercalazioni sabbioso – limose può ridurre di diversi ordini di grandezza la permeabilità;
2. *terreni scarsamente permeabili*: sono depositi caratterizzati da un coefficiente di permeabilità compreso tra  $10^{-4}$  e  $10^{-7}$  cm/sec. Di questa classe fanno parte gli orizzonti costituiti da sabbie - limose e da limi - sabbiosi .
3. *terreni praticamente impermeabili*: sono depositi caratterizzati da un coefficiente di permeabilità inferiore ai  $10^{-7}$  cm/sec. Di questa classe fanno parte gli orizzonti più fini (limi – argilloso – sabbiosi, limi argillosi e argille limose) presenti all'interno del substrato.

L'acquifero del basso bacino del F.Chienti possiede una trasmissività (K x spessore saturo) elevata che, insieme alle caratteristiche sopra elencate, ne fanno una fonte di approvvigionamento idrico importante sia per la sua sfruttabilità che la sua accessibilità; quest'ultimo aspetto lo rende però particolarmente esposto all'attività antropica per cui è necessario un attento monitoraggio dell'intera risorsa idrica.

### *1.6.3 – Piano Tutela Acque Regione Marche*

Il Servizio Ambiente e Paesaggio della Regione Marche, nell'ambito del Piano di Tutela delle Acque, ha condotto un importante progetto di studio sugli acquiferi della regione marchigiana: questo progetto è stato adottato dalla Giunta Regionale delle Marche con Deliberazione n. 1531 del 18/12/2007 e si compone di una Relazione di Sintesi e una Relazione di Piano.

La redazione finale del PTA ha previsto la realizzazione di una consistente cartografia tematica riguardante le caratteristiche idrogeologiche degli acquiferi alluvionali presenti lungo tutta la fascia costiera marchigiana.

Di seguito viene proposto lo schema idrogeologico della Regione Marche, le carte piezometriche e quelle di conducibilità a scala di bacino che costituiscono alcuni estratti del Piano di Tutela delle Acque.

Figura 1.8 – Schema idrogeologico delle Marche (da Piano Tutela Acque della Regione Marche, 2007)

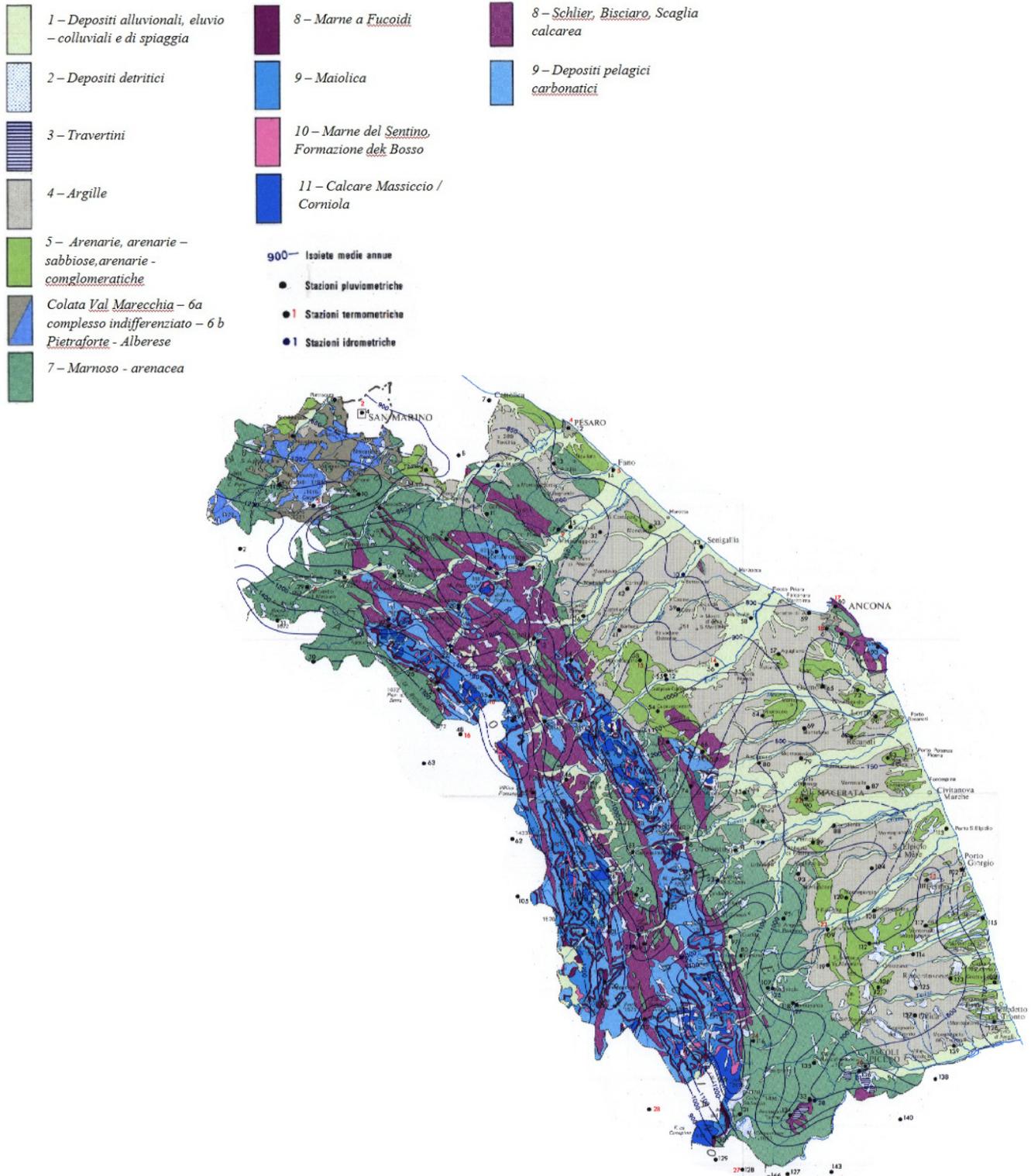
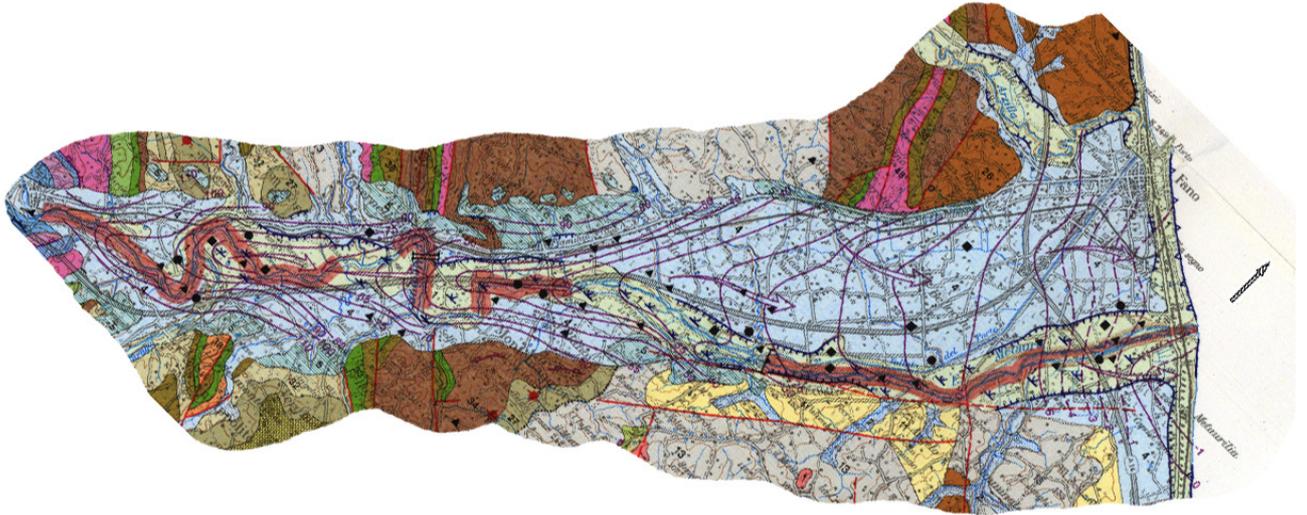


Figura 1.9 – Carte freaticometriche bacini di subalveo delle Marche (da Piano di Tutela delle Acque Regione Marche, 2007)

10 km



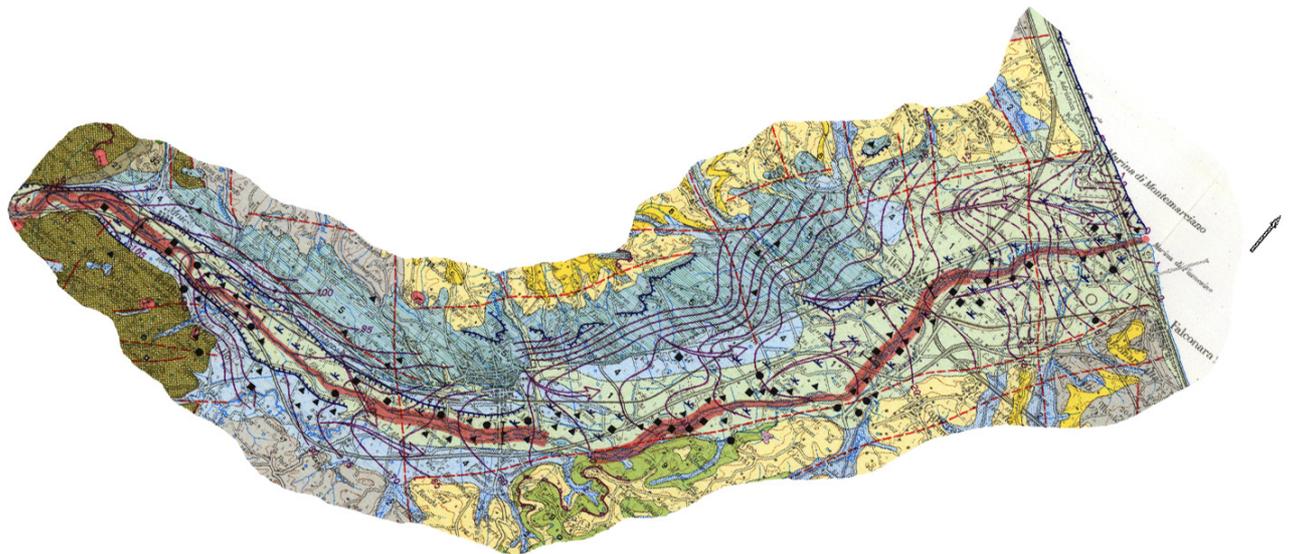
Fig. 1.9 a) Bacino F.Metauro



10 km



Fig. 1.9 b) Bacino F.Esino



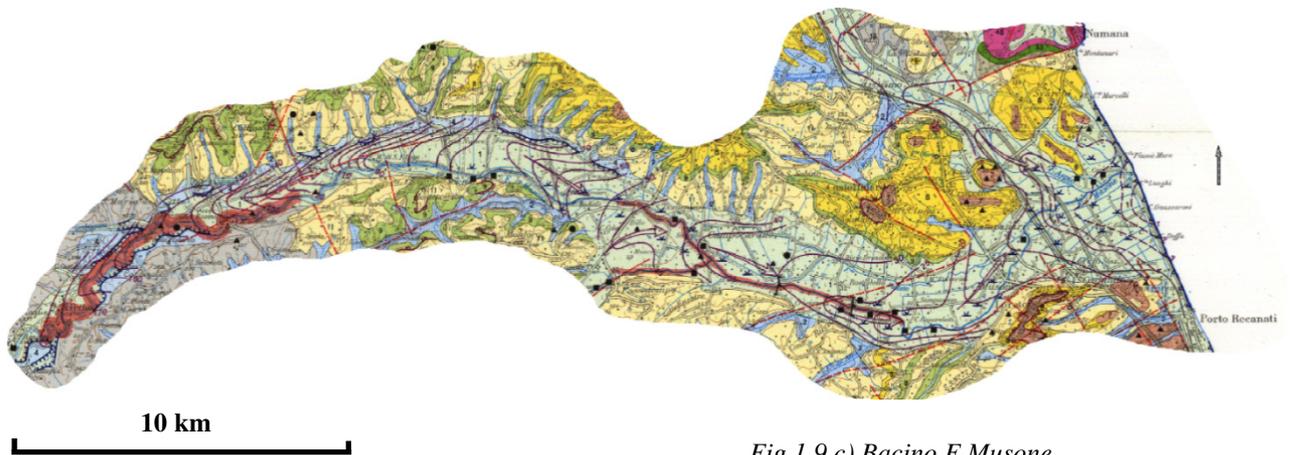


Fig. 1.9 c) Bacino F.Musone

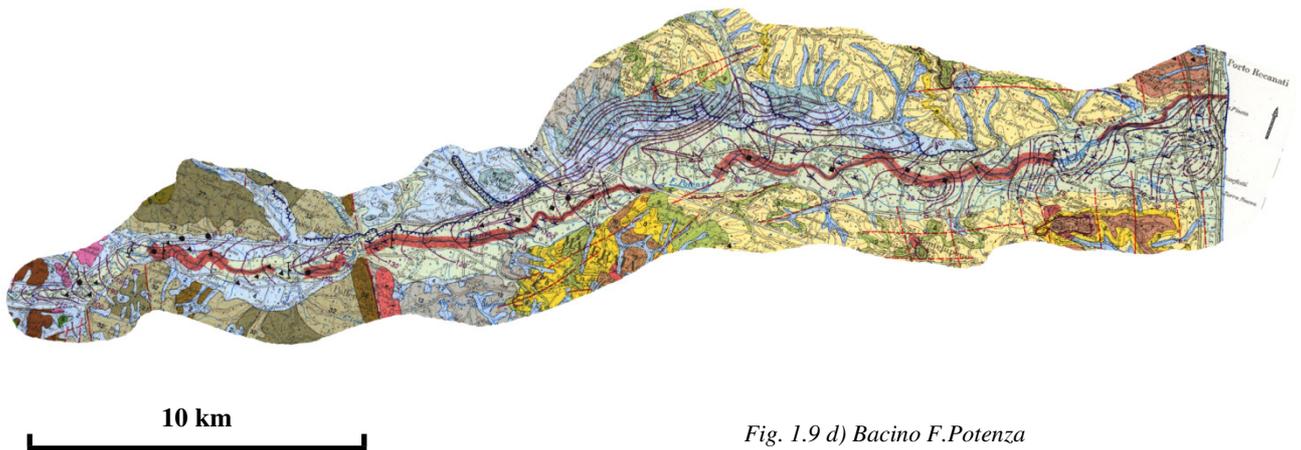


Fig. 1.9 d) Bacino F.Potenza

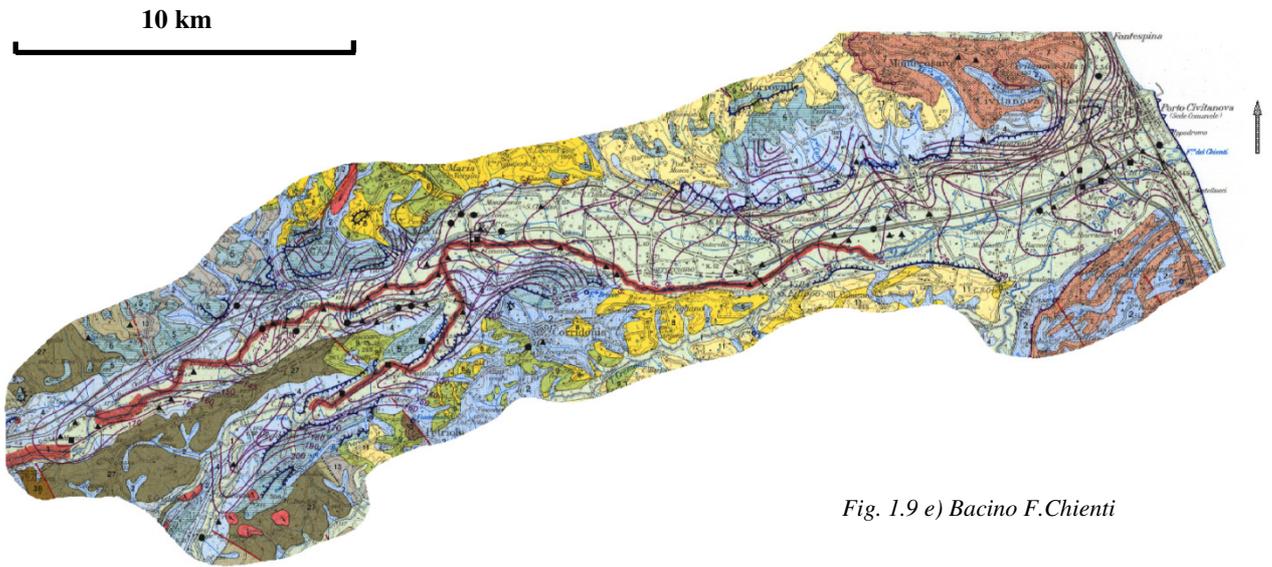


Fig. 1.9 e) Bacino F.Chienti

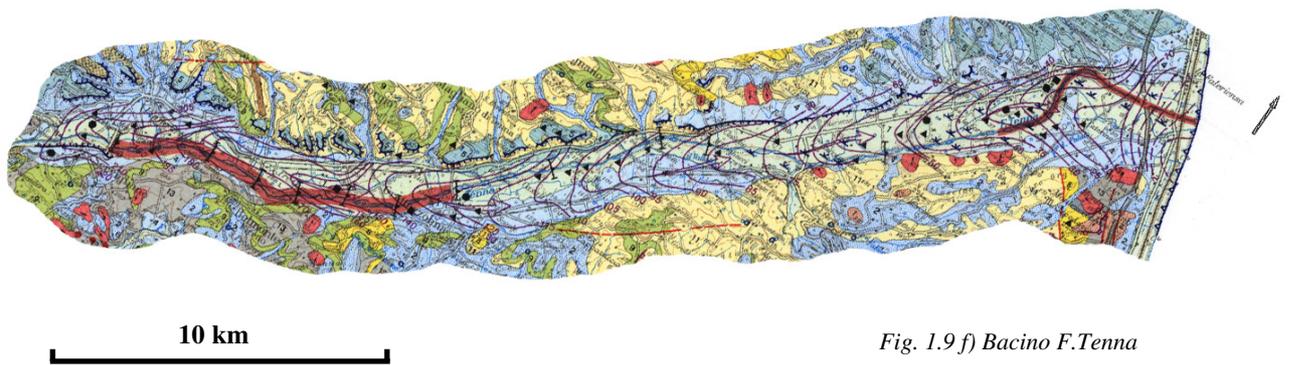


Fig. 1.9 f) Bacino F.Tenna

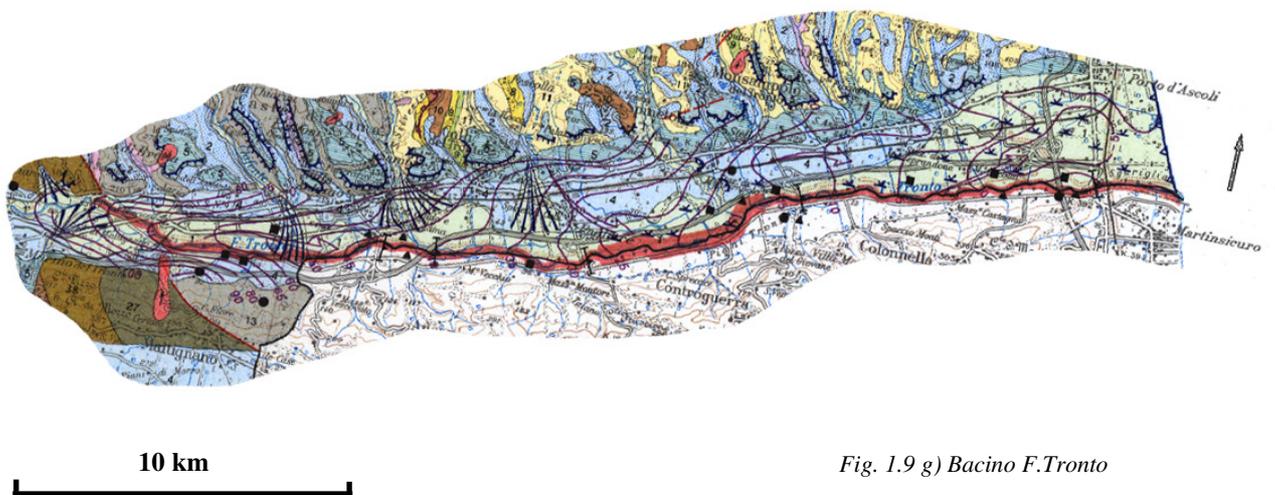
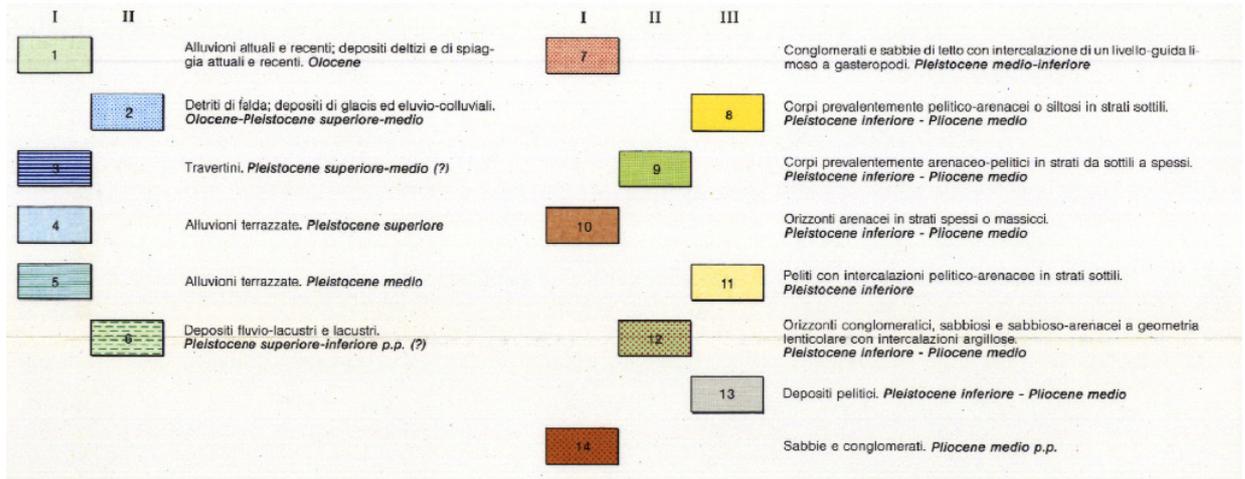


Fig. 1.9 g) Bacino F.Tronto

Figura 1.10 – Legenda carte freatimetriche (dal Piano di Tutela Acque della Regione Marche, 2007); A– Unità litostratigrafiche; B – Morfologia; C – Idrogeologia.

A – Unità litostratigrafiche



B - Morfologia

C - Idrogeologia

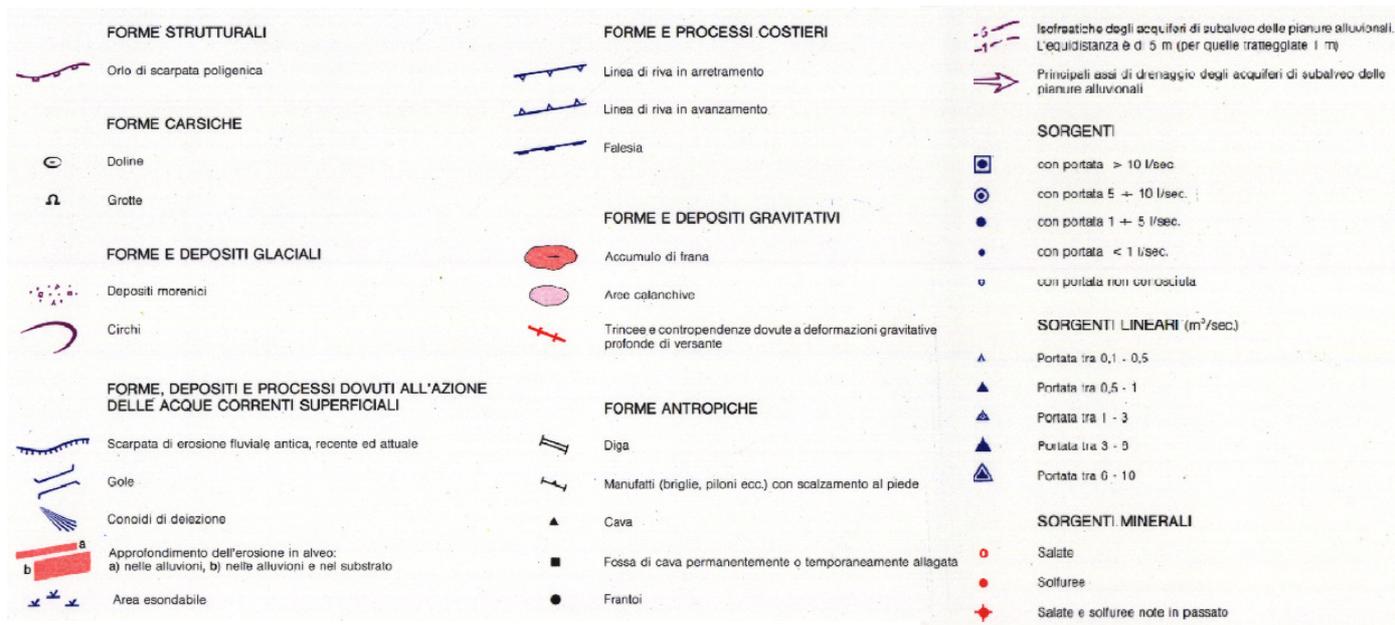


Figura 1.11 – Carte conducibilità elettrica in  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (da Regione Marche – Piano Tutela della Acque, 2007)

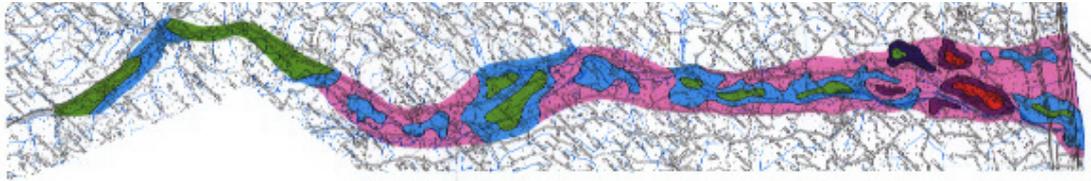


Fig. 1.11 a) F.Cesano

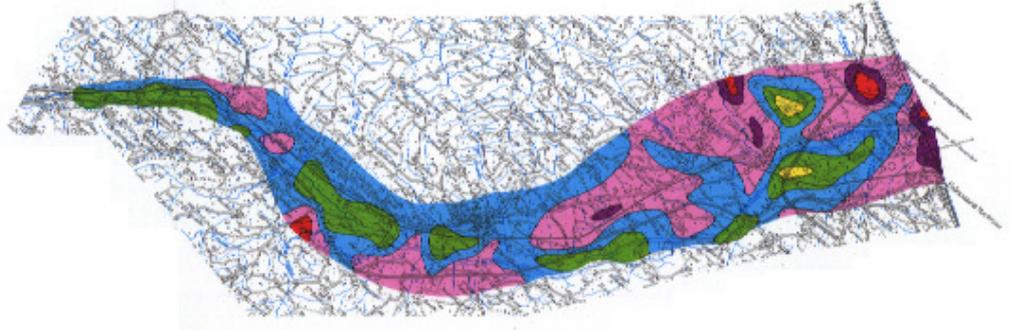


Fig. 1.11 b) F.Esino

10 km



Fig. 1.11 c) F.Misa

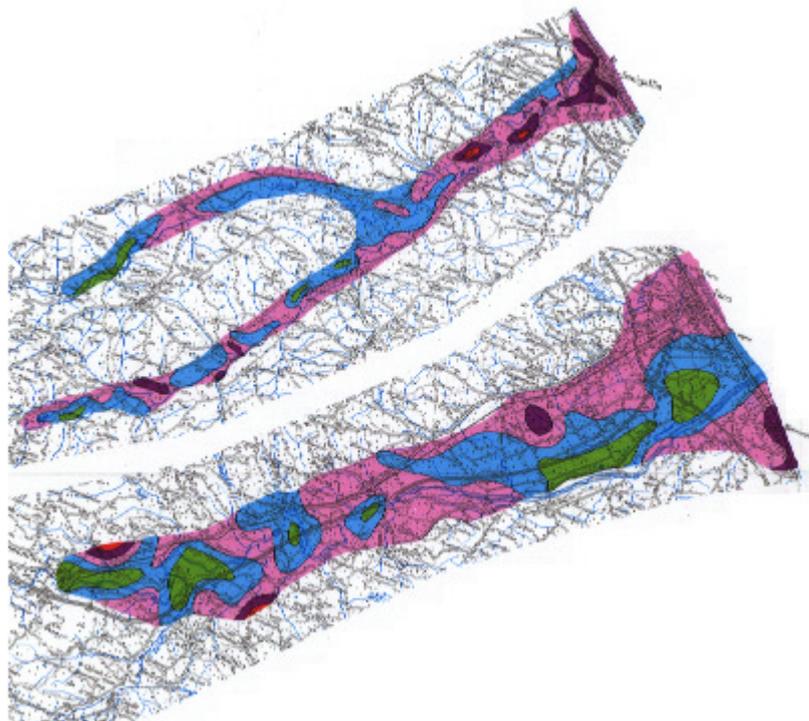


Fig. 1.11 d) F.Metauro

Fig. 1.11 d) F.Aspio

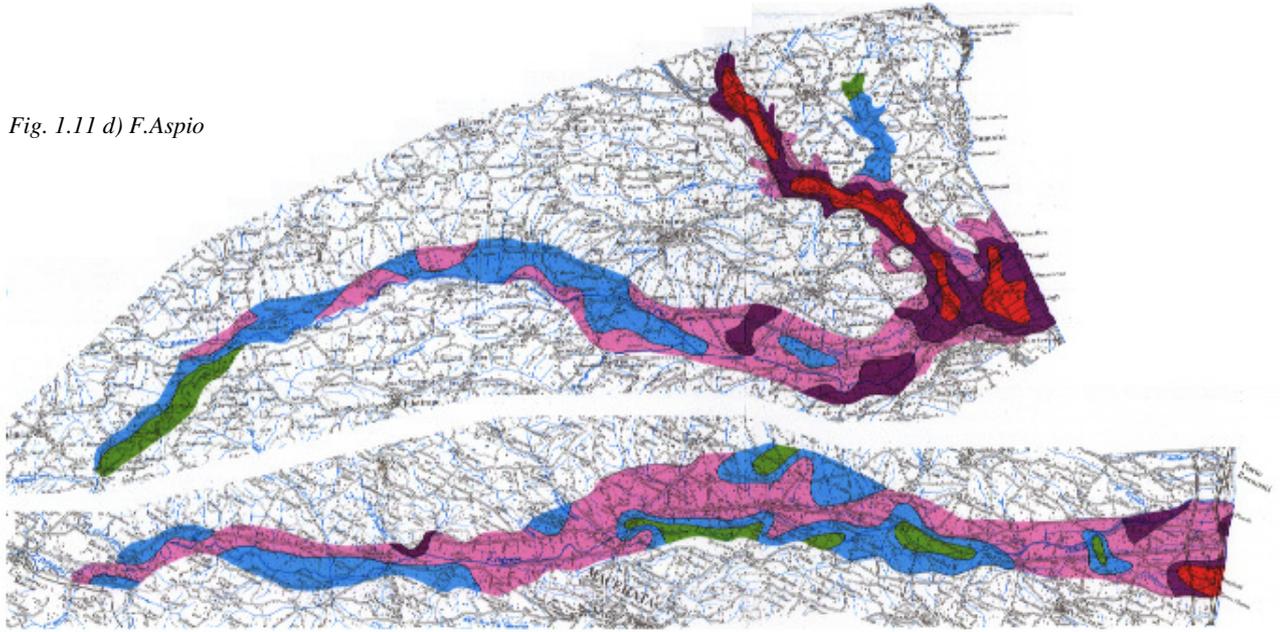


Fig. 1.11 e) F.Potenza

10 km

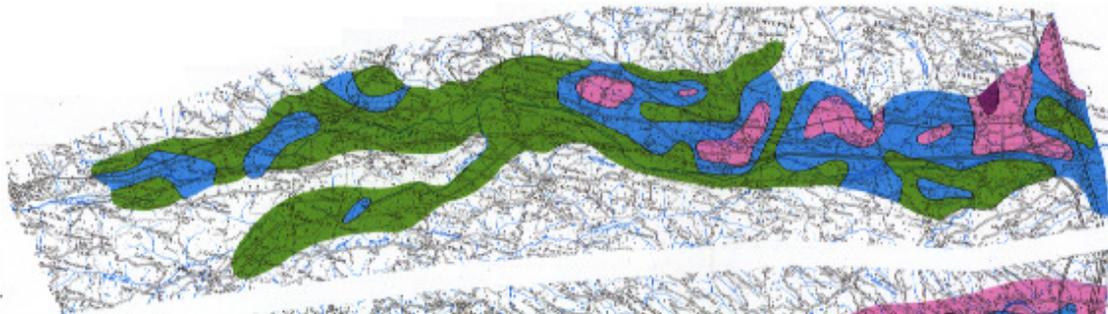


Fig. 1.11 f) F.Chienti

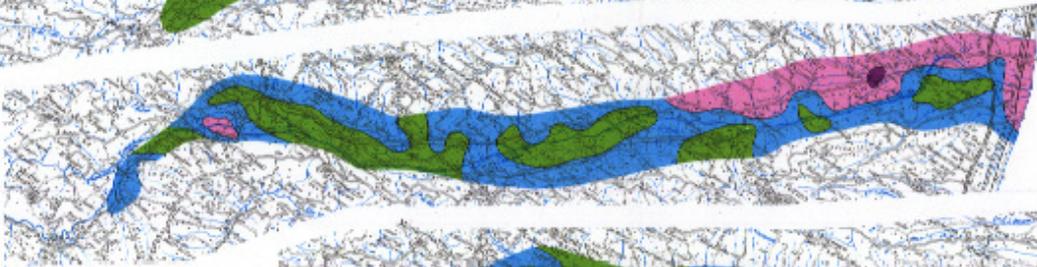


Fig. 1.11 g) F.Tenna

Fig. 1.11 h) F.Aso

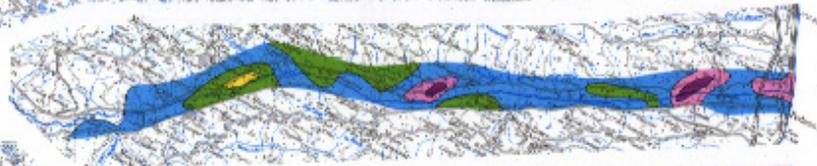
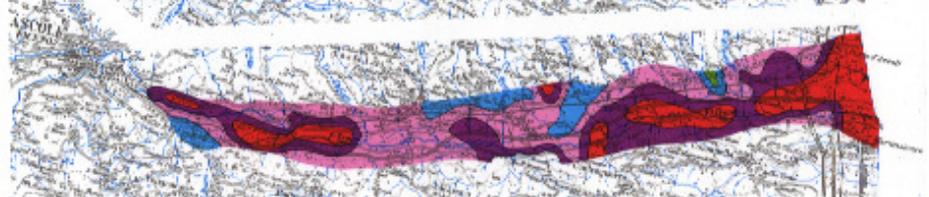


Fig. 1.11 i) F.Tronto



#### 1.6.4 – Idrochimica degli acquiferi delle pianure alluvionali

Dal punto di vista delle caratteristiche chimiche delle acque, può risultare interessante analizzare la qualità delle acque sotterranee di alcuni dei bacini delle pianure alluvionali marchigiane; in particolare esistono studi sulle acque dei fiumi Esino, Musone e Aspio (Nanni & Vivalda, 1986). Le acque risultano essere essenzialmente di tipo bicarbonato – calcico, cloruro – sodico e cloruro – sodico – magnesiaci; sono inoltre presenti acque bicarbonato – calciche con forti arricchimenti di ioni  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$ . Queste acque, nella pianura del fiume Esino sono caratteristiche dei terrazzi alti, mentre le bicarbonato – calciche a bassa salinità lo sono dei terrazzi bassi (Coltorti & Nanni, 1983; 1986).

Il contenuto salino delle acque è fortemente variabile con valori minimi inferiori a 1 g/l e massimi intorno ai 200 g/l.

Le acque bicarbonato – calciche a minor carico salino sono presenti in prossimità dell'asta fluviale e sono spesso in relazione con la presenza di paleoalvei che drenano le acque fluviali. Il chimismo delle acque sotterranee prossime all'asta fluviale è il medesimo di quello delle acque dei fiumi; tale composizione chimica è dovuta al fatto che i corsi d'acqua, che attraversano longitudinalmente i bacini della fascia periadriatica marchigiana, hanno origine da sorgenti, ubicate presso la dorsale umbro marchigiana, che costituiscono il risultato dell'interazione tra le acque meteoriche di infiltrazione e il substrato roccioso dei rilievi carbonatici.

Accanto a questa prima tipologia, nei bacini marchigiani sono presenti acque con differenti caratteristiche idrochimiche, accumulate in genere da un buon tenore in Na e Cl, e, allontanandosi dalla zona prossima all'asta fluviale, si osserva normalmente un aumento delle concentrazioni. Per il fiume Esino il carico salino maggiore si ha nelle acque dei terrazzi alti, ricaricati soltanto dalle precipitazioni meteoriche (Nanni & Vivalda, 1986).

Le acque cloruro – sodiche e cloruro – sodiche – magnesiache hanno i massimi valori di concentrazione localizzati in prossimità di aree limitate; le acque con maggior carico salino sono le cloruro – sodico – magnesiache, connesse con le sorgenti salate e i vulcanelli di fango (presenti nelle pianure alluvionali dei fiumi Aspio ed Esino) (Nanni & Vivalda, 1986).

Le acque cloruro – sodico – magnesiache e bicarbonato – calciche con forti arricchimenti in  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$  sono in relazione con lineamenti strutturali. Per il fiume Esino ad esempio, le aree ad alta conducibilità elettrica sono allineate con elementi strutturali;

le acque cloruro – sodico – magnesiache sono risultate inoltre legate a zone di frattura (Coltorti & Nanni, 1983), attraverso le quali si ha risalita di acque salate dai sedimenti pliocenici (Eni, 1972).

Infine le acque cloruro – sodico – solfatiche presenti nella pianura alluvionale del F.Esino, in prossimità della località Moie, sono probabilmente in relazione con la presenza di rocce evaporitiche della Formazione Gessoso Solfifera.

La distribuzione e le caratteristiche chimiche delle acque salate costituiscono un elemento fondamentale all'interno dell'Avanfossa marchigiana; in genere le acque emergenti direttamente dalle argille o captate mediante pozzi hanno il maggior tenore salino, mentre quelle emergenti nelle pianure alluvionali e nei fondo valle hanno tenori variabili, generalmente bassi, a causa della diluizione da parte delle acque degli acquiferi presenti nei depositi eluvio – colluviali (Nanni & Vivalda, 1999).

In base ai valori di conducibilità, di concentrazione in cloro e di altri elementi chimici (Na, K, Mg, Ca), le acque con il tenore salino maggiore (da qualche g/l a 200 g/l) vengono suddivise in tre differenti facies chimiche (da Nanni & Vivalda, 1999):

- A: Acque con valore di conducibilità elettrica maggiore a quelle dell'acqua marina (circa 300 mS/cm<sup>1</sup>) e caratterizzate da facies tipicamente cloruro – sodica con arricchimenti in calcio e magnesio;
- B: Acque con conducibilità elettrica di circa 16 mS/cm, con valori in Cl prossimi all'acqua marina e caratterizzate da facies cloruro – sodica con arricchimenti in bicarbonati;
- C: Acque con conducibilità elettrica di circa 5 mS/cm e facies cloruro – sodica con arricchimenti in solfati e bicarbonati.

Le acque del gruppo A emergono principalmente dai depositi della sequenza messiniana (e in minor numero dalla sequenza plio – pleistocenica), le acque del gruppo B provengono dai depositi pelitici plio – pleistocenici mentre quelle del gruppo C dalla sequenza plio – pleistocenica, da quella messiniana e dai depositi alluvionali dei corsi d'acqua.

L'origine delle acque salate è stata attribuita, nel caso delle acque emergenti da depositi messiniani, ad acque marine sottoposte a processi di evaporazione intensa con

---

<sup>1</sup> Le sorgenti e pozzi presso Tolentino (MC), appositamente eseguiti per la captazione di acque in profondità, presentano il più alto tenore salino e raggiungono i 913 ms / cm

concentrazioni salina prossima, in certi casi, a quella della halite (Nanni & Vivalda, 1999). Nel caso delle acque salate emergenti dai depositi plio – pleistocenici, è stata ipotizzata un'origine dovuta ad acqua marina intrappolata nei sedimenti ed infine, nel caso delle acque a conducibilità da medio a bassa e arricchite in bicarbonati, è stata presupposta una miscelazione con acque provenienti sia da apporti superficiali che da acque circolanti nelle dorsali e veicolate attraverso faglie e fratture (Nanni & Vivalda, 1999).

La distribuzione delle acque presenti nella fascia periadriatica marchigiana è in grado di restituirci un quadro complesso delle caratteristiche idrochimiche degli acquiferi alluvionali delle Marche, in un contesto in cui le analogie lito – strutturali sono evidenti e significative in tutti i bacini: gli acquiferi di subalveo della fascia periadriatica marchigiana non sono perciò isolati, con contributi provenienti solo dall'infiltrazione meteorica, ma subiscono apporti esterni dagli acquiferi dei terrazzi più elevati (in alcune zone del loro corso), dai bacini degli affluenti principali e da flussi provenienti dalle sottostanti formazioni plioceniche e messiniane (legate sia ad attività tettonica e a zone di frattura, sia alla risalita di acque marine intrappolate nei sedimenti pelitici ed evaporitici).

A questo contesto si aggiunge anche un' evidente pressione antropica che, oltre a sfruttare la risorsa idrica con numerosi prelievi, è causa di ulteriori alterazioni nel chimismo delle acque di subalveo che rendono ancora più complessa la configurazione idrochimica di questi bacini.

#### *1.6.5 – Drenaggio sotterraneo e ricarica delle falde*

Il drenaggio delle acque sotterranee negli acquiferi di subalveo è condizionato oltre che dalle ovvie differenze di permeabilità dei depositi alluvionali, anche dall'evoluzione geomorfologica delle pianure alluvionali. La migrazione dei fiumi verso la sinistra idrografica, nella zona intermedia delle pianure, e verso destra nella zona costiera (Nanni & Vivalda, 1987) ha condizionato la deposizione e la geometria dei depositi alluvionali. Il maggior sollevamento del bordo in destra idrografica, legato all'evoluzione pleistocenica della vallate alluvionali, ha innalzato i terrazzi alti e di conseguenza il substrato su cui insistono, isolandoli a volte dai terrazzi bassi (Nanni & Vivalda, 1986). Tale evoluzione ha

quindi condizionato la forma e l'andamento del substrato, la deposizione dei depositi alluvionali ed in definitiva l'andamento del drenaggio sotterraneo.

Nella parte alta degli acquiferi la principale linea di drenaggio è pressoché coincidente con l'andamento dell'asta fluviale che presuppone un interscambio falda – fiume significativo; i terrazzi alti (in particolare quelli in sinistra idrografica) non sempre costituiscono delle fonti esterne di approvvigionamento ma, nei tratti in cui sono sede di acquiferi di una certa rilevanza, il loro drenaggio verso l'acquifero di subalveo distorce la principale linea di drenaggio, che si sposta verso la destra idrografica.

Nei terrazzi bassi il drenaggio risulta condizionato dalla presenza di numerosi paleoalvei connessi con le migrazioni dei fiumi verso sud, nella zona intermedia delle pianure e verso nord nel tratto terminale. Generalmente l'andamento del drenaggio sotterraneo delle acque di subalveo delle pianure alluvionali è diretto dai terrazzi alti verso quelli bassi, mentre in prossimità dell'asta fluviale è fortemente condizionato dall'evoluzione recente delle pianure (Nanni & Vivalda, 1986).

## CAPITOLO II

### 2.1 – MATERIALI E METODI D’INDAGINE

Per la realizzazione di un set di dati sufficienti per la caratterizzazione idrodinamica del basso bacino del fiume Chienti, sono state realizzate due campagne piezometriche su 185 punti (su un totale di 250 tra pozzi e piezometri segnalati dall’ARPAM, fig. 2.1) distribuiti all’interno del basso bacino del Chienti; queste due campagne vanno ad implementare i dati di altre tre campagne piezometriche condotte dall’ARPAM (tra il 2007 e il 2008) che, congiuntamente ai rilievi piezometrici, ha prelevato dei campioni d’acqua in ciascun punto ed eseguito delle analisi chimiche di laboratorio. Oltre alla raccolta di dati piezometrici, le indagini eseguite nell’ambito della presente tesi sono state: *a)* la realizzazione di lag verticali di alcuni parametri idrofisici eseguiti su 18 piezometri; *b)* indagini sulle caratteristiche dinamiche del flusso verticale tramite *flowmeter* in 8 piezometri; *c)* prelievi di campioni d’acqua, a diverse profondità, su 3 piezometri e finalizzate all’analisi chimiche; *d)* prelievo di 20 campioni d’acqua da altrettanti piezometri (o pozzi) omogeneamente distribuiti nell’area finalizzati alle analisi isotopiche del carbonio e del cloro (*fingerprinting*).

Di seguito sono descritte le modalità operative e le caratteristiche degli strumenti utilizzati nelle varie fasi di indagine.

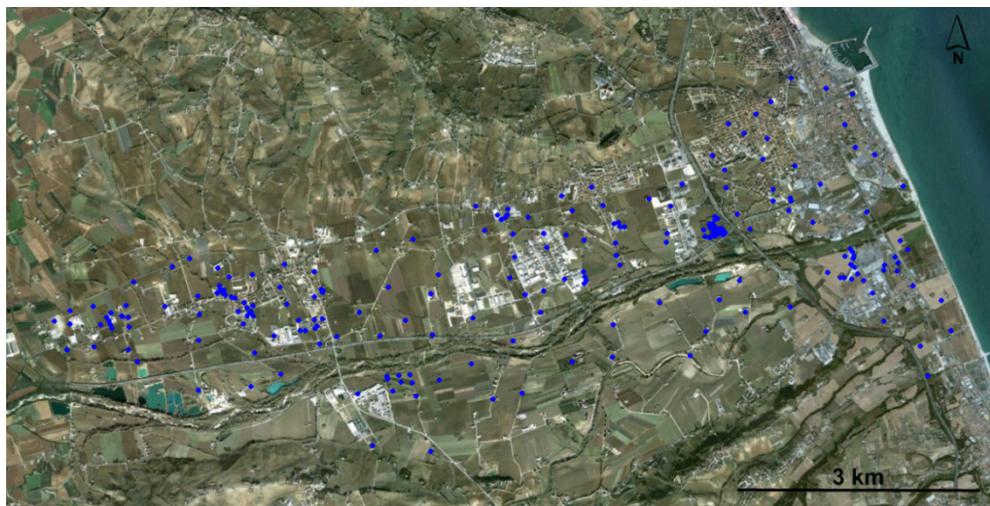


Figura 2.1 – Ubicazione punti di monitoraggio

### 2.1.1 – Campagne Piezometriche



Figura 2.2 – Misurazioni con freatimetro

Le campagne piezometriche sono state condotte in due distinti periodi del 2009: la prima è stata realizzata all’inizio del mese di Giugno ed è stata portata a termine in due settimane mentre la seconda è stata eseguita alla fine del mese di Novembre e si è conclusa in una settimana.

Il monitoraggio del livello della falda di subalveo ha potuto contare su 185 punti di monitoraggio durante la prima campagna e su 145 nella seconda; tutti i pozzi e piezometri utilizzati per le indagini sono stati segnalati dall’ARPAM.

Durante le fasi di indagini (fig. 2.2) non è stato possibile eseguire le misurazioni sempre sul medesimo numero di punti di osservazione a causa dei seguenti problemi:

- a) i pozzi su cui sono state effettuate le indagini sono per la maggior parte posizionati all’interno di abitazioni o di aziende che non sempre hanno concesso la disponibilità ai rilievi freatimetrici oppure non è stato possibile contattare il proprietario e/o l’utente durante una determinata fase di monitoraggio;
- b) alcuni pozzi sono ubicati in abitazioni o strutture ormai in disuso, per cui la non corretta manutenzione di tali opere le ha rese non più funzionali;
- c) alcuni dei piezometri col passare del tempo sono divenuti inutilizzabili perché posti all’interno di campi agricoli (l’utilizzo di macchinari per la lavorazione della terra può aver portato al danneggiamento completo dell’installazione superficiale), perché non allestiti adeguatamente (adoperare un chiusino a raso in zone non asfaltate o comunque predisposte all’interramento porta alla copertura e al conseguente “smarrimento” del punto di monitoraggio se questo non è adeguatamente segnalato) o perché non realizzati adeguatamente (la non adeguata schermatura da sedimenti “fini” all’interno dei terreni attraversati può portare di fatto all’ ”interramento” della struttura).

Nonostante questo tipo di ostacoli siano stati di intralcio alle fasi di monitoraggio, è stato possibile riuscire a conseguire comunque l'obiettivo di poter contare sempre su una certa omogeneità nella distribuzione areale delle misure e di avere un adeguato numero di punti di osservazione.

Le misure del livello di falda sono state eseguite con un freatimetro OTT modello KL010 (fig. 2.3) del quale vengono riportate qui di seguito le caratteristiche tecniche.

Figura 2.3 – Freatimetro OTT KL 010®



Tabella 2.1 – Caratteristiche tecniche freatimetro

| <b>Freatimetro OTT KL 010®</b>  |  |
|---------------------------------|--|
| <b>Lunghezza nastro</b>         | 50, 100 metri  |
| <b>Risoluzione</b>              | 1 cm   |
| <b>Temperatura lavoro</b>       | -30°C ... +75°C  |
| <b>Materiale sonda</b>          | Acciaio Inox   |
| <b>Materiale nastro</b>         | Polietilene. Conduttori in acciaio Inox  |
| <b>Materiale tamburo</b>        | Plastico ad alta resistenza  |
| <b>Alimentazione</b>            | 4 Batterie da 1.5V - tipo C  |
| <b>Segnalazione</b>             | Luminosa e acustica al contatto con l'acqua  |
| <b>Dimensioni sonda (L x Ø)</b> | 175 x 15 mm  |
| <b>Peso</b>                     | 4.9 Kg (riferito a KL 010-100 m)   |
| <b>Marcatura</b>                | graduazione centimetrata di colore nero<br>numerazione decimetrata di colore nero<br>numerazione ad ogni metro di colore rosso |

Nell'utilizzo del freatimetro è stato necessario eseguire delle operazioni di pulitura della sonda, specialmente dopo la misurazione effettuata in un punto particolarmente critico: in un piezometro infatti è stata rilevata la presenza di residui oleosi sul sensore, conseguenza della presenza di surnatanti (LNAPL), che ha creato dei limiti nel rilievo della profondità della falda perché queste sostanze ostacolano la "chiusura" del contatto elettrico che permette di segnalare l'avvenuto contatto con la tavola d'acqua.

### 2.1.2 – Ricostruzione piezometria della falda di subalveo

Per la ricostruzione del livello piezometrico della falda e della distribuzione delle concentrazioni dei solventi clorurati è stato utilizzato un modello deterministico di interpolazione chiamato *Natural Neighbours*: tale metodo si basa sul concetto di media ponderata. Rispetto a modelli che utilizzano metodi stocastici, il metodo di *Natural Neighbours*, che si basa sulla teoria di Sibson (1980) delle Natural Neighbour coordinates, associate al principio dei Vicini Naturali (NN) e ai poligoni di Voronoi, ha dei vantaggi (Pettenati et alii, 2006):

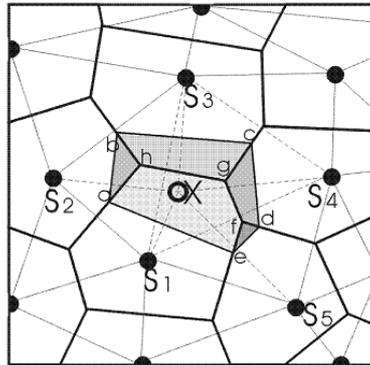
- a) i dati sperimentali vengono rispettati;
- b) non viene introdotto nessun criterio soggettivo nella realizzazione della mappa;
- c) la superficie prodotta è regolare;
- d) l'algoritmo utilizzato è lineare, per cui lascia i dati meno disturbati possibile;
- e) è un rapido strumento di analisi.

Per determinare il valore di ogni punto  $x_0$  (appartenente al dataset  $n$ ) si selezionano i valori più vicini al punto da interpolare ed i pesi sono proporzionati alle aree dei poligoni vicini (fig. 2.4). Per tale motivo, questo è stato definito interpolazione dei vicini naturali (natural neighbour interpolation).

Le distanze ( $A$ ) sono scalate da 0 a 1 in modo che, se sommate, danno un valore pari ad uno. Dall'equazione (1) è possibile ricavare il peso  $\lambda$  dei punti coinvolti nell'interpolazione in funzione della distanza.

$$\lambda = \frac{A_i}{\sum_{k=1}^n A_k} \quad \text{per tutti gli } i=1,2,\dots,n \quad (1)$$

Questo significa che se un punto  $x_1$  non è un punto "vicino" allora esso non ha un' area in comune con il target point  $x_0$ , ed il suo peso è nullo ( $\lambda_1 = 0$ ).



**Figura 2.4 – Schema di interpolazione con Natural Neighbours (da Pettenati et al. 2006)**

### 2.1.3 – Sonda multiparametrica

Contemporaneamente all'esecuzione dei rilievi freaticometrici all'interno del basso bacino del fiume Chienti, sono stati realizzati dei profili verticali (con la frequenza del metro) delle caratteristiche chimico – fisiche dell'acquifero di subalveo; l'analisi di questi parametri è stata condotta solo sui piezometri installati in corrispondenza dei centri di diffusione (già segnalati dall'ARPAM) del carico inquinante all'interno della falda.

La scelta di realizzare delle analisi multiparametriche su un campione ristretto di punti di monitoraggio (in tutto 17), in particolare in quelli circostanti le principali sorgenti di contaminazione segnalati dall'ARPAM, è dovuta principalmente alla necessità di raccogliere informazioni dettagliate nelle aree di origine dell'inquinamento quando ancora non hanno avuto effetto su di esso sia la diluizione ad opera della falda, che altri processi, sia di natura idrodinamica che biologica, di naturale attenuazione del carico inquinante. Dal punto di vista puramente pratico, la realizzazione su 185 punti di monitoraggio (o su tutti i 145 punti della seconda) di lag chimico/fisici avrebbe impiegato un tempo notevolmente maggiore, creando un dataset di dati più difficilmente gestibile e non interamente utile nel delineare l'obiettivo e i propositi del seguente lavoro; non tutti i punti inoltre possono essere adibiti a questo tipo di indagini perché bisogna assicurarsi che il punto di monitoraggio sia accessibile e non allestito con una pompa.

I principali agenti contaminanti presente in falda (solventi clorurati) sono riconducibili al gruppo dei DNAPL, sostanze organiche liquide più dense dell'acqua e scarsamente solubili, che tendono ad attraversare interamente la falda e che, nel caso della presenza all'interno

dell'acquifero di orizzonti a bassa permeabilità, possono creare differenti sorgenti secondarie di inquinamento posizionate a varie profondità; un tipo di indagine mirata alla ricostruzione delle caratteristiche chimico – fisiche delle acque di falda e della loro variazione lungo la verticale risulta particolarmente significativa.

I parametri analizzati, per cui sono stati effettuati dei profili verticali, sono i seguenti: temperatura, pH, conducibilità elettrica, ORP, O<sub>2</sub>%, O<sub>2</sub> mg/l.

I rilievi dei parametri chimico - fisici sono stati realizzati a partire da un metro di profondità dal battente d'acqua e i successivi step sono stati eseguiti ad una distanza di un metro l'uno dall'altro fino a fondo foro.

Per realizzare questo tipo di analisi è stata utilizzata una *Sonda Multiparametrica Hydrolab MiniSonde 5* (fig. 2.5) le cui caratteristiche tecniche sono presentate nella tabella 2.2.

Figura 2.5 – Sonda multiparametrica Hydrolab MiniSonde 5<sup>®</sup>



Tabella 2.2 – Dati tecnici sonda multiparametrica

| Sonda Multiparametrica Hydrolab MiniSonde 5 <sup>®</sup> |                  |  |
|--|------------------|--|
| <b>Diametro <math>\varnothing</math></b>                 | 44,5 mm (1,75 “) |  |
| <b>Profondità massima<sup>2</sup></b>                    | 200 m            |  |
| <i>Sensori</i>   | <i>Range</i>     | <i>Precisione</i>  |
| <b>Temperatura</b>                                       | -5 ÷ +50 °C      | ±0.1 °C  |
| <b>Ossigeno Disciolto</b>                                | 0 ÷ 20 mg/       | ±0.1 mg/l<br>per valori = 8 mg/l<br>±0.2 mg/l<br>per valori > 8 mg/l |
| <b>Conducibilità</b>                                     | 0 ÷ 100 mS/cm    | ±0.5 % del valore<br>misurato<br>±0.001 mS/cm                        |
| <b>pH</b>  | 0 ÷ 14 pH units  | ±0.2 units   |
| <b>ORP<sup>3</sup></b>                                   | -999 ÷ 999 mV    | ±20 mV   |

<sup>2</sup> La profondità viene misurata tramite un sensore di pressione fino a 25 metri, per profondità maggiori è necessario escludere questo sensore e misurare tramite il riferimento su fettuccia metrica

<sup>3</sup> Potenziale di ossido-riduzione

#### 2.1.4 – Heat-pulse Flowmeter

Durante la fase di caratterizzazione dell'acquifero di subalveo del basso bacino del F.Chienti è stato eseguito, su otto piezometri, un log delle caratteristiche idrodinamiche della falda a diverse profondità; sono state perciò realizzate delle diagrafie della componente verticale del flusso tramite una sonda di tipo *heat-pulse flowmeter* (fig.2.6).

Questo tipo di indagine è stata attuata tenendo conto di quanto realizzato per la sonda multiparametrica, per cui si è deciso di effettuare i rilievi idrodinamici sempre ad una distanza di un metro l'uno dall'altro; nel caso del *heat-pulse flowmeter* le misurazioni, anziché essere effettuate a partire da 1 metro al di sotto del livello di falda, sono iniziate da fondo foro (tenendo sempre in considerazione il livello al quale sono state effettuate le indagini con la sonda multiparametrica).

La sonda *flowmeter* è uno strumento piuttosto recente, infatti si è affermato nel campo idrogeologico negli ultimi vent'anni; questo tipo di dispositivo fa parte della famiglia dei mulinelli da pozzo ed è in grado di misurare, a seconda dei modelli, il flusso orizzontale o le componenti verticali di flusso (Petitta et alii, 2010). Il *flowmeter* risulta essere ancora però uno strumento di limitata diffusione per le indagini idrogeologiche a causa sia dell'elevato costo della strumentazione che per la difficoltà nell'interpretazione dei risultati ottenuti (Hess, 1986; Moltz et alii, 1989; Paillet 1998, 2000; Petitta et alii, 2010); nelle fasi di sperimentazione i risultati migliori sono stati ottenuti con la famiglia dei *flowmeter* in grado di valutare le componenti verticali del flusso e la loro efficacia è stata dimostrata dalla letteratura esistente (Paillet, 2004).

Nella campagna di indagini realizzata per questa tesi, è stato utilizzato un flowmeter di tipo *heat-pulse* (ad onda di calore) modello HFP-2293 della MountSopris utilizzabile in fori da 4" e 8" di diametro in grado di analizzare la componente verticale di flusso e completo di verricello automatico da 200 m, console di comando e software per l'elaborazione dei dati.

L'utilità di un tale strumento di analisi risiede in diversi aspetti e si rivela molto utile per:

1. misurare la velocità della componente verticale del flusso;
2. identificare il verso del flusso;
3. valutare degli scambi in acquiferi porosi multifalda tra livelli acquiferi separati da setti a bassa permeabilità;

4. individuare fratture o unità geologiche in grado di veicolare alti flussi verso il foro;
5. verificare l'influenza di interventi diretti atti a modificare il flusso idrico sotterraneo naturale, quali barriere idrauliche e diaframmi plastici (Petitta et alii, 2010).

Per eseguire la misura dei parametri idrodinamici è necessario allestire la sonda con degli appositi separatori flessibili (di diametro pari a quello del piezometro in cui si effettuano le misure) in modo da poter far convergere il flusso idrico verso i sensori della sonda.

Una volta completata la fase preliminare di allestimento, lo strumento viene portato alla profondità di analisi calando la sonda nel foro tramite il verricello e successivamente, trasmettendo un segnale dalla centralina posta in superficie, viene generata un'onda di calore; all'interno del foro i termistori, posti ad uguale distanza dal punto di emissione del calore, hanno la funzione di acquisire l'arrivo dell'impulso termico.

La distorsione dell'onda di calore, dovuta alle caratteristiche del flusso idrico presente nel foro, determina uno sfasamento nei tempi di arrivo ai termistori che è funzione della velocità e ovviamente del verso del flusso e consente di valutare anche il flusso verticale all'interno dello strumento e quindi anche nel pozzo stesso.

L'apposito software utilizzato (Matrix Heat) consente la visualizzazione delle curve di risposta dell'impulso termico, la cui posizione rispetto al tempo è funzione inversa dell'intensità del flusso scambiato in direzione verticale: più rapidamente si registra una differenza di comportamento tra i due termistori, più elevato è il flusso verticale scambiato nel tratto esaminato. Dalla curva si deduce quindi un valore di flusso (portata) e il suo verso (dall'alto verso il basso o viceversa): dividendo il valore di flusso calcolato per la sezione utile del piezometro utilizzato, si ricava la velocità degli scambi verticali.

Questa operazione viene ripetuta per ogni step prescelto per cui, alla fine delle indagini eseguite su un singolo punto di monitoraggio, si avrà un log verticale dei parametri idrodinamici.

Di seguito vengono presentate le caratteristiche tecniche dell'*heat-pulse flowmeter* (tab 2.3).

Figura 2.6 – Sonda Heat-pulse flowmeter (in basso) e stazione di misura con verricello (in alto)



Tabella 2.3 – Dati tecnici sonda heat-pulse flowmeter

| Heat-pulse Flowmeter           |   |
|--------------------------------|---|
| <b>Lunghezza</b>               | 122 cm (48")  |
| <b>Diametro</b>                | 39 mm<br>(50 mm con i separatori flessibili)                                    |
| <b>Peso</b>                    | 5,5 kg  |
| <b>Pressione max operativa</b> | 20,685 kPa  |
| <b>Temperatura operativa</b>   | 0 ÷ 70 °C   |
| <b>Sensori</b>                 | 2<br>(sotto e sopra la griglia)   |
| <b>Range di misura</b>         | 0.03 - 1.0 gpm<br>0.113 - 3.785 lpm<br>0.015 - 13 ft/min<br>0.046 - 3.963 m/min |
| <b>Accuratezza</b>             | 5%  |
| <b>Risoluzione</b>             | 5%  |

### 2.1.5 – Analisi chimiche ARPAM

Per la fase di elaborazione dati sono stati utilizzati i dati chimici forniti da parte dell'ARPAM<sup>4</sup> e ottenuti dai campioni d'acqua prelevati durante la tre fasi di caratterizzazione (tra Maggio 2007 e Gennaio 2008) del bacino del F.Chienti.

Le analisi chimiche svolte dall'ARPAM hanno previsto la determinazione, oltre alla temperatura e al valore dell'ossigeno disciolto (misurati entrambi in situ), dei seguenti parametri:

- *Parametri chimico fisici:* Conducibilità elettrica, durezza.
- *Metalli:* Arsenico, Cadmio, Cromo totale, Cromo (VI), Ferro, Manganese, Mercurio, Nichel, Piombo, Rame, Selenio, Zinco.

<sup>4</sup> Dalla relazione tecnica descrittiva del Piano della Caratterizzazione del sito di interesse nazionale del basso bacino del F.Chienti

- *Composti inorganici*: Nitriti, Nitrati, Solfati, Cloruri, Azoto ammoniacale, Cianuri totali.
- *Aromatici*: Benzene, Etilbenzene, Stirene, Toluene, Xileni, sommatoria organici aromatici.
- *Aromatici policiclici*: Benzo(a)antracene, Benzo(a)pirene, Benzo(b)fluorantene, Benzo(j)fluorantene, Benzo(k)fluorantene, Benzo(g,h,i)perilene, Crisene, Dibenzo(a,h)antracene, Indeno(1,2,3,c,d)pirene, Pirene, sommatoria policiclici aromatici.
- *Alifatici clorurati cancerogeni*: Cloruro di vinile, Triclorometano, 1,2-Dicloroetano, 1,1-Dicloroetilene, 1,2-Dicloropropano, 1,1,2-Tricloroetano, Tricloroetilene, 1,2,3-Tricloropropano, 1,1,2,2-Tetracloroetano, Tetracloroetilene (PCE), sommatoria dei composti alifatici clorurati cancerogeni.
- *Alifatici clorurati non cancerogeni*: 1,1-Dicloroetano, 1,2-Dicloroetilene, 1,1,1-Tricloroetano.
- *Fitofarmaci*: Alaclor, Aldrin, Atrazina,  $\alpha$ -Esacloroesano,  $\beta$ -Esacloroesano,  $\gamma$ -Esacloroesano (lindano), Clordano, DDD, DDT, DDE, Dieldrin, Endrin, sommatoria.
- *Idrocarburi totali*.
- *PCB*.

Prima di effettuare il campionamento delle acque di falda i piezometri sono stati adeguatamente spurgati mediante l'utilizzo di una pompa sommersa a basso regime di portata in modo da consentire un ricambio di un volume d'acqua pari almeno a tre volte il volume della colonna d'acqua presente negli stessi.

Il campionamento è stato effettuato tra le 24 e le 48 ore successive allo spurgo mediante pompa sommersa e/o bailer monouso.

Nei pozzi lo spurgo è stato effettuato, sempre mediante pompa sommersa a basso regime di portata, fino alla avvenuta stabilizzazione dei principali parametri chimico – fisici (pH, temperatura e ossigeno disciolto) determinata con l'ausilio di una sonda multiparametrica. Il prelievo è stato quindi effettuato mediante il bailer monouso (campionamento statico). Nei pozzi di tipo “a canna battuta” il campionamento è stato effettuato, previo spurgo, direttamente da rubinetto.

Per ogni punto di indagine sono stati prelevati, in bottiglie di vetro scure dotate di tappo a svasatura conica da 1 litro, n.3 campioni di acqua di falda; gli stessi sono stati quindi conservati, con l'utilizzo di contenitori refrigerati a 4°C, e trasportati presso i locali del laboratorio dell'ARPAM. Su questi campioni d'acqua sono state successivamente eseguite le analisi chimiche per determinare i principali composti inquinanti presenti; le metodologie analitiche utilizzate per effettuare queste analisi sono presentate nella tabella 14.

#### 2.1.6 – Analisi chimiche del Dipartimento di Scienze della Terra

La strategia di campionamento eseguita da parte del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università La Sapienza è stata organizzata in base alle indicazioni recepite dai dati sui composti clorurati (PCE, TCE, DCE, Cloruro di Vinile) provenienti dalle analisi chimiche dell'ARPAM; il prelievo di campioni è stato quindi mirato al fine di raccogliere indicazioni sui punti particolarmente critici per quanto riguarda l'inquinamento da DNAPL.

La prima campagna di analisi è stata eseguita su tre piezometri e ha avuto come proposito quello di eseguire un campionamento a diversi livelli con l'obiettivo di poter individuare possibili differenze nella concentrazione di DNAPL lungo la verticale dei punti di monitoraggio prescelti; questo tipo di approccio è stato prescelto in base alle caratteristiche specifiche dei DNAPL che tendono a concentrarsi e a disporsi in zone a bassa permeabilità formando dei *pool* secondari a diverse profondità.

La fase di raccolta dei campioni d'acqua è stata eseguita tramite *bailer* monouso (fig. 2.8) portato a diverse quote all'interno dei piezometri: pur costituendo questo un metodo non appropriato a questo tipo di campionamento, il diametro dei piezometri non si è rivelato adeguato ad ospitare strumenti più sofisticati (sonda *packer* a espansione in grado di isolare i tratti lungo i quali è necessario eseguire il prelievo di campioni).

La preparazione e l'allestimento del campionamento ha rispettato le stesse procedure utilizzate dall'ARPAM: *a)* i piezometri sono stati adeguatamente spurgati con un ricambio di volume pari a tre volte il volume d'acqua presente al loro interno; *b)* sono state utilizzate bottiglie di vetro scure dotate di tappo a svasatura conica da 1 litro per la raccolta dei campioni d'acqua (opportunamente risciacquate con l'acqua proveniente dal punto di

campionamento prima del prelievo definitivo); c) le bottiglie sono state quindi conservate e trasportate presso il laboratorio dell'ARPAM con l'utilizzo di contenitori refrigerati a 4°C.

La seconda fase di campionamento e analisi è stata realizzata a Febbraio 2010: in questo caso sono stati scelti per il prelievo di campioni 20 punti di monitoraggio (fig. 2.7) distribuiti omogeneamente lungo tutta la valle.

Questa seconda campagna di analisi chimiche ha avuto un duplice obiettivo:

1. indagine areale sulla distribuzione dei DNAPL all'interno della falda;
2. raccolta di campioni per analisi isotopiche di tipo *fingerprinting*.



Figura 2.7 – Ubicazione punti di monitoraggio

Per la realizzazione del primo obiettivo, i campioni d'acqua prelevati dai punti di monitoraggio (tramite bailer – fig. 2.8 – o pompa a basso regime di portata) sono stati raccolti in bottiglie di vetro da ½ e 1 litro seguendo il medesimo approccio di preparazione e allestimento del campionamento trattato in precedenza; successivamente le bottiglie raccolte sono state inviate presso il laboratorio dell'ARPAM per l'esecuzione delle analisi (tab. 2.4) sulle concentrazioni dei composti clorurati.

La raccolta dei campioni dedicati alle analisi isotopiche con la metodologia *fingerprinting*, invece, ha previsto una differente metodologia di campionamento: questo tipo di approccio, visto le sue peculiari caratteristiche, viene trattato dettagliatamente nel paragrafo successivo.

**Tabella 2.4 – Metodiche analitiche utilizzate per le analisi sui campioni di acqua di falda**

| Metodiche analitiche                   |                                     |
|--|-------------------------------------|
| <b>Temperatura</b>                     | <b>APAT IRSA – CNR 29/2003 2100</b> |
| <b>pH</b>                              | APAT IRSA – CNR 29/2003 2060        |
| <b>Conducibilità elettrica</b>         | APAT IRSA – CNR 29/2003 2030        |
| <b>Durezza</b>                         | APAT IRSA – CNR 29/2003 2040        |
| <b>Ossigeno disciolto</b>              | APAT IRSA – CNR 29/2003 4120        |
| <b>Nitrati</b>                         | APAT IRSA – CNR 29/2003 4020        |
| <b>Cloruri</b>                         | APAT IRSA – CNR 29/2003 4020        |
| <b>Cianuri</b>                         | APAT IRSA – CNR 29/2003 4070        |
| <b>Metalli pesanti</b>                 | APAT IRSA – CNR 29/2003 3020        |
| <b>Aromatici</b>                       | EPA 8260B                           |
| <b>Aromatici policiclici (IPA)</b>     | EPA 525.2, EPA 8270D                |
| <b>Idrocarburi Alifatici clorurati</b> | EPA 8260B                           |
| <b>Idrocarburi totali</b>              | EPA 3510C, EPA 8015D                |
| <b>Fitofarmaci</b>                     | EPA 525.2, EPA 8270D                |
| <b>PCB</b>                             | EPA 525.2, EPA 1668                 |

**Figura 2.8 – Campionamento con bailer monouso**



### 2.1.7 – Analisi isotopiche

L'acqua di falda, necessaria alle analisi sugli isotopi di Cloro e Carbonio (*fingerprinting*), è stata raccolta in *vials* di vetro (fig. 2.9) da 40 ml (per ogni composto clorurato da analizzare sono necessari due *vials*); prima di porre l'acqua nei recipienti di vetro, prelevata con una pompa a basso flusso o con bailer, è necessario che il campione subisca una fase di pretrattamento con micro filtraggio. Questo accorgimento è necessario per permettere che il campione possa essere adatto alle successive analisi di laboratorio: per questo scopo è stato utilizzato un microfiltro con apertura da 0,45  $\mu$ .

Una volta raccolti, questi campioni sono stati posti in contenitori refrigerati a 4°C, sigillati con teflon e conservati successivamente in piccole celle frigorifero per poi essere adeguatamente trattati.

Figura 2.9 – Vials da (40 ml) (riq. 1,3,4) e bottiglie di campionamento (1 l) (riq. 2)



## CAPITOLO III

### 3.1 – CARATTERIZZAZIONE IDRODINAMICA DELLA FALDA DI SUBALVEO

Le campagne piezometriche, effettuate dall'ARPAM tra il mese di Maggio del 2007 e Gennaio 2008 e quelle condotte dal Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università Sapienza di Roma nel mese di Giugno e di Dicembre del 2009, hanno permesso di ottenere nuove informazioni sull'assetto idrodinamico della falda di subalveo del basso bacino del F.Chienti.

Prima di proporre la ricostruzione piezometrica delle cinque campagne prese in esame, è importante e opportuno procedere con la presentazione dei dati pluviometrici del quadriennio 2006/2009<sup>5</sup> in grado di fornire un'informazione completa e esaustiva sugli apporti meteorici all'interno del bacino.

#### 3.1.1 – Dati pluviometrici

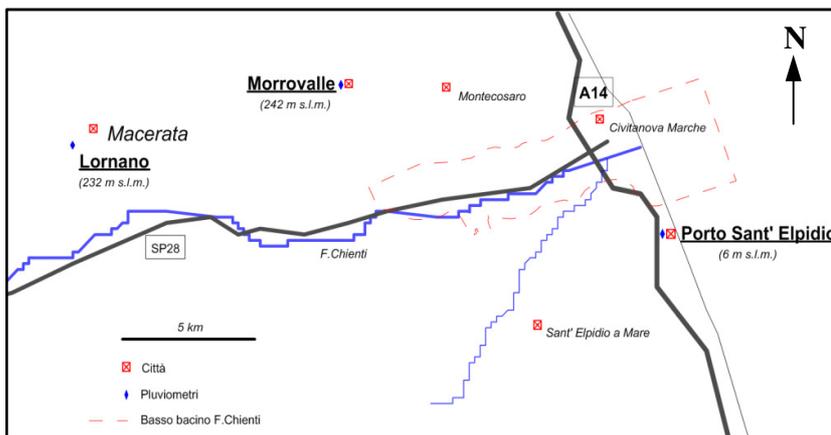


Figura 3.1 – Pluviometri della rete idro-pluviometrica della protezione civile

Le stazioni della rete idro – pluviometrica della regione Marche, situate vicino all'area del basso bacino del F.Chienti e prese in esame per considerare gli apporti esterni provenienti dagli afflussi meteorici, sono in tutto tre: Lornano (232 m

s.l.m.), Morrovalle (246 m s.l.m) e Porto Sant'Elpidio (6 m s.l.m.) (fig. 3.1); queste stazioni,

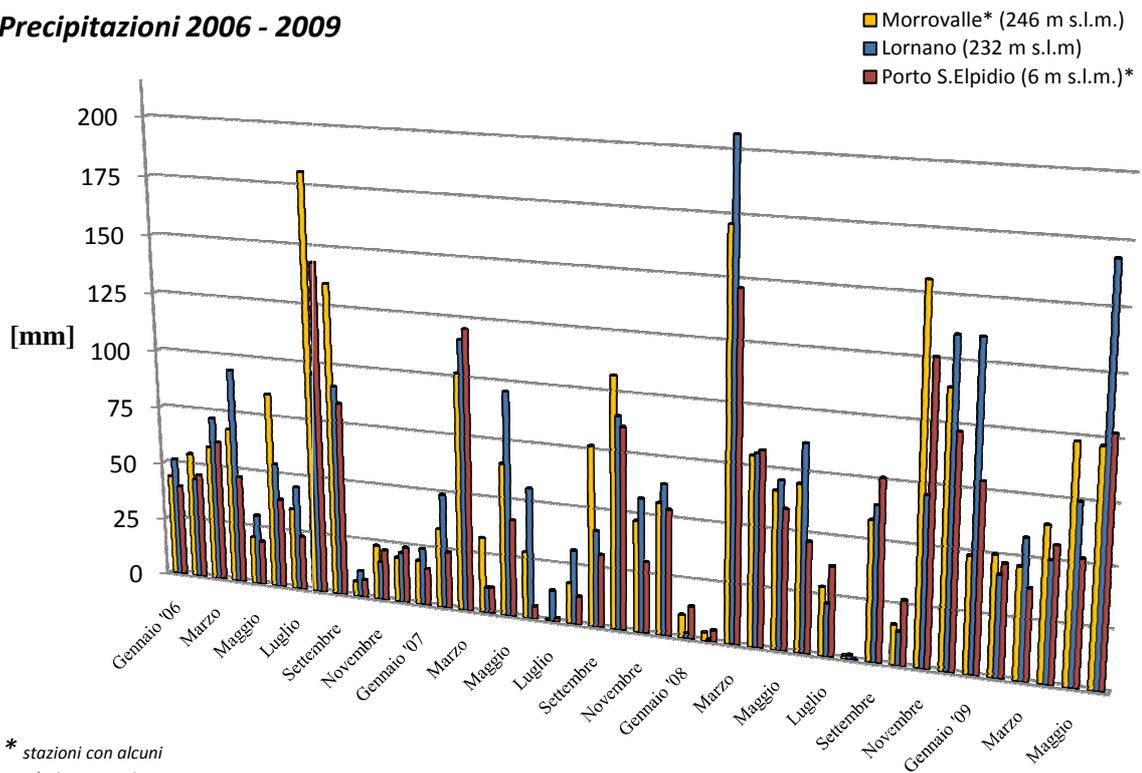
<sup>5</sup> L'annale idrogeologico delle Marche per l'anno 2009 non risulta ancora pubblicato alla data di stesura di questa tesi

grazie alla loro ubicazione, permettono anche di individuare le differenze esistenti nel regime pluviometrico tra la zona costiera, rappresentata dal pluviometro presso Porto Sant'Elpidio, e tra i rilievi circostanti disposti più internamente che, pur non raggiungendo quote elevate (circa 250 m s.l.m.), possono contare su apporti meteorici differenti.

Le campagne di indagini, prese in esame nell'ambito di questa caratterizzazione, partono dal mese di Maggio del 2007; si è ritenuto opportuno prendere in considerazione i dati pluviometrici a partire dall'anno 2006 considerando sia quelli pubblicati negli annali idrologici della Protezione Civile (triennio 2006 – 2008), sia quelli ottenuti tramite il database del Sistema Informativo Regionale Meteo – Idro – Pluviometrico (S.I.R.M.I.P.).

Gennaio 2006 – Dicembre 2008

**Precipitazioni 2006 - 2009**



Nella figura 3.2 vengono riportati i dati pluviometrici del quadriennio '06 – '09 delle stazioni di Lornano, Porto Sant'Elpidio e Morrovalle; si può notare come, nel periodo che va da Ottobre del 2006 fino a Febbraio del 2008, sia stata registrata una forte diminuzione nel regime pluviometrico specialmente nelle stagioni più fredde in cui solitamente, anche grazie

alla diminuzione nel tasso dell'evapotraspirazione, gli apporti meteorici permettono una forte ricarica degli acquiferi.

Nello stessa figura 3.2 si può notare come le precipitazioni, nei due intervalli di tempo Ottobre '06 – Febbraio '07 e Gennaio – Febbraio '08, siano state complessivamente minori, su tutto il territorio, rispetto a quelle dei mesi estivi, raggiungendo al massimo la soglia dei 25 mm / mese; le stesse stazioni pluviometriche di Lornano e Morrovalle, situate più in quota e all'interno della regione marchigiana, hanno registrato in questi due intervalli di tempo precipitazioni minori di quelle sulla costa.

Nella stagione autunnale del 2007 sembra esserci un aumento nella quantità delle precipitazioni, ma nei mesi di Gennaio e Febbraio del 2008 si osserva una brusca diminuzione negli apporti meteorici tanto che, nell'arco di questi due mesi, la cumulata delle piogge non arriva a 25 mm.

A partire dal mese di Marzo del 2008 il regime pluviometrico sembra subire un nuovo cambiamento con un aumento significativo delle precipitazioni su tutto il territorio, con un picco annuale massimo registrato nel mese di Marzo e con consistenti piogge anche durante tutta la stagione autunnale.

### *3.1.2 – La crisi idrica del 2007*

La forte diminuzione nella quantità di precipitazioni, registrata dai pluviometri presi in esame, fa parte di un più ampio trend che, a partire dall'autunno del 2006, ha interessato tutta l'Italia centro – settentrionale: la crisi idrica del 2007 ha creato una situazione di criticità per l'approvvigionamento idropotabile, la produzione agricola e industriale.

In data 4 maggio 2007, con Decreto del Presidente del Consiglio dei Ministri, è stato dichiarato lo stato di emergenza delle regioni dell'Italia centro – settentrionale, a cui è seguita l'Ordinanza del Presidente del Consiglio dei Ministri del 15 giugno 2007 con le disposizioni urgenti di Protezione Civile dirette a fronteggiare un tale stato di emergenza (Annali Idrologici Regione Marche, 2007).

L'analisi di questa profonda crisi idrica ha rilevato che, rispetto alla media climatologica di riferimento relativa al trentennio 1961-1990<sup>6</sup>, si è registrata un'anomalia negativa autunnale nell'anno 2006 di circa il 40 %; l'area meridionale è stata quella nella quale si sono registrati i maggiori deficit, con picchi del 70%.

L'anomalia di precipitazione invernale, ancora negativa, è risultata essere dell'ordine del 50%, con distribuzione più omogenea sulla regione. I dati delle stazioni nivometri che, ubicate nell' area dei Monti Sibillini, hanno evidenziato e confermato una netta diminuzione di altezza del manto nevoso registrato rispetto agli anni precedenti (Annali Idrologici Regione Marche, 2007).

Le precipitazioni nel corso della primavera 2007 sono state invece nell'ordine della media climatologica.

Nell'estate 2007 l'anomalia stimata rispetto al trentennio climatologico è risultata essere negativa e pari circa al 50% (Annali Idrologici Regione Marche, 2007).

Nell'autunno 2007 si sono registrate precipitazioni comparabili con quelle della media climatologica o leggermente superiori (nell'ascolano) dove si è registrato nel mese di ottobre un evento alluvionale significativo.

Nel mese di dicembre 2007 le precipitazioni sono state inferiori rispetto alla media del trentennio '61 – '90 nella porzione centro – settentrionale, mentre si sono rilevate generalmente superiori sui bacini meridionali.

### *3.1.3 – Regime pluviometrico e livello di falda*

Da quanto analizzato nel precedente paragrafo, si può ritenere il 2007 come un anno profondamente critico dal punto di vista pluviometrico: le prime tre campagne piezometriche realizzate dall'ARPAM si inseriscono perciò in un contesto di profondo impoverimento degli apporti meteorici, mentre le due campagne del 2009, eseguite dal Dipartimento di Scienze della Terra della Sapienza, si inseriscono in un quadro di sostanziale miglioramento nelle condizioni del regime pluviometrico.

---

<sup>6</sup> M. Amici e R. Spina, 2002: Campo medio della precipitazione annuale e stagionale sulle Marche per il periodo 1950 - 2000, Regione Marche.

Nella figura 3.3 sono stati inseriti i dati provenienti dalle cinque campagne freaticometriche realizzate: sull'asse delle ascisse sono stati posti i punti di monitoraggio utilizzati nelle cinque fasi di monitoraggio mentre, su quello delle ordinate, il livello di falda rilevato. I pozzi nella fig. 3.3, sono stati ordinati a seconda della loro ubicazione all'interno del basso bacino del F.Chienti: nella parte sinistra del grafico sono sistemati i punti di monitoraggio più a monte mentre, nella parte destra, sono posizionati quelli più a valle<sup>7</sup>.

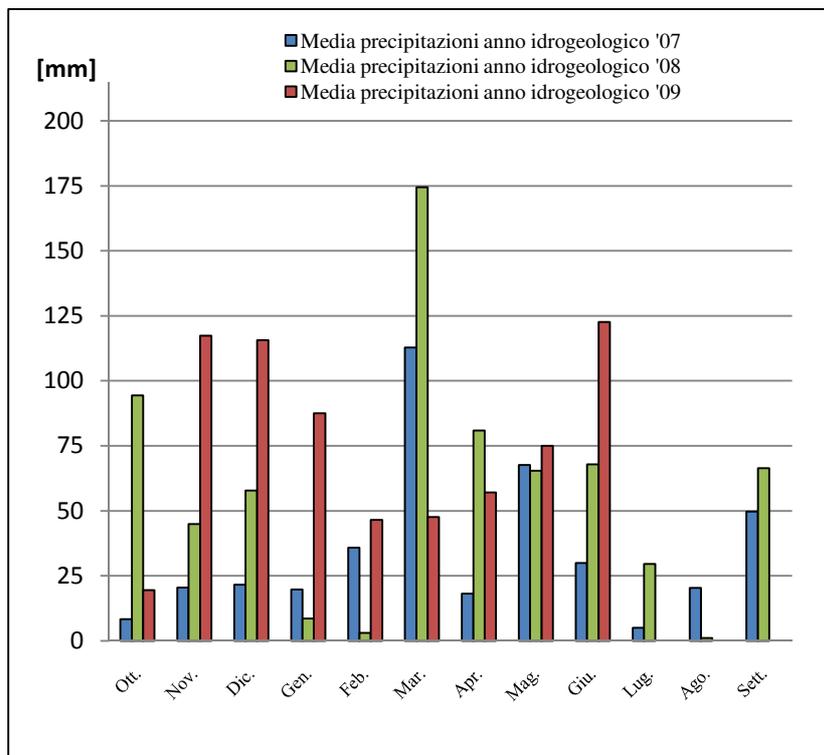
In questo grafico non sono stati inseriti i dati riguardanti i pozzi all'interno della centrale di sollevamento di Civitanova Marche perché riesce difficile discriminare, in un contesto di prelievi di ingente quantità, le variazioni dipendenti dall'assetto naturale dell'acquifero da quelle dovute all'utilizzo della risorsa idrica.

La disposizione dei punti di monitoraggio, presentata nella fig. 3.3, si rivela utile per fornire informazioni sulla variazione del livello di falda in rapporto al periodo in cui sono state eseguite le indagini; le linee utilizzate per congiungere i punti non hanno valenza come

informazione sul gradiente idraulico dell'acquifero di subalveo (anche se a livello generale possiamo notare un sostanziale decremento del livello di falda procedendo da monte a valle) ma sono state utilizzate come ausilio grafico per meglio individuare e raggruppare le informazioni sulla quota raggiunta dalla falda durante una stessa campagna freaticometrica.

Questo approccio alla valutazione idrodinamica permette di osservare,

Figura 3.4 – Confronto precipitazioni medie



nonostante questi punti di monitoraggio siano stati ordinati solo secondo l'asse longitudinale

<sup>7</sup> Tutti i punti di monitoraggio possiedono delle coordinate x e y rilevate dall'ARPAM tramite GPS; questi punti sono stati ordinati secondo l'ordine crescente dell'asse delle x che percorre longitudinalmente il bacino del F.Chienti.

della valle del basso bacino del F.Chienti (punti vicini possono in realtà appartenere a zone trasversalmente distanti), l'evolversi dell'assetto della falda nel corso del triennio 2007 – 2009: le ultime due campagne, realizzate in un periodo di regime pluviometrico relativamente favorevole, presentano quote più elevate (specialmente la campagna di giugno 09) rispetto a quelle realizzate nel 2007.

La differenza di quota media, a distanza di poco più di due anni (Maggio 2007 – Giugno 2009), valutata su tutti i punti all'interno dell'acquifero di subalveo del basso bacino del F.Chienti, risulta essere di 0,26 metri (l'escursione massima rilevata è stata di 1,66 metri nel piezometro 31<sup>8</sup>); le maggiori differenze vengono registrate, come è possibile notare dalla figura 3.3, presso i punti posti più a monte mentre, procedendo verso valle, queste tendono ad essere meno evidenti con escursioni nel livello di falda, in alcuni casi, negative.

Questo tipo di assetto dell'acquifero è compatibile con quanto osservato nel regime pluviometrico: nel 2009 la falda di subalveo ha decisamente potuto contare su apporti meteorici maggiori. Confrontando la media delle precipitazioni (fig. 3.4), registrate nei tre pluviometri considerati, si può notare come nella prima metà degli anni idrologici '07 e '09 (1 Ottobre – 30 Giugno) i contributi siano stati notevolmente differenti: il solo mese di Marzo '07 presenta precipitazioni maggiori rispetto allo stesso mese del 2009 mentre la differenza tra le medie raggiunge in alcuni casi i 100 mm / mese a favore dell'anno idrologico '09.

Dal la figura 3.3 possiamo rilevare come a partire dall'anno idrologico 2008 inizi un aumento nelle precipitazioni medie, ad esclusione del Gennaio e Febbraio 2008, quando le precipitazioni sono inferiori a quelle del 2007. La variazione nella quantità di apporti meteorici si fa risentire in maniera consistente sul livello di falda, infatti dal grafico 2 si può notare come le quote rilevate a gennaio del 2008 siano molto vicine a quelle del Maggio 2007 e, in particolare, si può osservare il consistente recupero della falda a partire dal Settembre 2007 (che è anche il livello più basso raggiunto dalla falda nelle cinque campagne freaticometriche): nell'arco di quattro mesi si registra un'escursione del livello di falda che può raggiungere, in alcuni punti, il metro di differenza.

Un ultimo aspetto da osservare, è la presenza, nella figura 3.3, di picchi “anomali” che hanno un andamento non confrontabile con quello delle fluttuazioni stagionali: questo probabilmente conferma il fatto che la falda di subalveo del basso bacino del F.Chienti possa

---

<sup>8</sup> La massima differenza tra le due campagne è stata trovata nel piezometro Si2 con un valore di 2,65 metri di escursione, tuttavia questo risulta un dato fortemente anomalo nel contesto.

essere definita come un *sistema acquifero* composto da diversi elementi in grado di influenzarne la circolazione idrica.

### **3.2 – SISTEMA ACQUIFERO DEL BASSO BACINO DEL F.CHIENTI**

La raccolta dei dati piezometrici, nel corso delle cinque campagne realizzate (tre da parte dell'ARPAM e due dall' Università di Roma "Sapienza"), ha permesso di creare delle carte piezometriche (Allegato 1) e di poter ricostruire e visualizzare l'andamento della falda in 3D (Allegato 2); l'utilizzo di questi tipi di strumenti ha come scopo quello di poter avere una visione complessiva, a livello areale, a partire da informazioni puntuali quali i rilievi del livello di falda eseguiti sui singoli punti di monitoraggio.

La realizzazione di carte isopiezometriche è un processo importante ed ha come fine ultimo quello di poter riuscire a dedurre i rapporti esistenti all'interno di quello che può essere definito come *sistema acquifero*: quest'ultimo è un insieme fisico costituito da più elementi che interagiscono tra loro e i cui rapporti sono importanti perché in grado di generare differenti configurazioni finali dell'intero sistema.

Per poter compiere una caratterizzazione idrodinamica adeguata della falda di subalveo del basso bacino del F.Chienti è necessario cercare di comprendere il comportamento degli elementi presenti all'interno dell'acquifero.

In base ai dati raccolti, è possibile distinguere quattro elementi che interagiscono tra loro e che costituiscono il *sistema acquifero* del basso bacino del F.Chienti: *falda di subalveo, reticolo idrografico, terrazzi fluviali, prelievi antropici*.

#### *Falda di subalveo*

La falda di subalveo all'interno delle ghiaie eterometriche oloceniche rappresenta ovviamente l'elemento fondamentale dell'intero sistema acquifero: la porzione analizzata, oggetto di studio di questa tesi, costituisce però solo la parte terminale (di circa 10 km di lunghezza) di un acquifero che parte dal margine orientale del complesso carbonatico dei M.ti Sibillini e che prosegue per oltre 50 km fino al mare Adriatico. Dalla figura 3.3 si sono potute apprezzare le fluttuazioni stagionali a scala di bacino che, per il loro andamento

temporale e l'omogeneità spaziale, si possono attribuire per larga parte all'influenza della falda di base.

#### *Reticolo idrografico*

L'influenza sul livello della falda del F.Chienti rappresenta un aspetto difficile da valutare e merita particolare attenzione.

Osservando l'andamento delle curve piezometriche nelle varie campagne, lungo l'alveo del Chienti sembrano esserci zone (fig. 3.5) in cui è plausibile ipotizzare un'interazione tra la falda di subalveo e il corso d'acqua principale.

I punti di monitoraggio non sempre risultano adeguatamente ubicati per permettere una valutazione completa dell'interazione tra il reticolo idrografico e la falda di base: solo le aree vicino all'asta fluviale coperte da un buon numero di informazioni sul livello di falda restituiscono un'ottima definizione della curve piezometriche. Per questo motivo la curvatura delle isopieze non sempre risulta perfettamente centrata sull'alveo fluviale, ma tende a divergere verso le aree in cui è presente un maggior numero di punti monitorati.

Nelle quattro zone evidenziate nella fig. 3.5 (*A, B, C, D*) si può notare come, in quasi tutti le campagne, siano presenti delle evidenti convessità delle isopieze in corrispondenza dell'alveo del Chienti: nelle zone *A, C, D*, le curve piezometriche tendono ad avere una convessità verso valle, mentre nel caso della zona *B* la convessità è diretta verso monte. Nelle prime tre zone indicate si può probabilmente attribuire tale assetto delle isopieze alla presenza di apporti esterni alla falda che provengono dal fiume: questi contributi possono indurre un innalzamento locale nel livello piezometrico.

Un aspetto importante da rilevare nelle cinque piezometrie realizzate, è che l'influenza del fiume Chienti sul livello di falda sembra essere una caratteristica che rimane piuttosto costante durante i vari periodi di tempo.

Nella zona *A* è netta la variazione del gradiente idraulico nei pressi dell'alveo fluviale (rispetto all'assetto piezometrico nelle aree circostanti) e proprio nel tratto evidenziato in rosso nella fig. 3.5 si percepisce un evidente aumento nella distanza tra le isopieze; in tutte le campagne realizzate è evidente tale variazione del carico idraulico nella stessa parte del bacino ad eccezione della campagna del 01/2008.

Figura 3.5 – Identificazione zone con probabile interazione falda subalveo del fiume Chienti

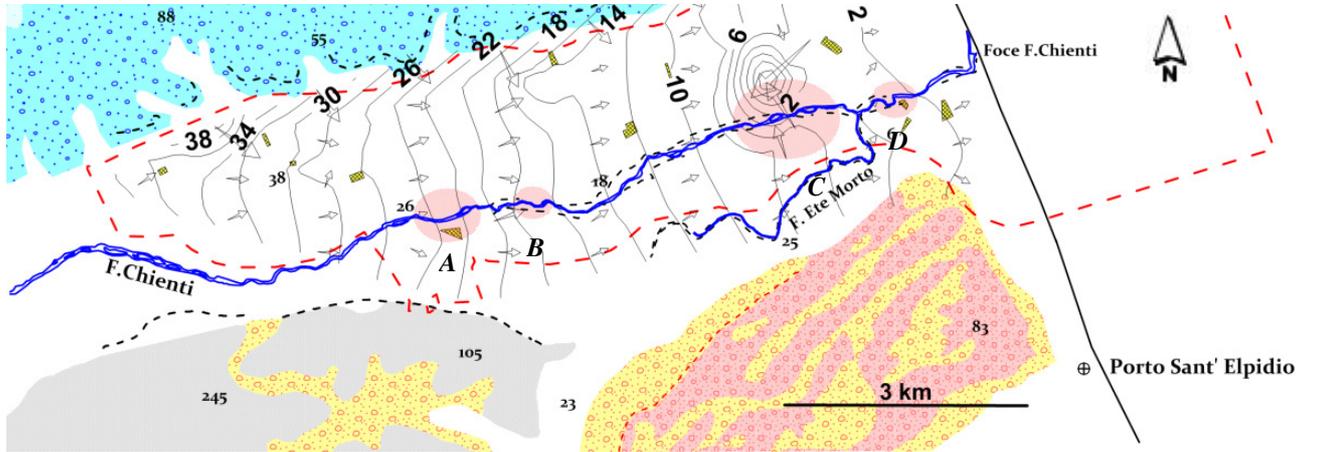


Fig. 3.5 a) Campagna piezometrica 05/2007

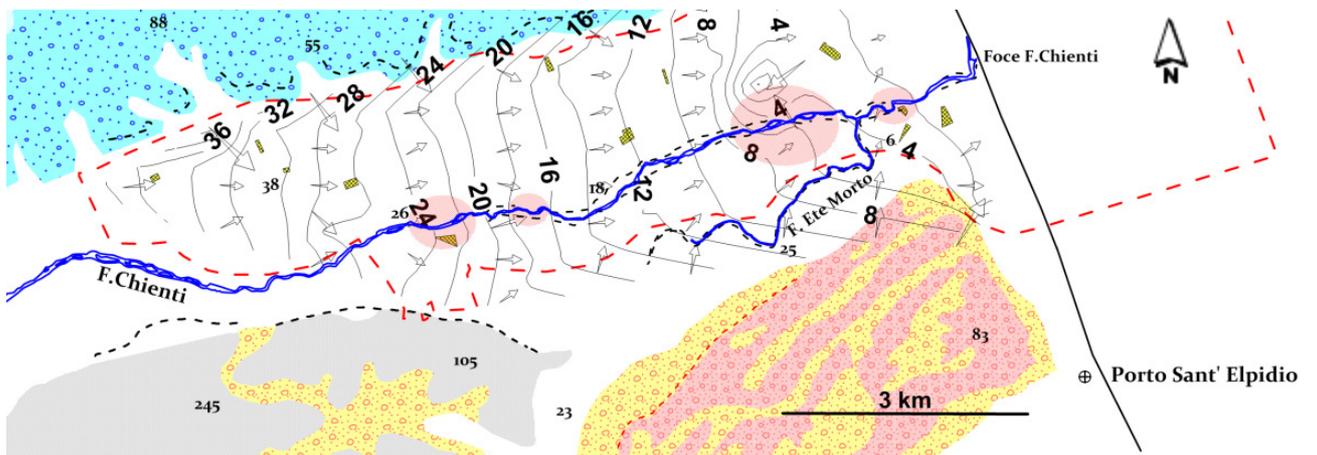


Fig. 3.5 b) Campagna piezometrica 08/2007

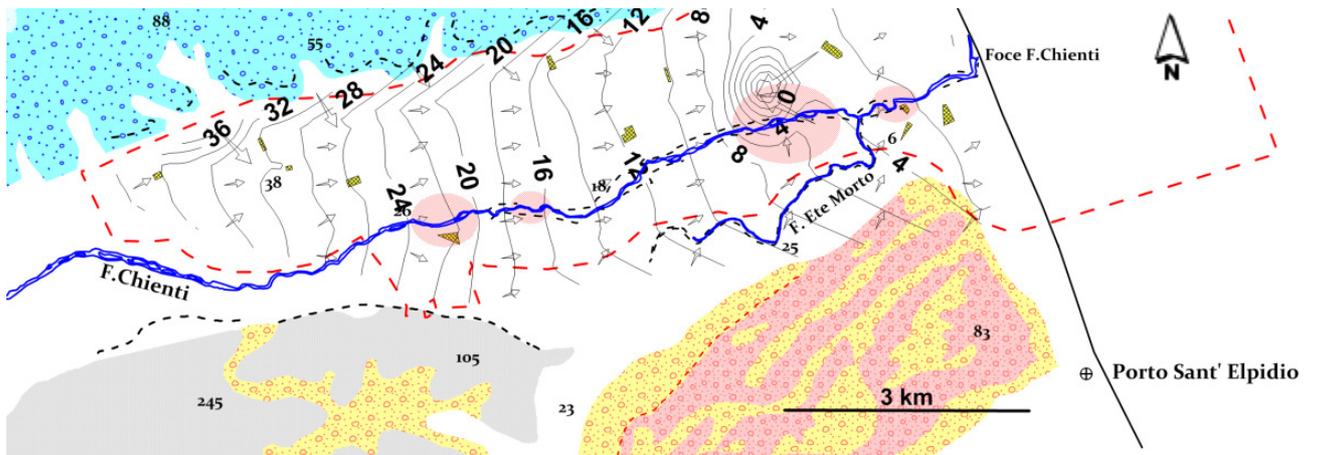


Fig. 3.5 c) Campagna piezometrica 01/2008

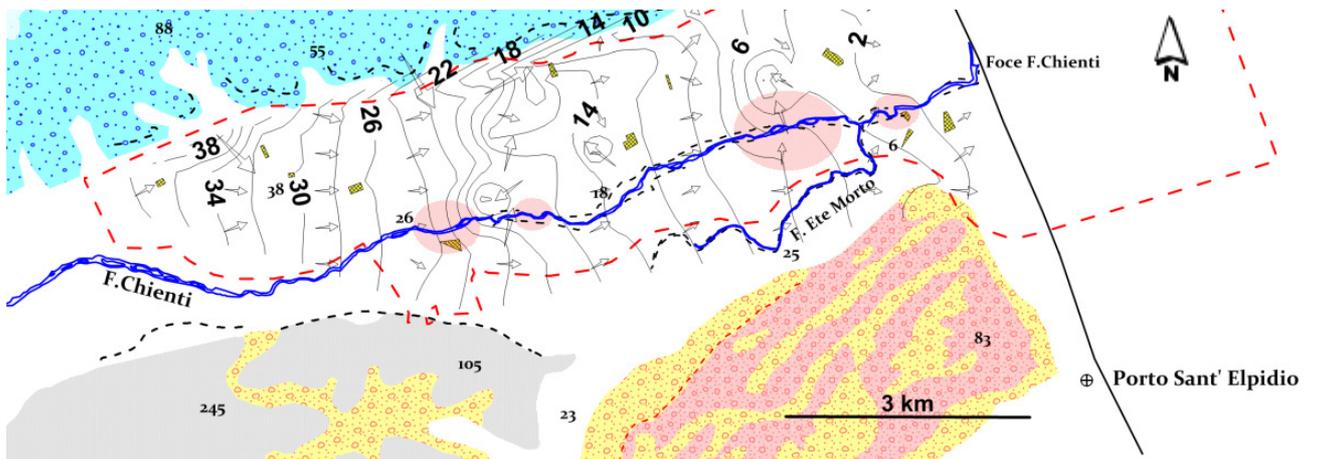


Fig. 3.5 d) Campagna piezometrica 06/2009

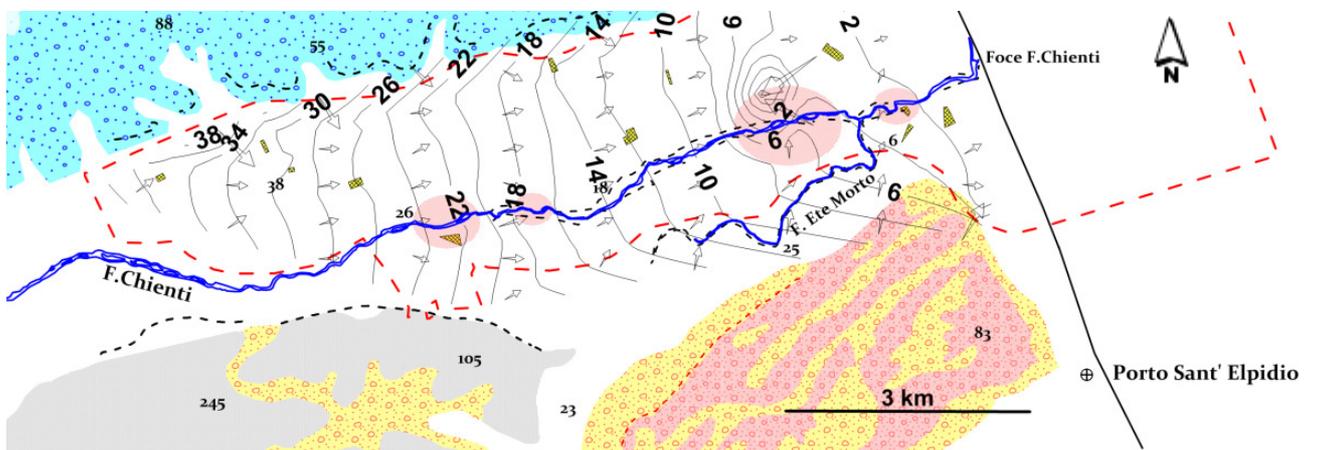


Fig. 3.5 e) Campagna piezometrica 11/2009

La situazione della zona *C* è di più difficile valutazione perché è ubicata in una parte del bacino in cui si nota un ampio cono di emungimento causato dalla presenza di forti prelievi da

parte della centrale di sollevamento di Civitanova Marche. In destra idrografica si può osservare comunque una curvatura delle isopieze che tendono a convergere verso il cono di emungimento; tale situazione potrebbe presupporre il fatto che i contributi d'acqua provenienti dal fiume possano essere captati dalla stessa centrale di sollevamento.

Nella zona *D*, infine, si nota nuovamente una convessità diretta verso valle delle isopieze che si può attribuire, anche in questo caso, ad apporti di acqua del fiume Chienti verso la falda.

Tra le cinque carte piezometriche realizzate, l'ultima è quella che permette di definire meno chiaramente gli aspetti sopracitati: probabilmente questa minor evidenza è dovuto anche al fatto che la campagna del 11/2009 può contare su un numero minore di dati rispetto alle altre quattro (144 punti monitorati rispetto ad una media di circa 200 delle altre campagne); ne consegue che le isopieze hanno minor dettaglio.

Oltre alle tre zone (*A*, *C*, *D*) appena descritte, un'altra caratteristica del sistema acquifero, che si evince dalle carte piezometriche in esame, è che probabilmente esiste una zona (*B*) lungo il F.Chienti, in cui è la falda di subalveo che tende a dare contributi d'acqua in alcuni periodi dell'anno.

Nella zona *B* le isopieze tendono in questo caso ad avere una convessità verso monte e una distanza minore l'una dall'altra; questo aspetto è osservabile nella campagna del 05/2007, in quella dello 01/2008 e del 11/2009. Nella campagna 06/2009 la presenza di un forte prelievo nella zona prospiciente il tratto in esame non permette una lettura adeguata della situazione nel tratto indiziato.

A favore della plausibilità della presenza di uno scambio falda - fiume giocano alcuni elementi: *a*) nella zona *B* si osserva che, nelle tre campagne sopracitate, il livello piezometrico è compreso tra i 18 e i 20 m s.l.m.; *b*) dalla C.T.R. si nota come, nel tratto fluviale in cui avviene la depressione del livello di falda, inizi una zona in cui l'asta fluviale sembra approfondirsi progressivamente a causa della presenza di un orlo di scarpata: in particolare dal dettaglio della C.T.R. (fig. 3.6) si evince come la riva in destra idrografica, prima della rottura

Figura 3.6 – Dettaglio zona B C.T.R.

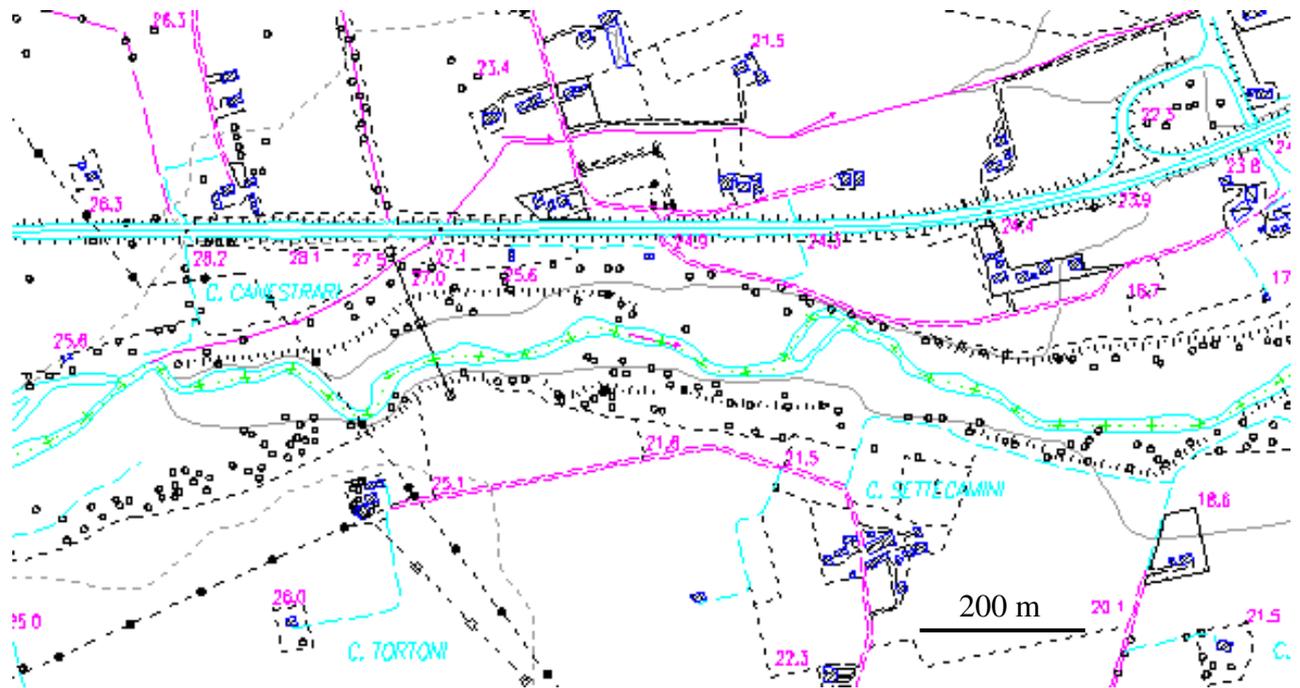
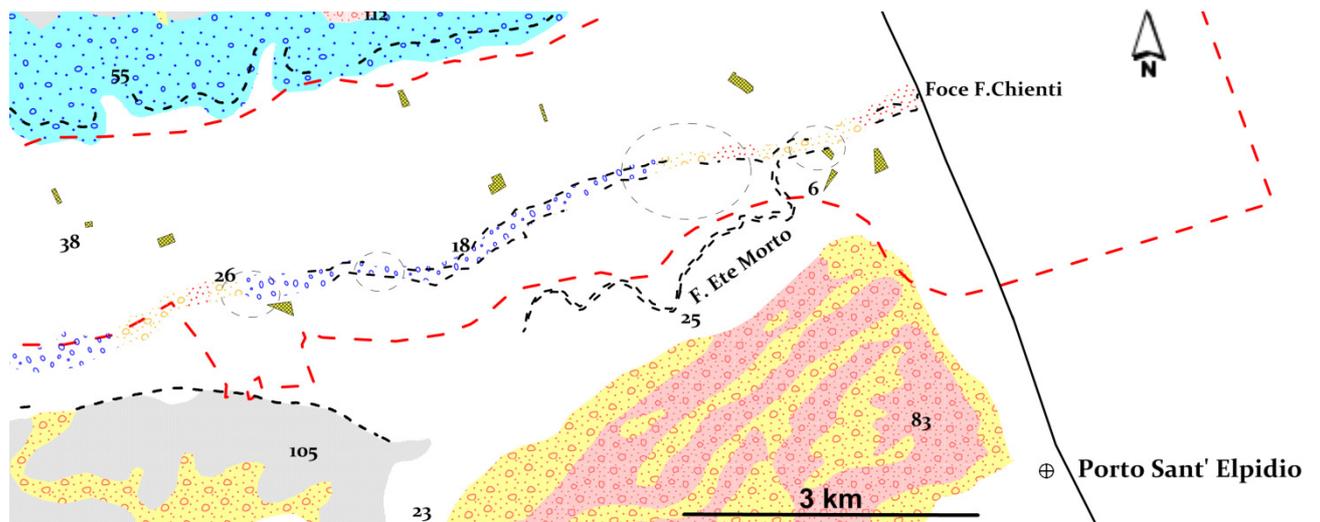


Figura 3.7 – Litotipi presenti lungo l'alveo del F.Chienti (le aree tratteggiate corrispondono a le zone in cui sono state ipotizzate interazioni falda subalveo- F.Chienti)



di pendio, si attesti ad una quota di circa 21 m s.l.m. per cui è plausibile che la quota dell'alveo fluviale sia compatibile con la quota del livello di falda.

Nella valutazione dei possibili scambi tra la falda di subalveo e il F.Chienti è importante considerare un ulteriore elemento: la litologia presente lungo l'alveo fluviale. I dati relativi a questo ultimo aspetto<sup>9</sup> sono utili per trarre alcune conferme su quanto precedentemente ipotizzato; dalla fig. 3.7 si può notare come, ad esclusione di alcune porzioni dell'alveo, la litologia presente lungo l'asta fluviale abbia una buona permeabilità: le ghiaie infatti costituiscono i depositi maggiormente presenti.

Da queste ulteriori informazioni si può apprezzare come le aree segnalate nelle carte piezometriche, come zone in cui è stata ipotizzata un'interazione falda – fiume, coincidano a zone in cui l'alveo del F.Chienti presenta litotipi permeabili. Nella parte mediana del F.Chienti, ad esclusione del primo tratto, nonostante la presenza di depositi ghiaiosi, non sono state apprezzate particolari curvature delle isopieze che possano far supporre a scambi tra i due elementi del sistema acquifero.

In questo tratto mediano i punti di monitoraggio a disposizione sono minori per cui interazioni di piccola entità potrebbero risultare in questo caso più difficili da rilevare; una seconda ipotesi, che può giustificare tale assetto del sistema acquifero, è la presenza, all'interno dei depositi ghiaiosi, di un livello a bassa permeabilità che localmente può separare la falda in due diversi livelli acquiferi, rendendo di fatto scarsa l'interazione tra la falda più profonda e il F.Chienti.

### *Terrazzi fluviali*

Un terzo elemento del sistema acquifero del basso bacino del F.Chienti importante da valutare, è il ruolo svolto dai terrazzi fluviali che bordano la valle su ambo i lati. Come già presentato nella parte introduttiva, i terrazzi fluviali possono essere sede di acquiferi minori in grado di fornire apporti esterni all'acquifero di subalveo principale.

Nel caso in esame, la disposizione dei punti di monitoraggio non permette di rilevare pienamente il ruolo svolto dai terrazzi posti ai bordi della valle della bassa valle del F.Chienti poiché i dati si concentrano maggiormente nella fascia centrale. A dispetto della scarsità di informazioni lungo il limite dell'area di indagine, nella parte nord - occidentale della zona di indagine si abbia un'ottima quantità di dati per cui si può riuscire a rilevare chiaramente un

---

<sup>9</sup> Dati presenti in una tesi del 2005 dal titolo: "Idrogeologia e problematiche di inquinamento nella bassa valle del Chienti: sviluppo di un geodatabase GIS finalizzato alla gestione di dati idrologici" (Valle et alii, 2005)

forte aumento del livello di falda associato ad un forte aumento del gradiente idraulico (fig. 3.8); questo assetto dell'acquifero di subalveo in questa area è attribuibile alla presenza di contributi d'acqua da parte del terrazzo fluviale di III° ordine adiacente a questa porzione della bassa valle del F.Chienti.

La presenza di apporti esterni da parte dei terrazzi del III°ordine nel settore nord – occidentale è una situazione rilevata costantemente in tutte le campagne eseguite, tanto da poter ipotizzare che l'acquifero presente nel terrazzo fluviale, che borda settentrionalmente la valle del F.Chienti, abbia una rilevante influenza sul livello piezometrico in questa zona.

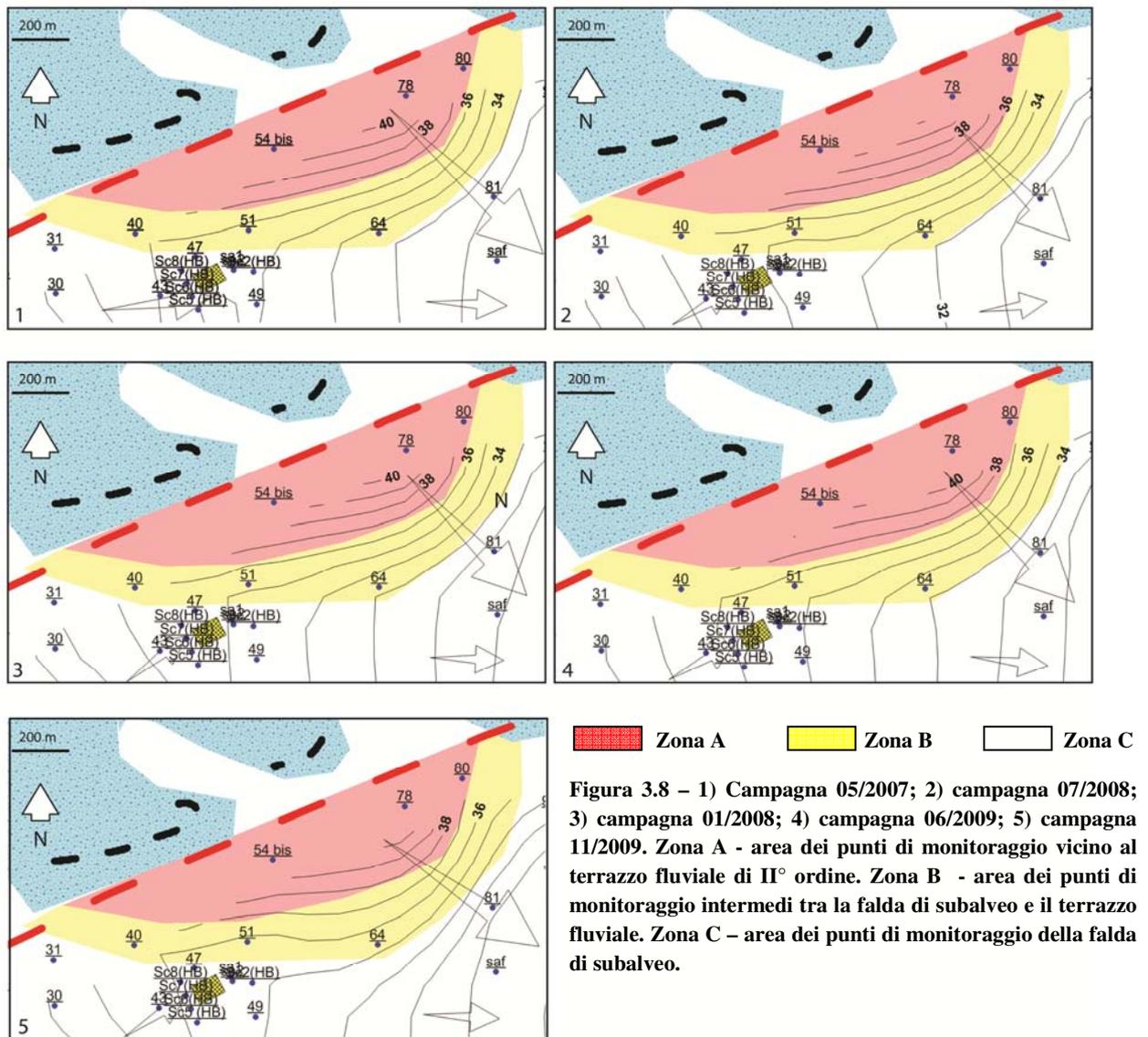


Figura 3.8 – 1) Campagna 05/2007; 2) campagna 07/2008; 3) campagna 01/2008; 4) campagna 06/2009; 5) campagna 11/2009. Zona A - area dei punti di monitoraggio vicino al terrazzo fluviale di II° ordine. Zona B - area dei punti di monitoraggio intermedi tra la falda di subalveo e il terrazzo fluviale. Zona C – area dei punti di monitoraggio della falda di subalveo.

Nella figura 3.9, per poter valutare le possibili differenze tra l'acquifero del sistema del terrazzo fluviale e l'acquifero della falda di subalveo, sono stati confrontati i dati del livello di falda dei punti di monitoraggio appartenenti alla tre zone indicate in fig. 3.8.

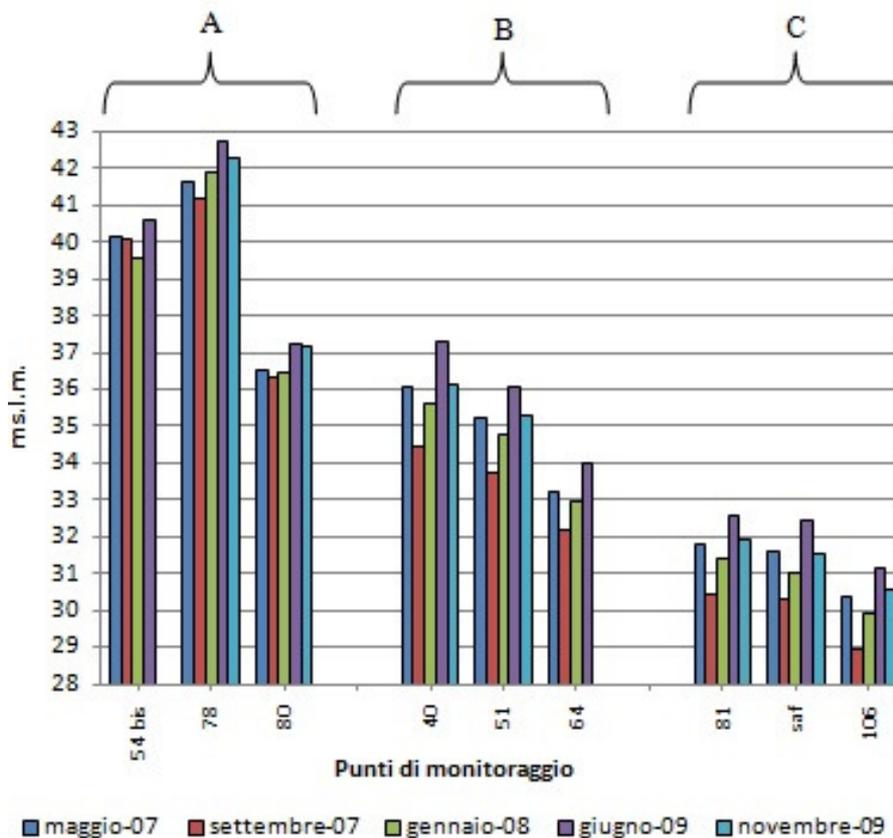


Figura 3.9 – Punti di monitoraggio Zona A, B, C.

Dal confronto dei punti di monitoraggio appartenenti alle tre zone, si rileva una certa differenza nel comportamento dei due elementi che compongono il sistema acquifero della bassa valle del F.Chienti. Il livello di falda dei punti di monitoraggio della zona A ha una stagionalità meno evidente rispetto alle altre due zone, presenta infatti un'escursione massima di falda registrata, tra le varie campagne, di qualche decimetro. Questo aspetto dell'acquifero del terrazzo di III° ordine, che sembra delinearci nella tabella 5, potrebbe effettivamente essere frutto di una reale configurazione ma, visto che le registrazioni del livello di falda non sono state continue nell'arco dell'anno, la valutazione della stagionalità potrebbe essere

inficiata dal periodo in cui sono state effettuate le misurazioni: i due elementi del sistema acquifero potrebbero perciò avere semplicemente differenti periodi di ricarica.

I punti di monitoraggio della zona A, più vicino al terrazzo di III° ordine, hanno costantemente un livello di falda maggiore rispetto a quelli della zona C, che rispecchiano il livello piezometrico della falda di subalveo, mentre la zona B rappresenta un'area intermedia tra le due zone.

La presenza di apporti scarsamente dipendenti dalla stagionalità, pur rimanendo qualche dubbio sulla loro variazione nell'arco dell'anno, ci permette di fare un'ulteriore considerazione: il terrazzo del III° ordine, in sinistra idrografica rispetto al F.Chienti, ospita un acquifero che probabilmente può contare su una buona risorsa idrica (gode di precipitazioni più abbondanti trovandosi a quote più elevate rispetto al fondovalle) e su un'area di ricarica di una certa estensione (i terrazzi fluviali sono presenti in sinistra idrografica dalla foce fino a diversi km nell'entroterra).

#### *Prelievi antropici*

L'acquifero di subalveo del F.Chienti, come già presentato in precedenza, costituisce una risorsa idrica rilevante per il sostentamento della popolazione presente in quest'area ed è largamente sfruttato. Localmente i prelievi antropici possono cambiare l'assetto della falda di subalveo, creando depressioni nel livello piezometrico e un cambio nelle direzioni di flusso.

Dalle carte piezometriche si può notare il grande cono di emungimento presente nel settore orientale della bassa valle del Chienti causato dai prelievi della centrale di sollevamento di Civitanova Marche; quest'ultima può contare su un campo pozzi costituito da 24 unità (non tutti i pozzi sono attualmente attivi) in grado di prelevare ciascuno un massimo di 10 l/s.

Nelle cinque campagne piezometriche realizzate si può notare come esistano altri punti di prelievo di acqua di falda abbastanza consistenti (visibili specialmente nella campagna del 06/2009); l'acquifero di subalveo è oggetto di prelievi anche per usi agricoli e industriali, per cui sono attribuibili a questi scopi la presenza di ampi coni di emungimento, particolarmente evidenti all'inizio del periodo estivo.

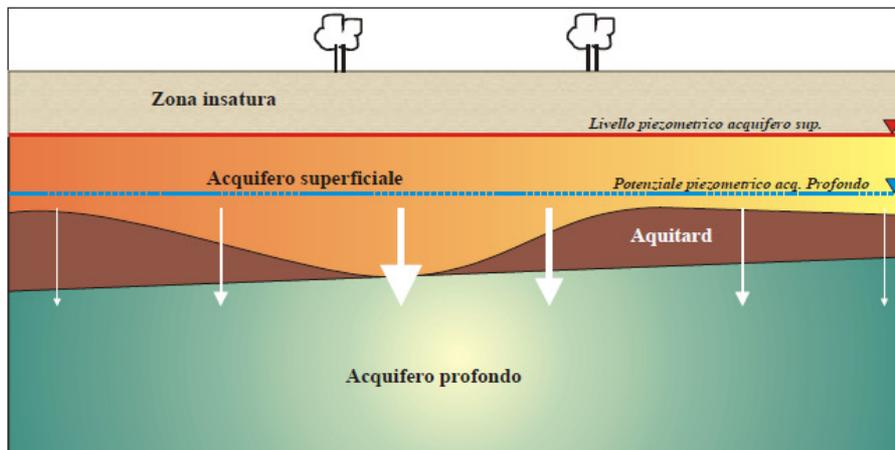
### 3.3 – RISULTATI SONDA FLOW-METER

La falda di subalveo del basso bacino del F.Chienti presenta numerose eterogeneità e, all'interno delle ghiaie che costituiscono lo spessore acquifero principale, possono essere presenti livelli a bassa permeabilità costituiti da orizzonti limoso – sabbiosi e limoso - argillosi. Questi livelli a bassa conducibilità idraulica sono in grado di dare origine localmente ad un acquifero multifalda (fig. 3.10); questo assetto dell'acquifero presenta problematiche peculiari in cui il rapporto tra il sistema superficiale e quello più profondo (acquifero confinato) rappresenta un elemento di importante valutazione.

La problematica più importante in un contesto di acquifero multilivello è comprendere il ruolo svolto dagli orizzonti caratterizzati da una litologia più fine, ovvero se questi sono in grado di garantire un confinamento efficiente tra i due (o più) livelli di falda (*aquiclude*) o in realtà non permettono un isolamento tra il sistema più superficiale e quello più profondo (*aquitard*). Nel secondo caso infatti, è possibile che vi sia un interscambio fra le acque dell'acquifero superficiale e quello sottostante la cui entità, a parità di altre condizioni (permeabilità e spessore dell'aquitard), è funzione del dislivello piezometrico esistente tra i due settori di acquifero.

La presenza di una differenza piezometrica è in grado di originare perciò una componente verticale di flusso diretta dal settore acquifero con livello piezometrico maggiore verso quello con livello minore.

Figura 3.10 – Modello concettuale generale di un acquifero multifalda (da Bozzano et alii 2007)



L'ubicazione degli otto piezometri, lungo i quali sono stati eseguiti i log della componente verticale di flusso, sono indicati in fig. 3.11; i dati recepiti dalla sonda flowmeter sono stati comparati alle stratigrafie, ottenute durante la fase di allestimento dei piezometri, in modo da ottenere una correlazione tra i dati stratigrafici e le informazioni provenienti dai log verticali (fig. 3.12 - 3.19).

Non sempre le informazioni estraibili da questo tipo di approccio sono univoche a causa dei seguenti aspetti: *a)* le stratigrafie dei sondaggi, a causa dell'utilizzo di fluidi durante la loro esecuzione, tendono a non avere un buon dettaglio degli orizzonti con litologia a granulometria più fine per cui, in alcuni casi, è possibile non avere dati completi (giacitura e spessore) sui livelli con ruolo di *aquitard*; *b)* la presenza di prelievi antropici (pozzi adibiti ad uso agricolo o civile) nelle zone circostanti il punto in cui è stato effettuato il log verticale, può creare localmente delle direzioni preferenziali di flusso che possono influire sulla registrazione della componente verticale; *c)* il non perfetto allestimento del piezometro (tubo fenestrato, pre - filtro) può influenzare l'esito della prova al flowmeter, andando a modificare l'assetto geostratigrafico originario del sito in esame.

Figura 3.11 – Ubicazione piezometri in cui è stato realizzato un log verticale della componente verticale di flusso tramite sonda flowmeter

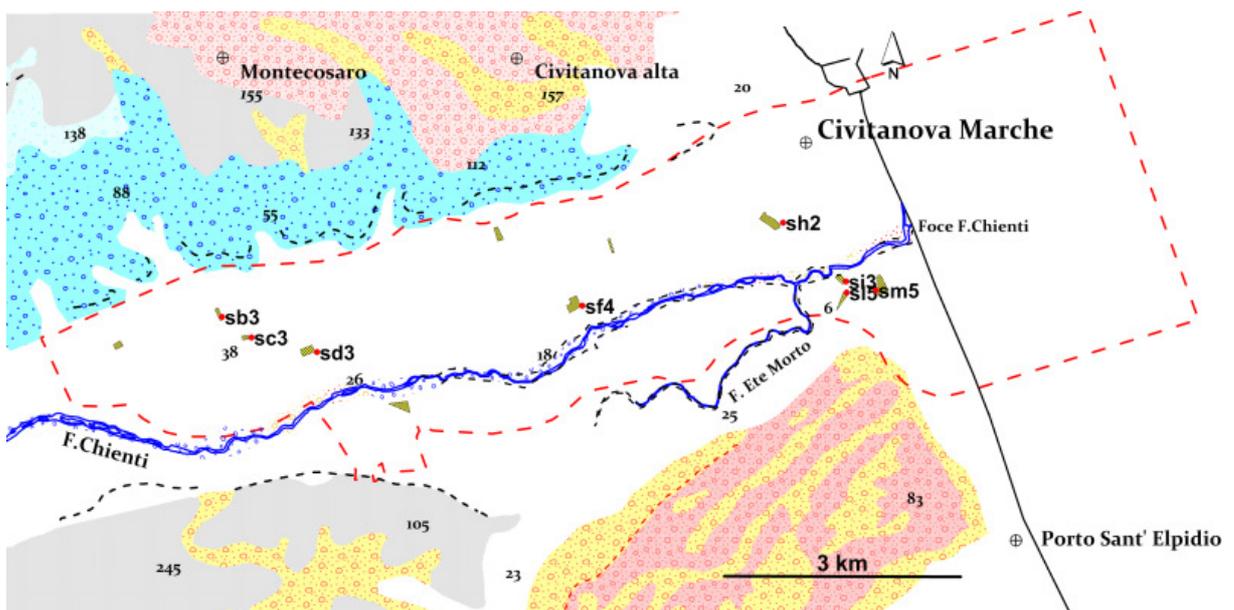
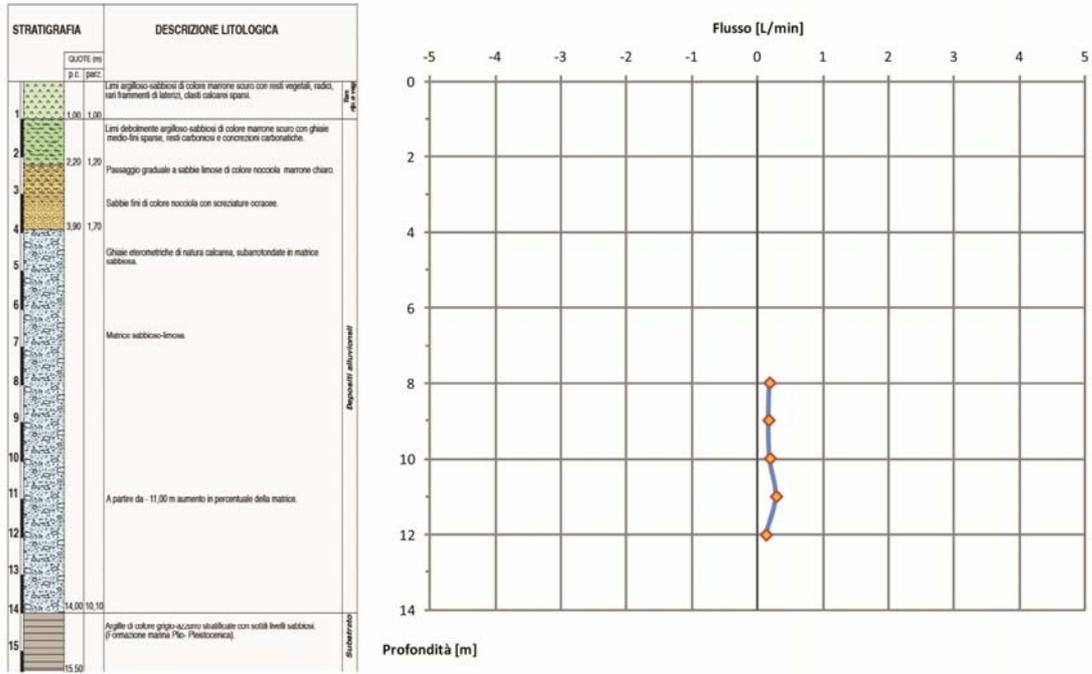
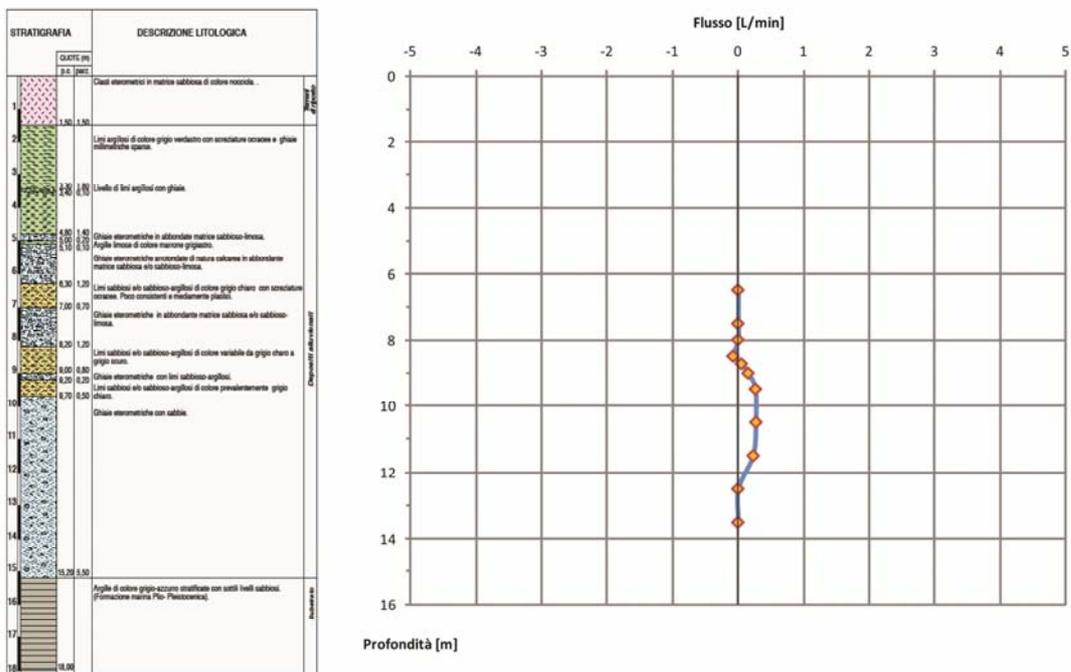


Figura 3.12 (in alto) e Figura 3.13 (in basso) – Log componente verticale di flusso piezometri sb3 e sc3

sb3



sc3









Il log verticale realizzato nel piezometro sb3 (fig. 3.12) rappresenta il caso di un acquifero monostrato. In questa prima situazione in esame è importante notare innanzitutto la presenza di un segnale positivo continuo, rilevato per tutto lo spessore della falda indagata<sup>10</sup>, che sta a significare l'esistenza di un flusso diretto verso l'alto; a quota 11 metri dal piano campagna è stato registrato un picco nella componente verticale del flusso ricollegabile, in base alla stratigrafia, ad una variazione della quantità di matrice all'interno dell'orizzonte acquifero costituito da ghiaie eterometriche.

La diagrafia presso il piezometro sc3 (fig. 3.13) presenta una situazione più complessa rispetto a quella precedente; in questo caso siamo in presenza di una situazione in cui gli orizzonti a bassa permeabilità limoso – sabbiosi separano l'acquifero in diversi livelli. Da quota 11,5 metri dal piano campagna, la sonda flowmeter segnala un flusso verticale, diretto verso l'alto, che presenta un picco massimo tra i 9,5 e i 10,5 metri dal p.c.; il segnale positivo tende ad affievolirsi fino a quota 8,7 metri dal p.c. e a 8,5 metri viene segnalata la presenza di un flusso diretto verso il basso. A partire da quota 8 metri dal p.c. non viene più segnalata la presenza di una componente verticale del flusso.

Il log verticale restituito dalla sonda flowmeter presso il piezometro sd3 (fig. 3.14) è uno dei più complessi perché presenta, lungo la verticale, delle inversioni nel verso della componente verticale di flusso. Nella parte più profonda del piezometro è stata rilevata la presenza di un segnale negativo abbastanza costante (anche in questo caso alla profondità in cui viene individuata una variazione nella quantità di matrice si registra un picco massimo) che non sembra tendere a diminuire e a chiudersi a fondo foro; salendo verso quota 17 metri dal p.c. viene segnalata dalla sonda flowmeter un'inversione del verso della componente verticale del flusso che perdura, nonostante la presenza di alcune oscillazioni, fino a 11 metri dal p.c.. Nella parte sommitale del piezometro non si registra la presenza di un flusso verticale ad esclusione di un picco negativo (flusso verso il basso) a quota 10 metri dal p.c..

La diagrafia del piezometro sf4 (fig. 3.15) presenta un segnale negativo a partire dai 12 metri dal p.c. fino a quota 5 metri dal p.c. e i segnali più estremi sono registrati in corrispondenza dei cambi di litologia. A fondo foro, tra i 14 metri e i 16 metri dal p.c., viene segnalata la presenza di un flusso verso l'alto anche in questo caso in corrispondenza di una variazione nella matrice delle ghiaie del settore acquifero principale.

---

<sup>10</sup> Le indagini con la sonda flowmeter sono state eseguite a partire da un metro di distanza dal fondo foro fino ad un metro al di sotto del livello di falda.

Nel piezometro sh2 (fig. 3.16) il segnale registrato dalla sonda flowmeter è negativo per tutta la profondità del settore acquifero indagato; anche in questo caso la componente verticale del flusso presenta fluttuazioni lungo la verticale in corrispondenza di settori a granulometria più o meno fine. Il picco massimo del flusso viene registrato presso la quota di 21,5 metri dal p.c. e in questo caso vista l'ubicazione del piezometro (vicino alla centrale di sollevamento di Civitanova Marche) si può presumere un intervento esterno che in parte giustifichi il forte segnale negativo registrato.

La situazione rilevata nel piezometro si3 (fig. 3.17) è, per certi versi, molto simile a quella del piezometro sh2, anche se in questo secondo caso l'assetto dell'acquifero è probabilmente più definito; il picco massimo di segnale negativo viene segnalato a quota 16,0 metri dal p.c. ma a quota 12 metri e 19 metri dal p.c. vengono rilevati altri due forti segnali negativi con valori pari circa a quelli registrati nel picco massimo. Nella parte sommitale del piezometro, tra i 3 metri e gli 11 metri dal p.c., si registra la presenza di un debole segnale negativo.

Nel piezometro sl5 (fig. 3.18) purtroppo l'assetto stratigrafico non è completo e le informazioni sulle litologie incontrate si fermano a 20 metri dal p.c.; il segnale della sonda flowmeter, fino ai 13 metri dal p.c., presenta una registrazione della componente verticale del flusso piuttosto altalenante con un segnale negativo (flusso verso il basso) tra i 3 metri e i 5 metri dal p.c., un segnale positivo (flusso verso l'alto) tra i 6 metri e i 12 metri dal p.c. e nuovamente un segnale negativo a quota 13 metri dal p.c.. Tra i 14 metri e i 23 metri non viene rilevata dalla sonda nessuna componente verticale del flusso, mentre a quota 24 metri dal p.c. e tra i 26 metri e i 28 metri è segnalata la presenza di un forte flusso diretto verso il basso.

La diagrafia realizzata presso il piezometro sm5 (fig. 3.19) segnala la presenza di un segnale positivo (flusso verso l'alto) tra i 3 metri e i 5 metri (dove è segnalato il picco massimo); nell'intervallo tra i 6 metri e i 15 metri non viene registrata dalla sonda alcuna componente verticale del flusso mentre, nell'intervallo tra i 16 metri e i 17 metri e nell'intervallo tra i 20 metri e i 21 metri, viene nuovamente registrato un segnale positivo.

## CAPITOLO IV

### 4.1 – ORIGINE DELL'INQUINAMENTO NELLA FALDA DI SUBALVEO DEL F.CHIENTI

La prima volta in cui venne evidenziata la presenza di inquinamento da composti clorurati nella falda di subalveo del F.Chienti, risale al mese di Maggio del 1991 dopo i risultati delle analisi effettuate dal S.M.S.P., area Chimica della USL n°15 di Macerata a seguito dell'attuazione del D.P.R. 236/88<sup>11</sup> relativo i requisiti di qualità delle acque destinate al consumo umano. Le analisi, effettuate sui campioni d'acqua della falda di subalveo, segnarono che il principale agente d'inquinamento era il 1,1,1 – tricloroetano.

Il D.P.R. 236/88 stabiliva che, per i composti organo clorurati, la sommatoria massima ammissibile della concentrazione dei composti organo - alogenati era di 30 µg/l (oggi è stato sostituito dal D.lgs. 31/2001 – Attuazione della direttiva 98/83/CEE relativa sempre ai requisiti di qualità delle acque destinate al consumo umano).

L'approfondimento analitico delle indagini evidenziarono come il 1,1,1 – tricloroetano fosse il composto organo clorurato maggiormente presente sia nei pozzi delle centrali di sollevamento di Montecosaro e Civitanova Marche, con concentrazioni superiori, anche di molto, ai limiti di legge<sup>12</sup>, e anche nei pozzi ubicati all'interno della vallata del F.Chienti utilizzati per l'irrigazione, per uso industriale e per scopo idropotabile, nelle zone non servite dagli acquedotti comunali. Per far fronte all'emergenza idrica, scatenata dalla presenza in falda di un composto cancerogeno, i comuni utilizzarono nell'immediato delle autobotti per rifornire la popolazione di acqua e successivamente installarono degli impianti di depurazione.

La presenza di un vasto inquinamento di natura chimica, ad opera di un composto organo clorurato con effetti cancerogeni, fece iniziare le operazioni di indagine del fenomeno sia da parte della USL che da parte della Procura della Repubblica di Macerata. Gli studi

---

<sup>11</sup> Decreto attuativo della direttiva 80/778/CEE concernente la qualità delle acque destinate al consumo umano.

<sup>12</sup> Negli anni '90 ancora non erano stati posti limiti differenti per i vari composti organo – alogenati perché ancora non esistevano studi tossicologici appropriati e specifici per il singolo composto.

condotti sulla zona della bassa valle del F.Chienti accertarono che il territorio inquinato aveva un'estensione di 13 km<sup>2</sup>, partiva dal comune di Morrovalle fino alla costa ed era situato principalmente in sinistra idrografica del F.Chienti.

Le indagini della Procura della Repubblica di Macerata portarono ad attribuire la responsabilità dell'esteso inquinamento della falda di subalveo alle numerose aziende operanti nel settore calzaturiero che producevano fondi in poliuretano e che utilizzavano, nella fase di pulitura dei suddetti fondi, anche l'*1,1,1 – tricloroetano*.

Dal risultato delle indagini e dall'esito dei procedimenti penali a carico dei responsabili emerse che questo composto, dopo esser stato utilizzato come solvente per il lavaggio dei fondi per le calzature, veniva smaltito abusivamente come rifiuto nel suolo e nel sottosuolo o direttamente in falda.

Dopo la prima fase di valutazione dell'inquinamento, a partire dal mese di settembre del 1997 venne stipulato prima un accordo tra l'Amministrazione Provinciale di Macerata e l'Area Chimica del Servizio Multizonale dell'Azienda USL n°9 di Macerata e successivamente lo studio dell'inquinamento della falda di subalveo è proseguito tramite una convenzione tra l'Amministrazione Provinciale di Macerata e l'ARPAM. La convenzione prevedeva un monitoraggio mensile di 72 pozzi compresi quelli delle centrali di sollevamento dei comuni di Montecosaro e Civitanova Marche, mentre non venivano presi in esame quelli della centrale di sollevamento del comune di Morrovalle, in quanto ubicati a monte rispetto alla zona interessata dalla contaminazione.

Durante le nuove analisi, eseguite sui campioni d'acqua della falda di subalveo, è emersa la presenza di un nuovo tipo di composto inquinante: il *tetracloroetilene*, identificato, a questo punto delle indagini, come il contaminante che contribuiva in maniera preponderante all'inquinamento di natura chimica dell'acquifero.

Per comprendere il nuovo contesto della contaminazione è necessario fare un passo indietro e spiegare l'evoluzione della regolamentazione, in maniera legislativa – ambientale, dei solventi clorurati.

Il 16 Settembre del 1987 viene firmato il protocollo di Montreal (che entrerà in vigore dal 1° Gennaio 1989), che è un trattato internazionale in cui si stabiliscono i termini di scadenza entro cui le Parti firmatarie (ad oggi i Paesi che hanno firmato e ratificato il Protocollo di Montreal sono 186) si impegnano a contenere i livelli di produzione e consumo delle sostanze dannose (Clorofluorocarburi, tetracloruro di carbonio, 1,1,1 tricloroetano,

Halons, idrofluorocarburi, Bromuro di Metile), ne disciplina gli scambi commerciali, la comunicazione dei dati di monitoraggio, l'attività di ricerca, lo scambio di informazioni e l'assistenza tecnica (Peru, 2003).

A partire dagli anni '90 viene perciò limitato l'utilizzo del tricloroetano e ciò ha comportato la sua sostituzione con il *tetracloroetilene*, composto chimico che industrialmente ha lo stesso utilizzo (è un ottimo sgrassante) ma chimicamente ha un comportamento differente; il primo composto è più volatile (ha una tensione di vapore di 13,3 kPa a 20°C) e ha una residenza media nell'atmosfera di sei anni, mentre il secondo è meno volatile (ha una tensione di vapore di 1,9 kPa a 20°C) e ha un tempo di residenza nell'atmosfera di circa 6 mesi. Se da un lato il *tetracloroetilene* si rivela meno dannoso per l'ozono, ha però un limite di accettabilità in concentrazione negli ambienti di lavoro che è circa dieci volte inferiore rispetto all'*1,1,1 tricloroetano* e necessita, per essere utilizzato in ambito industriale, di macchine ermetiche.

Nonostante l'avvento del cambiamento nella regolamentazione e utilizzo dei solventi per la pulizia dei fondi di scarpe, a dieci anni dalla messa al bando del tricloroetano, continuava ad essere presente in falda.

In seguito alle numerose evidenze dell'estesa contaminazione da idrocarburi alifatici clorurati della falda idrica del basso bacino del F.Chienti, con Decreto del Ministero dell'ambiente e della Tutela del Territorio del 18 settembre 2001, n° 488 (pubblicata sulla Gazzetta Ufficiale del 16 gennaio 2002), la bassa valle del F.Chienti viene inserita tra i siti di interesse nazionale.

#### **4.2 – CARATTERISTICHE IDROFISICHE DELLA FALDA DI SUBALVEO**

Tramite i dati provenienti dalla campagna di monitoraggio condotta con la sonda multiparametrica, è stato possibile ricostruire i log verticali di alcuni parametri idrofisici dell'acquifero di subalveo: temperatura, pH, conducibilità e ORP (potenziale ossido – riduttivo). Il rilevamento dei parametri idrofisici è un importante aspetto da cogliere perché permette di comprendere la qualità delle acque e dell'ambiente della falda di subalveo del F.Chienti.

Nei seguenti paragrafi verranno presentate e discusse le diagrafie, presentate in scala ridotta, relative ai 18 piezometri monitorati in cui sono stati eseguiti i log verticali.

In allegato B vengono presentati i log verticali di tutti i parametri rilevati.

#### *4.2.1 – Profili verticali di temperatura*

La temperatura è un importante parametro per comprendere le caratteristiche idrofisiche dell'acqua di falda; generalmente la temperatura è un'informazione che legata all'ubicazione dell'acquifero (le falde costiere presentano mediamente temperature superiori a falde in sistemi montuosi).

Le temperature rilevate nella falda di subalveo del F.Chienti sono comprese tra i 14,5 e i 18,5 °C: questo range di temperature è associabile ad un acquifero costiero.

Un primo aspetto che si può rilevare dalle 18 diagrafie realizzate, è che la temperatura, nel settore più superficiale della falda, presenta tendenzialmente valori più elevati.

Questa tipo di caratteristica dell'acquifero è dovuta alla conseguenza delle fasi di misurazione tramite la sonda: al momento dell'apertura del chiusino, quello che è un sistema relativamente isolato, come può essere l'ambiente all'interno del tubo piezometrico, viene messo a contatto con la temperatura esterna. Bisogna considerare inoltre che la campagna di rilevamento tramite sonda multiparametrica è stata condotta nel periodo estivo, stagione durante la quale le temperature esterne sono elevate.

Una prima osservazione a scala generale che si può notare è che in 10 piezometri (sa1, sa2, sb3, sc3, sc4, sd3, sf4, sf6, sg2, sm5) c'è una tendenza, più o meno accentuata, ad un abbassamento della temperatura con la profondità.

La diagrafia del piezometro se1 non è in grado di fornire informazioni sufficienti visti i pochi rilievi effettuati a causa dello scarso spessore, in quel punto, dell'acquifero; nel punto dd3 e nel punto si 3 invece, ad esclusione dei rilievi eseguiti nella parte più superficiale del livello di falda, la condizione di temperatura dell'acqua rimane costante per tutta la profondità dell'acquifero.

Situazione diversa si registra invece nelle diagrafie dei punti si4, sl2, sl5, sh2, sd2 in cui il trend è opposto: a profondità maggiori la temperatura dell'acqua è più elevata. Questo

aspetto è particolarmente evidente nel punto sd2 in cui, nella parte profonda del piezometro, si registra un aumento di quasi un grado e mezzo rispetto alla fascia mediana.

Analizzando in dettaglio l'andamento della temperatura con la profondità, c'è un'ulteriore importante valutazione da considerare: in nove diagrafie (sd2, sb3, sc3, si3, si4, sf4, sh2, sl5, sm5) il trend mostra dei picchi "anomali" che rompono l'andamento della linea di tendenza; queste anomalie nell'andamento della temperatura in genere ricadono in prossimità di un aumento della matrice fine all'interno delle ghiaie (ad esclusione di sm5, che ricade in un settore caratterizzato dalla presenza di una litologia costituita da limi, e di sl5 di cui non è presente la stratigrafia in profondità).

Nei punti caratterizzati dalla presenza di una falda in pressione si nota, nella parte più superficiale, un segnale di temperatura molto variabile e non congruente con la restante parte dell'acquifero: in questi casi è possibile che tale assetto sia dovuto a problematiche non riconducibili a caratteristiche idrofisiche proprie della falda. In un acquifero in pressione, la quota raggiunta dal livello di falda nel tubo piezometrico è espressione di un potenziale idraulico e non di un effettivo stazionamento dell'acquifero a quella profondità. Per questo motivo il rilevamento di parametri idrofisici notevolmente diversi, nei settori prossimi al livello potenziometrico di un acquifero in pressione, può essere collegato alla presenza di flussi superficiali con caratteristiche peculiari.

#### 4.2.2 – Profili verticali di pH

Il pH (logaritmo negativo in base 10 della concentrazione molare degli ioni  $[H^+]$  espressa in moli/litro) è un parametro idrofisico che nelle acque continentali ha un range di valori compreso tra 6 e 8.

Questo parametro può essere espressione del grado di interazione della falda con il substrato e può darci informazioni sulla qualità del substrato stesso: un pH alto (ambiente basico) può esprimere una forte interazione tra l'acqua e un substrato idrolizzante (rocce silicatiche, e in parte carbonati), mentre un pH basso può esprimere sia una bassa interazione con il substrato che la presenza di substrato con caratteristiche solubilizzanti (rocce evaporitiche), per cui tenderà ad avere un pH tendenzialmente simile a quello della pioggia (circa 6).

Il pH, in alcune situazioni, è legato anche a fenomeni di inquinamento: valori estremi di questo parametro possono essere espressione di immissioni di acidi o basi forti nell'ambiente (ad esempio gli ossidi di zolfo e azoto nell'atmosfera si trasformano in acidi forti, solforico e nitrico, che abbassano il pH dell'acqua); di seguito (fig. 4.4, 4.5 e 4.6) vengono presentati i log verticali del pH.

Nei log verticali di pH eseguiti, si può notare innanzitutto che la quasi totalità dei valori è compresa in un intervallo molto ristretto ( $6 < \text{pH} < 7$ ) ad esclusione della diagrafia del piezometro sf6 in cui si arriva, nella parte più profonda dell'acquifero, a valori di oltre 7,5. In questi log verticali, le misure effettuate nella parte più superficiale dell'acquifero presentano, in molti casi, un trend di pH che sembra scostarsi rispetto al comportamento generale dell'acquifero.

Un secondo aspetto, che si può riscontrare a livello generale, è che nei piezometri posti più a valle nel bacino (sh2, si3, si4, sl2, sl5, sm5), il pH si aggira mediamente a valori più alti (circa 7), mentre in quelli posti più a monte si ha un valore medio intorno al 6,5.

Il pH sembra essere un parametro con un comportamento generalmente meno variabile rispetto alla temperatura, con escursioni meno evidenti e con l'assenza di picchi "anomali".

Le diagrafie dei piezometri dd3 e sf6 mostrano invece un comportamento variabile, con la presenza di significative variazioni del pH con la profondità in un più ampio range di valori rispetto agli altri log verticali di pH. Altra situazione in cui si nota una brusca variazione dei valori, è presente nei piezometri si3 e si4 in cui, specialmente nel secondo caso, a partire dai 13 m di profondità c'è un repentino cambio nel valore di pH.

#### *4.2.3 – Profili verticali di conducibilità elettrica*

La misura di conducibilità elettrica nell'acqua è espressa in  $\mu\text{S}/\text{cm}$  ed è direttamente proporzionale alla quantità di ioni solubilizzati: è un parametro idrofisico importante da valutare perché è in grado, tramite opportune tabelle di correlazione, anche di darci informazioni sul TDS (totale dei sali disciolti).

In base ai valori di conducibilità elettrica (tabella 4.1) le acque possono essere distinte nelle seguenti classi:

|                            |   |
|----------------------------|---|
| <b>Acqua pura</b>          | <i>0,055 <math>\mu\text{S/cm}</math></i>      |
| <b>Acqua distillata</b>    | <i>0,5 <math>\mu\text{S/cm}</math></i>        |
| <b>Acqua oligominerale</b> | <i>1,0 <math>\mu\text{S/cm}</math></i>        |
| <b>Acqua potabile</b>      | <i>500 - 1000 <math>\mu\text{S/cm}</math></i> |
| <b>Acqua di mare</b>       | <i>56 <math>\text{mS/cm}</math></i>           |

**Tabella 4.1 – Classi di conducibilità elettrica (da water treatment solutions)**

Tra il valore di conducibilità elettrica (misurata ad una T standard di 20°C) e concentrazione salina, espressa in termini di TDS, esiste la seguente relazione lineare (Richard - Nguyen Van Cu, 1961):

$$\text{TDS (mg/l)} = \alpha \times \text{CE } (\mu\text{S/cm})$$

in cui  $\alpha$  è un coefficiente variabile con la conducibilità secondo la seguente tabella 4.2:

| <b>C [<math>\mu\text{S/cm}</math>]</b> | <b>&lt; 50</b> | <b>50 - 166</b> | <b>167 - 333</b> | <b>334 - 833</b> | <b>834 - 10000</b> | <b>&gt;10000</b> |
|--|----------------|-----------------|------------------|------------------|--------------------|------------------|
| <i><math>\alpha</math></i>             | 1.36           | 0.95            | 0.77             | 0.71             | 0.76               | 0.85             |

**Tabella 4.2 – Coefficiente di proporzionalità tra salinità e conducibilità elettrica (Nguyen Van Cu, 1961)**

Quando la soluzione diventa più concentrata, la vicinanza degli ioni in soluzione gli uni agli altri diminuisce la loro attività e di conseguenza la loro capacità di trasmettere la corrente: basandoci sul valore di conduttività potremmo quindi sottostimare il TDS. Ad elevati valori di TDS, il rapporto TDS/CE aumenta e la relazione tende a divenire  $\text{TDS} = 0.85 \times \text{CE}$ .

I log verticali della conducibilità elettrica non mostrano particolari variazioni con la profondità; a scala di bacino si può notare come i piezometri posizionati più a monte (sa1, sa2, sb3, sc4, sd2, sd3, se1, sf4, sf6) abbiano una conducibilità di circa 1300  $\mu\text{S/cm}$  (in sd3 il valore di conducibilità è intorno ai 1500  $\mu\text{S/cm}$ ) mentre nei restanti punti, posti più a valle,

mediamente si hanno valori intorno agli 800  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (in sh2 si scende fino a valori di circa 650  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).

Particolare attenzione desta la diagrafia del piezometro sc3 in cui si raggiungono a fondo foro valori di conducibilità elettrica di 5000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ : questo valore è significativo perché è caratteristico di acque salmastre piuttosto che di acque continentali.

In sf4, nella parte più profonda, aumentano i valori di conducibilità elettrica, ma la variazione è graduale e non si raggiungono valori così elevati come nel caso di sc3 (si arriva al massimo a valori di circa 1800  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).

Un altro log di conducibilità interessante è quello realizzato nel punto sg2 in cui, nella parte superficiale, si registrano valori di conducibilità (circa 650  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) simili a quelli dei piezometri posti a valle, mentre nella zona più profonda si rileva una crescita graduale dei valori tale da raggiungere a fondo foro una conducibilità elettrica simile a quella dei punti posti a monte (circa 1500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).

Come osservato per i parametri di temperatura e di pH, nei log verticali dei piezometri si3 e si4 si rileva una netta e brusca differenza tra le caratteristiche di conducibilità della parte sommitale dell'acquifero e la parte più profonda. In queste due particolari situazioni si riesce a distinguere chiaramente il livello al quale avviene il cambio di valori dei parametri idrofisici, posizionato nel caso del log verticale in si3 a circa 11 m di profondità dal p.c mentre, nel piezometro si4, ad una quota di 13 m dal p.c..

#### *4.2.4 – Profili verticali del potenziale ossido – riduttivo (ORP)*

Il potenziale di ossido – riduzione (ORP) viene misurato in millivolt (mV) ed esprime numericamente la capacità di un ambiente di svolgere attività ossidante o riducente nei confronti dei suoi componenti; in funzione dei valori di ORP rilevati (valutandoli in relazione con i valori di pH), è possibile definire le condizioni ambientali in cui si trova l'acquifero ovvero se sia un sistema isolato o in contatto con l'ambiente supergenico.

Le misure dell'ORP, rilevate nelle 18 diagrafie, si aggirano intorno ad un range di valori compreso tra i -300 mV e i 450 mV; a scala di bacino non si rilevano, come nel caso della conducibilità elettrica, differenze significative in valori tra i punti posti più a monte e quelli più a valle, ma probabilmente c'è una dipendenza dall'assetto locale dell'acquifero. Nei

log verticali si nota generalmente un potenziale di ossido – riduzione più elevato nei settori dell’acquifero posti a minore profondità.

Nei piezometri sb3, sd2, sg2, sh2, sl2, sl5 e sm5 il valore dell’ORP è piuttosto costante all’aumentare della profondità (solo i settori più superficiali presentano valori leggermente più elevati): nel caso del punto sh2 l’ORP presenta un andamento che è quasi perfettamente regolare da quota 2 m dal p.c. fino a quota 28 m dal p.c..

Nei punti sa1, sa2, sc3, sg4, sd3, sf4, sf6, si3, si4 e dd3 vengono rilevati dei valori del potenziale ossido – riduttivo con evidenti variazioni; ad esclusione del piezometro sd3, in cui c’è una progressiva diminuzione dell’ORP con la profondità, in quasi tutti i restanti casi si registra un brusco cambio di valori che è particolarmente evidente a fondo foro. In si3 e si4, la netta diminuzione dell’ORP non si nota a fondo foro bensì nella parte mediana del piezometro: questa situazione è, come già rilevato, comune anche negli stessi log verticali degli altri parametri idrofisici misurati.

#### **4.3 – ANALISI DELL’INQUINAMENTO DA SOLVENTI CLORURATI**

I solventi clorurati sono dei composti largamente utilizzati in ambito industriale come sgrassanti, venendo impiegati anche nelle operazioni di pulitura a secco e come intermedi per la produzione di prodotti chimici: la produzione industriale di tali composti è aumentata in maniera consistente nell’ultimo secolo, raggiungendo un picco negli anni ’60.

In Italia molte zone industriali hanno presentato e presentano tutt’ora problemi di inquinamento da solventi clorurati: solo nell’area di Milano, si è riscontrato che nel 1993 più del 50% degli inquinanti riscontrati nei pozzi delle aree industriali appartengono a questo gruppo e, in termini di concentrazione, essi sono responsabili di circa il 90% dell’inquinamento delle falde presenti nelle aree industriali del milanese (Funari et alii, 1992).

A causa della loro elevata tossicità, e delle peculiari proprietà chimico – fisiche di cui godono, le pratiche di impiego e smaltimento dei solventi clorurati devono essere rigorose e tenute in debita considerazione.

#### 4.3.1 – Classificazione dei composti organo – clorurati

I composti organici clorurati sono composti di sintesi derivanti da molecole di idrocarburi alifatici (a catena aperta), alogeno – sostituite, ognuna delle quali contiene almeno un atomo di Cl: tali composti sono quindi costituiti da atomi di carbonio, idrogeno e cloro e vengono perciò definiti alogenuri. Questi idrocarburi alifatici clorurati possono essere saturi<sup>13</sup> (alogenuri alchilici), insaturi<sup>14</sup> (alogenuri alchenilici) o aromatici<sup>15</sup> (alogenuri arilici).

Tra gli alogenuri alchilici, i più comuni sono i derivati dall'etano e del metano, tra i quali 1,1,1 - e 1,1,2 - tricloroetano (TCA), l'1,1 - e 1,2 - dicloroetano (DCA), il diclorometano ed il tricloroetano (coroformio). Tra gli alogenuri alchenilici, i più comuni sono i derivati dell'etene (detto anche etilene), quali il tetracloroetilene (PCE), il tricloroetilene (TCE) (noto comunemente come trielina), il 1,2 - dicloroetilene (DCE) ed il cloroetilene (VC, cloruro di vinile). Tra gli alogenuri arilici, i più comuni sono i derivati del benzene, quali il clorobenzene e l'esaclorobenzene: a differenza degli alogenuri alchilici ed alchenilici, gli alogenuri arilici sono meno frequentemente impiegati come solventi e generalmente non vengono trattati.

I principali alogenuri saturi, insaturi ed aromatici (ovvero quelli maggiormente utilizzati industrialmente e largamente diffusi nell'ambiente) vengono presentati nella tabella 4.2.

#### 4.3.2 – Caratteristiche chimico – fisiche dei solventi clorurati

Il destino dei solventi clorurati nell'ambiente, così come di tutti gli inquinanti, è strettamente dipendente dalle proprietà chimico – fisiche di tali composti: la maggior parte di essi presentano caratteristiche peculiari che li rendono fonti di inquinamento particolarmente ubiquitarie e difficili da trattare.

In genere questi composti (tabella 4.2) hanno una densità nettamente superiore a quella dell'acqua, una limitata solubilità in acqua (la loro concentrazione viene espressa in µg/l), una volatilità elevata ed un basso valore del coefficiente di ripartizione per il carbonio

---

<sup>13</sup> Idrocarburi con soli legami C - C

<sup>14</sup> Idrocarburi con doppio o triplo legame di carbonio (C = C, o C ≡ C)

<sup>15</sup> Idrocarburi che contengono uno o più anelli aromatici

organico ( $K_{oc}^{16}$ ): per questi motivi hanno una buona mobilità all'interno del suolo e del sottosuolo in cui sono presenti come DNAPL (Dense Non Aqueous Phase Liquid), ovvero formano una fase liquida ("separata") non acquosa più densa dell'acqua, che tende per gravità a migrare verso gli strati più profondi fino a quando non trovano una zona a bassissima permeabilità sulla quale si stratificano.

Tabella 4.2 – Elenco dei principali solventi clorurati alchilici, alchenilici e arilici (da Majone et alii, 2006)

| Abbreviazione     | Chemical Abstracts Service (CAS) Nome | Numero CAS | Altri nomi                                       | Formula Molecolare |
|-------------------|---------------------------------------|------------|--|--------------------|
| PCE               | tetracloroetene                       | 127-18-4   | percloroetilene; tetracloroetilene               | $C_2Cl_4$          |
| TCE               | tricloroetene                         | 79-01-6    | tricloroetilene                                  | $C_2HCl_3$         |
| 1,1-DCE           | 1,1-dicloroetene                      | 75-35-4    | 1,1-dicloroetilene                               | $C_2H_2Cl_2$       |
| trans-1,2 DCE     | (E)-1,2-dicloroetene                  | 156-60-5   | trans-1,2-dicloroetene; trans-1,2-dicloroetilene | $C_2H_2Cl_2$       |
| cis-1,2 DCE       |                                       | 156-59-3   | cis-1,2-dicloroetilene; cis-1,2-dicloroetilene   | $C_2H_2Cl_2$       |
| VC                | cloroetene                            | 75-01-4    | vinil cloruro; cloroetilene                      | $C_2H_3Cl$         |
| 1,1,1-TCA         | 1,1,1-tricloroetano                   | 71-55-6    |  | $C_2H_2Cl_3$       |
| 1,1,2-TCA         | 1,1,2-tricloroetano                   | 79-00-5    |  | $C_2H_2Cl_3$       |
| 1,1-DCA           | 1,1-dicloroetano                      | 75-34-3    |  | $C_2H_3Cl_2$       |
| 1,2-DCA           | 1,2-dicloroetano                      | 107-06-02  |  | $C_2H_3Cl_2$       |
| CA                | cloroetano                            | 75-00-3    |  | $C_2H_3Cl$         |
| CF                | triclorometano                        | 67-66-3    | cloroformio                                      | $CHCl_3$           |
| CT                | tetraclorometano                      | 56-23-5    | tetracloruro di carbonio                         | $CCl_4$            |
| Cloruro di Metile | diclorometano                         | 75-09-2    |  | $CH_2Cl_2$         |
| CB                | clorobenzene                          | 108-90-7   |  | $C_6H_5Cl$         |
| 1,2-DCB           | 1,2-diclorobenzene                    | 95-50-1    | o-diclorobenzene                                 | $C_6H_4Cl_2$       |
| 1,3-DCB           | 1,3-diclorobenzene                    | 541-73-1   | m-diclorobenzene                                 | $C_6H_4Cl_2$       |
| 1,4-DCB           | 1,4-diclorobenzene                    | 106-46-7   | p-diclorobenzene                                 | $C_6H_4Cl_2$       |
| 1,2,3-TCB         | 1,2,3-triclorobenzene                 | 87-61-6    |  | $C_6H_3Cl_3$       |
| 1,2,4-TCB         | 1,2,4-triclorobenzene                 | 120-82-1   |  | $C_6H_3Cl_3$       |
| 1,3,5-TCB         | 1,3,5-triclorobenzene                 | 108-70-3   |  | $C_6H_3Cl_3$       |
| 1,2,3,5-TECB      | 1,2,3,5-tetraclorobenzene             | 634-90-2   | 1,2,3,5-TCB                                      | $C_6H_2Cl_4$       |
| 1,2,4,5-TECB      | 1,2,4,5-tetraclorobenzene             | 95-94-3    |  | $C_6H_2Cl_4$       |
| HCB               | esaclorobenzene                       | 118-74-1   |  | $C_6Cl_6$          |
| EDB               | 1,2-dibromometano                     | 106-93-4   | dibromometano                                    | $C_2H_4Br_2$       |

<sup>16</sup> Il  $K_{oc}$  è un coefficiente (espresso in l/kg) utile per indicare la tendenza di una sostanza ad essere assorbita in una fase solida; valori bassi  $K_{oc}$  (< 500 l/kg) esprimono una bassa tendenza da parte di una sostanza ad essere assorbita dal suolo e avrà la tendenza maggiore ad essere trasportata dal suolo, prevalentemente tramite acqua.

A causa di queste caratteristiche chimico – fisiche, il loro comportamento nel sottosuolo è ubiquitario: oltre alla fase liquida “separata” (DNAPL), danno origine anche ad una fase solubile all’interno della falda e, a causa della loro volatilità, tendono a ripartirsi favorevolmente anche negli interstizi, nella zona insatura del suolo, occupati dalla fase gassosa.

In base a quanto detto, si può comprendere come, la presenza di un inquinamento esteso da solventi clorurati, vada di fatto a coinvolgere quasi tutti i differenti ambienti all’interno del sottosuolo e quanto quindi un trattamento di bonifica possa essere complicato da programmare.

Di seguito vengono presentati i valori dei parametri chimico – fisici e le formule di struttura che contraddistinguono i solventi clorurati (tabella 4.3 e figura 4.1).

**Tabella 4.3 – Caratteristiche chimico – fisiche dei solventi clorurati (da Majone et alii, 2006)**

| Composto                  | Peso Molecolare (g/mol) (MW) | Densità <sup>a</sup> (g/mL) (ρ) | Solubilità <sup>a</sup> (mg/L) (S) | Tensione di Vapore (atm) (VP) | Costante di Henry <sup>b</sup> (adimensionale) (H <sup>1</sup> ) | Costante di Henry <sup>b</sup> (atm·m <sup>3</sup> /mol) (HLC) | Koc <sup>b</sup> (L/kg) |
|---------------------------|------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|--|--|-------------------------|
| Vinil cloruro             | 62.5                         | 0.9160                          | 2.76E+03                           | 1.19E+00                      | 1.11+00  | 2.70E-02   | 1.86E+01                |
| Dicloro metano            | 85                           | 1.3266                          | 1.30E+04                           | 3.35E-01                      | 8.98E-02   | 2.19E-03   | 1.17E+01                |
| trans-1,2-Dicloro etilene | 96.9                         | 1.2565                          | 6.30E+03                           | 6.10E-01                      | 3.85E-01   | 9.38E-03   | 5.25E+01                |
| cis-1,2-Dicloro etilene   | 96.9                         | 1.2837                          | 3.50E+03                           | 1.47E-01                      | 1.67E-01   | 4.08E-03   | 3.55E+01                |
| 1,1-Dicloro etilene       | 96.9                         | 1.213                           | 2.25E+03                           | 6.06E-01                      | 1.07+00  | 2.61E-02   | 5.89E+01                |
| 1,1-Dicloro etano         | 99                           | 1.1757                          | 5.06E+03                           | 2.87E-01                      | 2.30E-01   | 5.62E-03   | 3.16E-01                |
| 1,2-Dicloro etano         | 99                           | 1.2454                          | 8.52E+03                           | 8.42E-02                      | 4.01E-02   | 9.79E-04   | 1.74E+01                |
| Clorofornio               | 119.4                        | 1.4832                          | 7.92E+03                           | 2.43E-01                      | 1.50E-01   | 3.67E-03   | 3.98E+01                |
| Tricloro etilene          | 131.4                        | 1.4642                          | 1.10E+03                           | 8.62E-02                      | 4.22E-01   | 1.03E-02   | 1.66E+02                |
| 1,1,2-Tricloro etano      | 133.4                        | 1.4397                          | 4.42E+03                           | 3.02E-02                      | 3.74E-02   | 9.13E-04   | 5.01E+01                |
| 1,1,1-Tricloro etano      | 133.4                        | 1.3390                          | 1.33E+03                           | 1.71E-01                      | 7.05E-01   | 1.72E-02   | 1.10E+02                |
| Tetracloruro di Carbonio  | 133.4                        | 1.5940                          | 7.93E+02                           | 1.56E-01                      | 1.25E+00   | 3.04E-02   | 1.74E+02                |
| Tetracloro etilene        | 165.8                        | 1.6227                          | 2.00E+02                           | 2.22E-02                      | 7.54E-01   | 1.84E-02   | 1.55E+02                |

a = CRC (2001); b = U.S. EPA Soil Screening Guidance (1996)

Figura 4.1 – Formula di struttura di alcuni solventi clorurati (da Majone, 2006)

| <b>Etani clorurati</b>  |   |
|---|---|
| $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{H} \end{array}$ <p>1,1,2-TCA</p>  | $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{H} \end{array}$ <p>1,1,1-TCA</p>  |
| $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ <p>1,2-DCA</p>   | $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{H} \end{array}$ <p>1,1,-DCA</p>  |
| <b>Metani clorurati</b>   |   |
| $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\   \\ \text{H} \end{array}$ <p>Clorometano</p>   | $\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{Cl} \\   \\ \text{H} \end{array}$ <p>Cloroformio</p>   |
| <b>Eteni clorurati</b>  |   |
| $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$ <p>PCE</p>   | $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$ <p>TCE</p>  |
| $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ <p>1,2-DCE</p>   | $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ <p>VC</p>   |
| <b>Benzeni clorurati</b>  |   |
| $\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{H} \quad \text{C} \quad \text{H} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{C} \quad \text{H} \\ \backslash \quad / \\ \text{H} \end{array}$ <p>Clorobenzene</p> | $\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{Cl} \quad \text{C} \quad \text{Cl} \\ / \quad \backslash \\ \text{Cl} \quad \text{C} \quad \text{Cl} \\ \backslash \quad / \\ \text{Cl} \end{array}$ <p>Esaclorobenzene</p> |

#### 4.3.3 – Valori limite di concentrazione e tossicità

Vista l'elevata tossicità della maggior parte dei composti organo – clorurati, già a partire dal 1982 la CEE ha fissato dei limiti di concentrazione massima ammissibile (CMA) nelle acque potabili destinate al consumo umano.

In Italia, i valori limite per la presenza di composti organo – clorurati nei suoli, nelle acque (sotterranee o superficiali) e negli scarichi sono regolamentati dal D.lgs. n°152 del 03/04/2006, che ha unificato e sostituito la precedente normativa (D.lgs. 152 del 11/5/99 e D.M. 471 del 25/10/99), e vengono presentati nella tabella 4.4.

**Tabella 4.4 – Valori di concentrazione massima ammissibile in acque sotterranee e in acque superficiali secondo il D.Lgs 152/2006 (da Protocollo Biorisanamento Anaerobico in Situ, 2006)**

| Sostanza                                    | Acque sotterranee<br>Valore limite (µg/L) | Acque superficiali<br>Obiettivo di qualità<br>(µg/L) |
|---|---|--|
| <b>ALIFATICI CLORURATI CANCEROGENI*</b>     |   |  |
| Clorometano                                 | 1.5                                       |  |
| Diclorometano                               |   | 20   |
| Triclorometano                              | 0.15                                      | 12   |
| Tetraclorometano                            |   | 12   |
| Cloruro di Vinile                           | 0.5                                       | 0.5  |
| 1,2-Dicloroetano                            | 3   | 10   |
| 1,1-Dicloroetilene                          | 0.05                                      |  |
| Tricloroetilene                             | 1.5                                       | 10   |
| Tetracloroetilene                           | 1.1                                       | 10   |
| Esaclorobutadiene                           | 0.15                                      | 0.1  |
| Sommatoria organoalogenati                  | 10  |  |
| <b>ALIFATICI CLORURATI NON CANCEROGENI*</b> |   |  |
| 1,1-Dicloroetano                            | 810                                       |  |
| 1,2-Dicloroetilene                          | 60  |  |
| 1,2-Dicloropropano                          | 0.15                                      |  |
| 1,1,2-Tricloroetano                         | 0.2                                       |  |
| 1,2,3-Tricloropropano                       | 0.001                                     |  |
| 1,1,2,2-Tetracloroetano                     | 0.05                                      |  |

L'esposizione ai solventi clorurati avviene generalmente per inalazione di vapori, sebbene possa anche verificarsi un contatto cutaneo diretto o, come nel caso dell'area del basso bacino del F.Chienti, ingestione diretta dovuta alla loro presenza nelle acque potabili, nella frutta o nella verdura. I composti organici clorurati sono prodotti che, una volta assorbiti, tendono a concentrarsi nel cervello. La tossicologia cronica nell'uomo evidenzia effetti carcinogenici, effetti mutageni e teratogeni e possono causare danni a reni, fegato, sistema nervoso periferico, vie respiratorie superiori, pelle e sistema nervoso centrale.

L'ingestione diretta può causare nausea, vomito, anoressia, diarrea, emorragie interne, epatiti, degenerazione grassa del fegato. I solventi clorurati possono attaccare il sistema urinario causando proteinuria, ematuria e aritmia cardiaca. L'esposizione a un'alta concentrazione in aria può causare soffocamento e i sintomi immediati possono includere paralisi e svenimento. In basse concentrazioni possono causare effetti narcotici, emicrania, nausea (WHO, International Programme on Chemical Safety – IPCS – 2009).

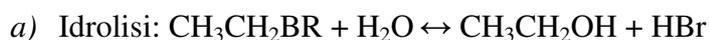
#### *4.3.4 – Chimica delle reazioni dei composti organo – alogenati*

Il comportamento chimico nell'ambiente dei composti organo – alogenati, seppur del loro ruolo di pericolosi inquinanti si è a conoscenza da decenni, è stato studiato e compreso solo negli ultimi anni, per cui è stato intrapreso un percorso scientifico volto a chiarire determinati meccanismi di inquinamento. A causa della loro ubiquitarietà nel sottosuolo, la ricerca della reattività chimica e biologica dei solventi clorurati è stata allargata agli aspetti legati alla volatilizzazione, alla bioaccumulazione negli organismi acquatici e terrestri e alla solubilizzazione nelle falde acquifere.

Uno degli aspetti più interessanti che si è potuto rilevare è la tendenza che hanno i prodotti delle reazioni dei composti organo – alogenati a dare un numero minore di sostituenti alogeni, talvolta anche ossigenati, ma che in alcuni casi sono addirittura più tossici rispetto ai composti iniziali. Le reazioni di degradazione di questi composti possono essere sia biologicamente mediate che avvenire abioticamente nell'ambiente naturale (Majone et alii, 2006).

### *Sostituzione*

I composti organo – alogenati subiscono delle reazioni (*a* e *b*) di sostituzione e deidroalogenazione in acqua e in assenza di catalizzatori inorganici o biochimici. Questo tipo di reazioni sono molto lente e con tempi di dimezzamento dell'ordine di anni o secoli ma, in presenza di enzimi biologici, la velocità di reazione può essere aumentata. Come tutte le reazioni di idrolisi esse sono inoltre facilitate da un ambiente a pH nettamente alcalino; anche lo ione solfuro reagisce con i composti organo – alogenati ma, pur essendo il gruppo solfidrile più reattivo del gruppo ossidrile, la sua concentrazione non è sufficientemente elevata da rendere dominante la sostituzione solfidrica.



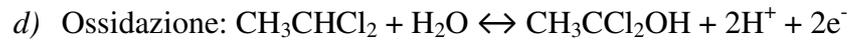
### *Deidroalogenazione*

Gli idrocarburi alogenati in acqua danno luogo a reazioni di eliminazione dell'alogenuro dal carbonio, che a sua volta perde un protone, e il risultato ultimo è la produzione di alcheni. Le due eliminazioni possono avvenire simultaneamente o susseguentemente (formula *c*). La deidroalogenazione non è una reazione molto veloce nelle normali condizioni ambientali ( $\approx$  pH 7) e per composti polialogenati è fortemente influenzata dalla natura e dalla distribuzione spaziale dei sostituenti stessi.



### *Ossidazione e riduzione*

Normalmente i composti organici vengono ossidati espletando il compito di donatori di elettroni. Gli idrocarburi alifatici, a causa dell'elettronegatività dei loro sostituenti, spesso si comportano come accettori di elettroni e vengono ridotti. Il comportamento redox del composto organo – alogenato dipende quindi dalla natura dell'alogeno, dalla stereochimica molecolare e dalle condizioni di reazione. In linea generale, maggiore è il numero di sostituenti alogenati presenti su una determinata molecola, maggiore è il suo stato di ossidazione, e quindi maggiore risulta la facilità con la quale viene ridotta (formule *d* e *e*).



#### 4.3.5 – Degradazione biologica dei composti organo – clorurati

Una sezione a parte merita l'aspetto della degradazione biologicamente mediata dei composti organo – clorurati perché può essere ritenuto, vista la lentezza e la difficoltà delle reazioni di dealogenazione abiotica sopra menzionate, il principale processo attraverso il quale si può arrivare ad una biotrasformazione dei composti organo – clorurati in prodotti meno nocivi.

La degradazione biologica degli idrocarburi alogenati può avvenire sia in condizioni aerobiche che in condizioni anaerobiche: la capacità di svolgere uno dei due processi dipende dalle condizioni redox esistente nel sistema, dalla composizione microbica e dal grado di alogenazione del composto in esame (più il composto è alogenato più sono favorite reazioni di riduzione rispetto a quelle di ossidazione). Per composti con minori atomi di cloro si evince che la più veloce biodegradazione risulta l'ossidazione, al contrario di quelli maggiormente alogenati in cui è più veloce la riduzione. Quando è presente l'ossigeno molecolare le condizioni redox dell'ambiente sono più ossidative mentre quando sono presenti il nitrato, il solfato e l'anidride carbonica le condizioni ambientali sono più riduttive (Majone et alii, 2006).

I composti organo – alogenati possono essere degradati biologicamente sia mediante processi di tipo metabolico che cometabolico.

Nel primo caso il microorganismo consuma direttamente il composto per soddisfare i propri bisogni catabolici ed anabolici: il substrato viene utilizzato come fonte di energia (ATP) e di C per la sintesi di nuovo materiale cellulare.

Nel caso del processo cometabolico, la biotrasformazione del composto avviene in maniera fortuita quando un microorganismo, nel degradare il substrato primario, di fatto degrada anche un'altra molecola (il substrato cometabolico) senza che ne ricavi energia o materiale per la biosintesi. Questo si verifica a causa della similitudine chimica, anche solo parziale, del composto organico con un metabolita primario; gli enzimi, adibiti alla

trasformazione del metabolita, agiscono anche sul composto organico similare diminuendo l'efficienza dell'organismo vivente.

Come si può intuire, esiste una sostanziale diversità delle cinetiche relative ai due tipi di processo, a causa della profonda differenza tra le finalità della biotrasformazione metabolica di un substrato rispetto a quella di tipo cometabolico. Nel caso di processi metabolici, la biodegradazione risulta più efficiente e si registrano delle maggiori velocità di trasformazione: i microrganismi sono in grado di utilizzare gran parte delle loro capacità biosintetiche per la trasformazione del substrato perché da tale processo essi ricavano l'energia e i materiali indispensabili al loro metabolismo.

#### *Biodegradazione aerobica*

La biodegradazione aerobica di composti leggermente alogenati è possibile e nota già da parecchi anni: alcuni microorganismi sono capaci, tramite le loro idrolasi<sup>17</sup>, di far avvenire una sostituzione nucleofila dell'alogenuro, con formazione dell'alcool derivato. Quest'ultimo a sua volta è successivamente ossidato ed entra di fatto nei cicli catabolici e anabolici dell'organismo stesso o in quelli di altri presenti nella coltura. La difficoltà della degradazione aerobica dei composti alogenati, aumenta all'aumentare del livello di clorazione: questa incapacità dei microrganismi di utilizzarli come substrati di crescita in un processo metabolico è da attribuirsi a fattori biochimici (Dolfing e Janssen, 1994), ovvero alla mancanza nell'organismo di opportuni enzimi che consentano la produzione di energia accoppiata alla degradazione del composto clorurato attraverso idonei processi catabolici. La resistenza alla degradazione aerobica è imputabile all'elevato stato di ossidazione dei composti saturi di sostituenti alogeni, la cui ossidazione con ossigeno molecolare comporta una modesta variazione di energia libera, la sostituzione nucleofila è inibita dall'elevata elettronegatività del composto stesso, mentre la idrossilazione è impedita dalla mancanza di atomi di carbonio legati ad atomi di ossigeno.

#### *Biodegradazione anaerobica etileni clorurati*

Composti quali il PCE, che posseggono tutti gli atomi di carbonio legati ad atomi di alogeno, sono del tutto inattaccabili dai microrganismi aerobici, mentre sono risultati biodegradabili in condizioni di anaerobiosi (Vogel et alii, 1985), attraverso la dealogenazione

---

<sup>17</sup> In biochimica un idrolasi è un enzima che catalizza l'idrolisi di un legame chimico.

riduttiva (RD), ovvero la sostituzione nucleofila dell'alogenuro con uno ione idruro (Vogel, 1994).

La degradazione del PCE a TCE è stata per la prima volta osservata agli inizi degli anni '80 quando Bouwer e McCarty (1983) hanno osservato la completa degradazione del PCE fino a prodotti non clorurati ma senza riuscire a ricostruire gli step della dealogenazione riduttiva oltre al passaggio dal PCE al TCE.

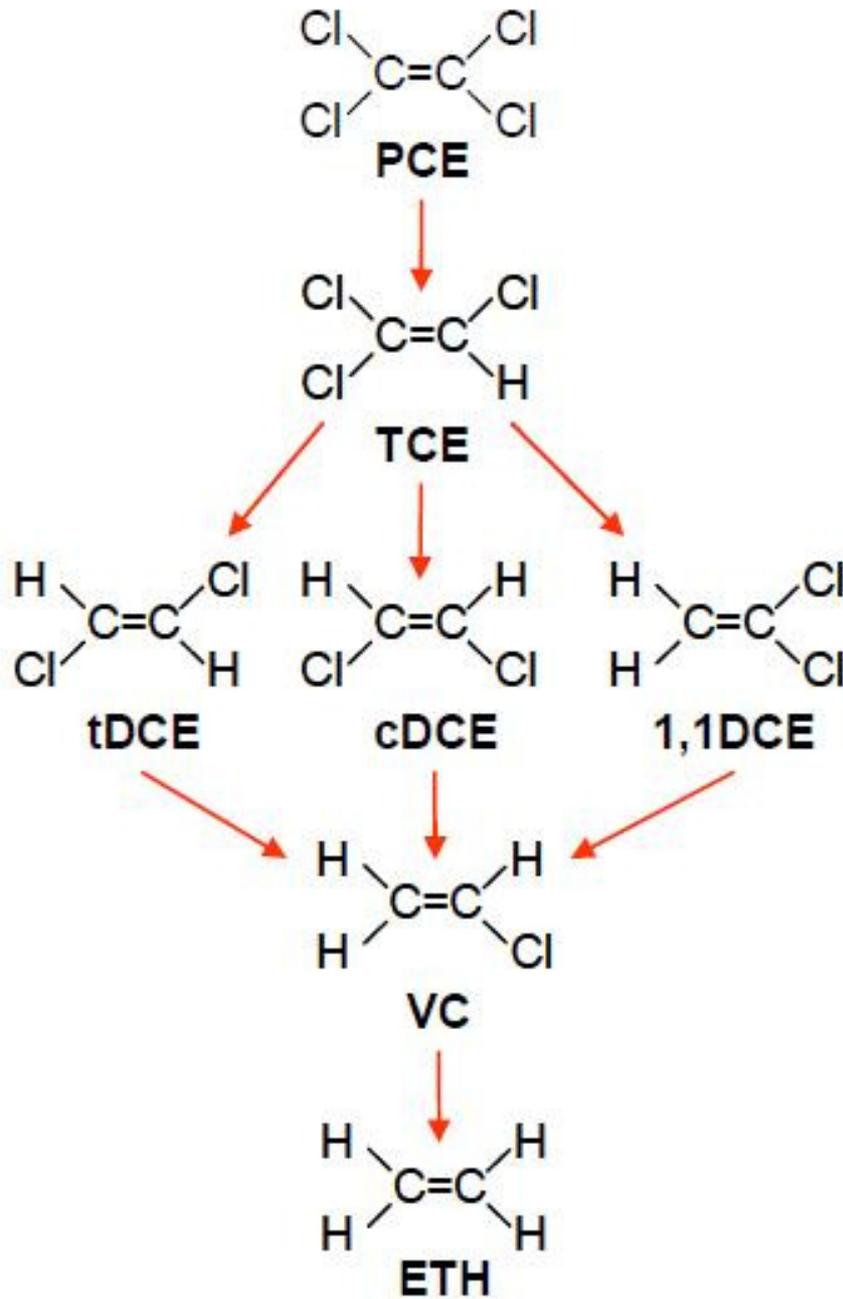
Nel corso dei successivi anni si è cercato ampiamente di comprendere gli stadi della dealogenazione riduttiva del PCE: ad oggi grazie a numerosi contributi (Parson et alii, 1984; Freedman e Gosset, 1989; DeBruin et alii, 1992; Komatsu et alii, 1994) siamo in grado di poter documentare i possibili step della dechlorazione riduttiva del PCE fino all'etilene (fig. 4.2).

In genere gli studi condotti sulla RD hanno sembrato suggerire che l'idrogeno molecolare, o direttamente disponibile o prodotto della fermentazione di altri substrati primari, sia l'effettivo donatore di elettroni utilizzato dai microrganismi dechloranti (DiStefano et alii, 1992; Smatlak et alii, 1996; Komatsu et alii, 1994). I processi di dechlorazione riduttiva sono stati generalmente condotti in un range di temperature comprese tra i 20°C e i 37 °C, ma importanti lavori sulla RD (Carter e Jewell, 1993; DeBruin et alii, 1992; Komatsu et alii, 1994; Henssen et alii, 1997; Wu et alii, 1995; Aulenta et alii, 2003) confermano la possibilità che possa avvenire anche a temperature più basse (10°C – 20°C), confermando l'applicabilità della RD per la degradazione di solventi clorurati in progetti di bioremediation (la RD del PCE viene anche descritta in condizioni termofile -  $T \approx 65^\circ\text{C}$ , Komatsu et alii, 1999).

La RD può essere sia un processo cometabolico che metabolico; in quest'ultimo caso la riduzione del composto clorurato è accoppiata alla produzione di energia da parte del microrganismo.

La RD cometabolica del PCE è stata riscontata in vari consorzi microbici e colture pure, soprattutto in condizioni di metanogenesi (Fathepure e Boyd, 1988) ma anche in presenza di attività acetogenica o omoacetogenica.

Figura 4.2 – Meccanismo proposto per la dechlorazione riduttiva (RD) del PCE a etene  
(da Majone et alii, 2006)



La prima evidenza sperimentale dell'esistenza di un batterio in grado di accoppiare la RD del PCE alla crescita (il processo metabolico è noto come *halorespiration*) in strette condizioni anaerobiche è stata presentata in uno studio di Holliger et alii (1993) in cui è stato utilizzato un consorzio altamente purificato in grado di ridurre il PCE a cis-DCE in presenza di idrogeno quale donatore di elettroni. Il microrganismo utilizzato da Holliger, denominato successivamente *Dehalobacter restrictus*, è in grado di utilizzare solo idrogeno come donatore di elettroni e può crescere solo riducendo il TCE o il PCE a cis-DCE. Successivamente altri lavori (Gerritse et alii, 1996; Sharma e McCarty, 1996; Krumholtz et alii, 1996) sulla biodegradazione del PCE hanno permesso di individuare differenti batteri (*Dehalospirillum multivorans*, tutti i batteri del ceppo dei *Desulfitobacterium*, *Desulfuromonas chloroethenica*) in grado di dechlorare il PCE ma purtroppo in maniera parziale.

Il primo microrganismo risultato in grado di dechlorare il PCE fino ad etilene è stato il *Dehalococcoides ethenogenes* Strain 195 (Maymò – Gatell et alii, 1997): l'unico problema che presenta questo batterio è che il PCE viene ridotto metabolicamente solo fino al VC, mentre lo stadio finale da VC a etilene è cometabolico (ciò comporta che l'ultimo stadio è più lento con l'accumulo intermedio di VC fino a che tutti i suoi precursori non sono stati convertiti). Il problema che si è rilevato, nel processo di biodegradazione del PCE da parte del *Dehalococcoides ethenogenes*, è che tale batterio richiede, oltre alla presenza di idrogeno come donatore di elettroni, la presenza di acetato, vitamina B<sub>12</sub>, e di ulteriori fattori di crescita non ancora individuati. Rosetti et alii (2003) hanno individuato altri batteri che possono giocare un ruolo analogo a quello del *D.Ethenogenes*; ancora più recentemente sono stati descritti altri microrganismi in grado di ridurre metabolicamente il DCE e/o VCE ad etilene ma non il PCE o il TCE (He et alii, 2003; Cupples et alii, 2003).

Nonostante i numerosi studi condotti sulla RD, non è stato ancora isolato un microrganismo in grado di effettuare la dealogenazione completa del PCE o del TCE fino ad etilene in coltura pura e con un processo interamente metabolico. Poiché il VC è un prodotto intermedio della trasformazione del PCE, ma molto più tossico rispetto ai composti iniziali, particolarmente interessanti sono gli studi su una metodologia che si basa sulla possibilità di un processo combinato anaerobico – aerobico per la completa biodegradazione di un'acqua di falda contenente composti organo – clorurati (Majone et alii, 2006).

### *Degradazione biologica degli etani clorurati*

Oltre alla biodegradazione degli eteni clorurati, è importante menzionare i processi di dealogenazione degli etani clorurati, perché l'1,1,2,2 tetracloroetano (1,1,2,2 – TeCA) è stato uno dei primi solventi idrocarburici clorurati ad essere prodotto ed impiegato, per scopi bellici, durante il primo conflitto mondiale. Il TeCA era utilizzato come solvente per acetato di cellulosa, gomma, solfuri e grasso ed in alcuni casi era impiegato come carrier o solvente di reazioni nelle polimerizzazioni (Chen et alii, 1996). Anche altre etani sono stati largamente utilizzati come sgrassanti e solventi di processo in vari settori industriali come il 1,1,1 triclوروetano (TCA).

L' 1,1,1 TCA è stato bandito a partire dagli anni '90 dal protocollo di Montreal a causa dei suoi effetti negativi sullo strato ozono e il cui utilizzo industriale è stato sostituito dal tetracloroetilene (PCE). L'1,1,1 Triclوروetano viene classificato “Nocivo” ai sensi dei disposti normativi in materia di classificazione, etichettatura ed imballaggio delle sostanze e preparati pericolosi, con frase di rischio R20 “Nocivo per inalazione” ed è inoltre classificato “Pericoloso per l'ambiente”, con frase di rischio R59 “Pericoloso per lo strato di ozono”.

Per quanto riguarda la sua tossicità, vi è però una evidenza inadeguata di cancerogenicità della sostanza: in uno studio, condotto in Finlandia, su lavoratori esposti al 1,1,1 TCA, si è riscontrato un aumentato rischio di mielosi a carico del sistema nervoso centrale e mielosi multiple. Questi riscontri però non sono stati confermati da due studi condotti negli USA e in Canada. L'1,1,1 Triclوروetano è neurotossico ed epatotossico in seguito a concentrazioni di esposizione eccezionalmente elevate. Nessun danno strutturale è stato riportato in studi di tossicità riproduttiva condotti su ratti e topi.

La Commissione Consultiva Tossicologica Nazionale (CCTN) in un parere emesso nel 1994 ha definito la sostanza non valutabile per cancerogenicità, anche a causa di studi ancora limitati. La CCTN nello stesso parere ha anche affermato che la sostanza non è valutabile per la mutagenicità. Anche l'US Environmental Protection Agency ha valutato l'1,1,1 Triclوروetano come non cancerogeno per esposizione inalatoria (ISS, 2003).

Riportare e trattare i percorsi degradativi del TeCA e del 1,1, DCA è molto importante anche perché questi composti hanno prodotti comuni alla degradazione degli eteni clorurati (fig. 4.3, 4.4).

La degradazione degli etani clorurati può avvenire attraverso tre differenti meccanismi:

- la *deidroclorazione*: coinvolge la perdita di una molecola di HCl da parte dell'alcano clorurato, e conseguente formazione di un doppio legame C-C. Tale reazione non coinvolge alcun trasferimento di elettroni;
- la *idrogenolisi*: coinvolge la sostituzione degli atomi di cloro presenti nella molecola con atomi di idrogeno, e, per ogni cloro rimosso, due elettroni sono trasferiti al composto clorurato. Tale reazione per essere realizzata necessita della presenza di un donatore di elettroni;
- la *dicloroeliminazione*: coinvolge la perdita (per ogni step del processo) di due atomi di cloro vicinali e la concomitante formazione di un doppio legame C=C tra i rispettivi due carboni vicinali. Anche in questo caso è necessaria la presenza di un donatore di elettroni.

Dei tre processi sopra indicati, l'unico a non essere ritenuto mediato dall'attività microbica è il primo.

Solo pochi microrganismi, in grado di degradare metabolicamente gli etani clorurati, sono stati isolati. De Wildemann et alii (2003) hanno isolato un batterio, nominato *DCA1*, in grado di degradare, in ambiente anaerobico, l'1,2 DCA e alcuni propani clorurati: questo microrganismo interagisce con *Enterococcus casseliflavus*, che non mostra alcuna attività dechlorante, e degrada i composti clorurati esclusivamente via dicloroeliminazione fino all'etilene (non tossico). Il *DCA1* utilizza, come accettore di elettroni, l'H<sub>2</sub> o il lattato e necessita per la crescita di vitamine.

Suyama et alii (2001) hanno isolato un batterio, strettamente anaerobico, classificato come *Desulfitobacterium* spp. strain Y51 in grado di dechlorare, attraverso l'eliminazione di due cloruri vicinali, alcuni polialcani quali esa-, penta- e tetra-cloroetani. Sun et alii (2002) hanno isolato il *Dehalobacter* spp. strain TCA1 che dechlora riduttivamente l'1,1,1 TCA fino a cloroalcano attraverso il processo di idrogenolisi; per la crescita di questo batterio erano essenziali H<sub>2</sub> ed acetato (Majone et alii, 2006).

Figura 4.3 – Percorsi degradativi anaerobici del TeCA e TCE (da Lorah et alii, 1999)

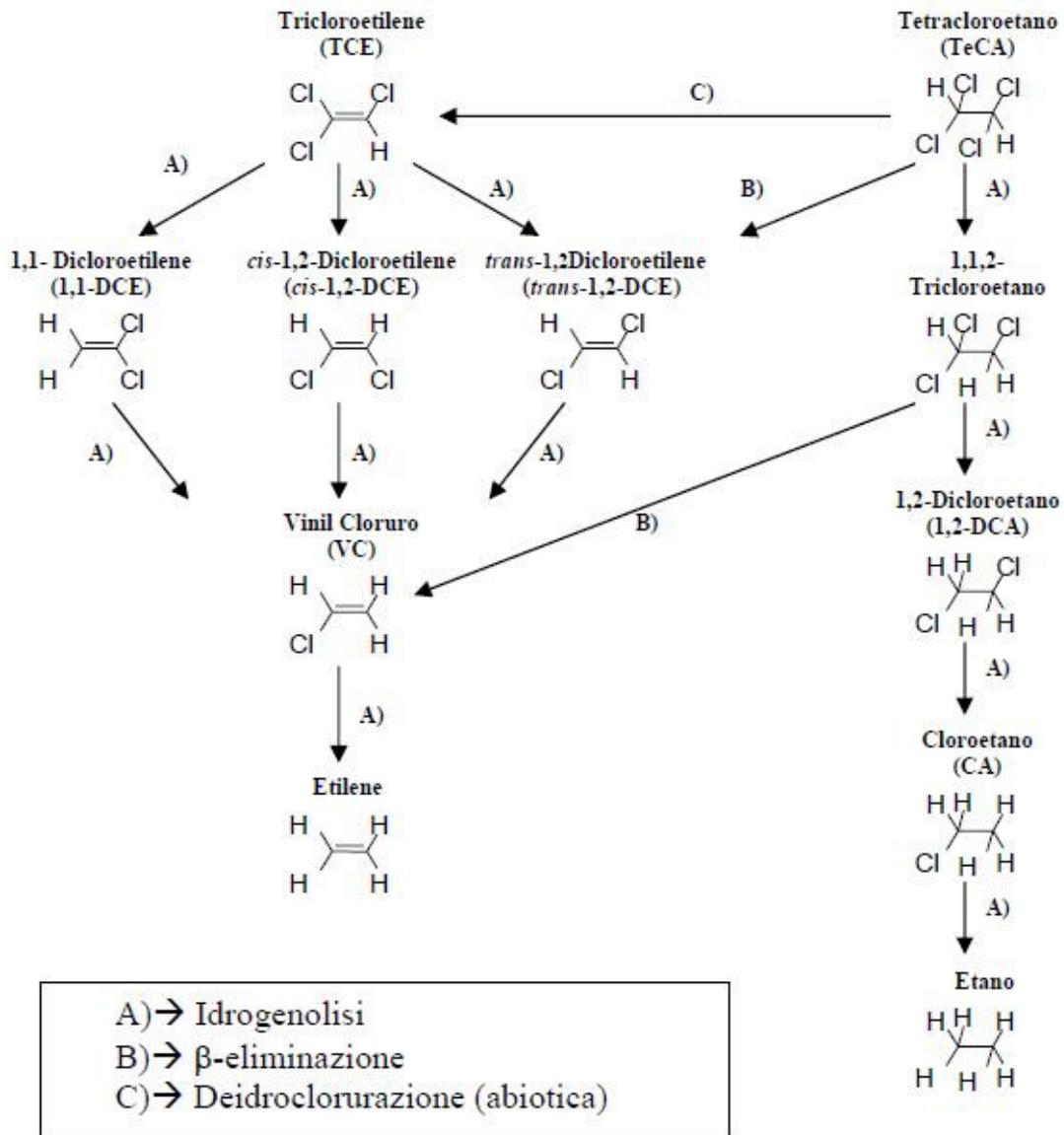
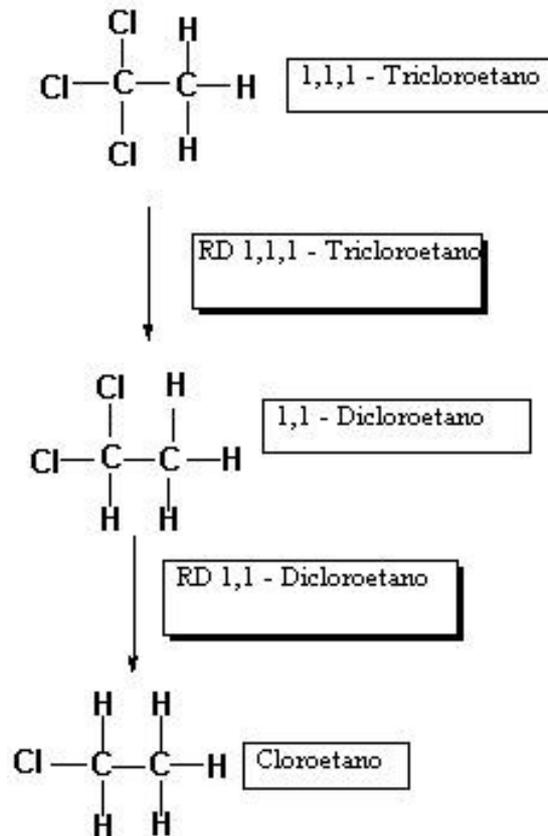


Figura 4.4 – Sequenza dealogenazione riduttiva (RD)  
1,1,1 TCA (da Dodge et alii, 2010 modificato)



#### 4.3.6 – Meccanismi di trasporto e destino dei solventi clorurati negli acquiferi contaminati

Il trasporto degli inquinanti attraverso il suolo fino alle falde è un processo complicato e che dipende dalle caratteristiche idrogeologiche del sito interessato. Solitamente i meccanismi che regolano il trasporto degli inquinanti vengono sintetizzati nella seguente maniera (McCarthy e Semprin, 1994):

- 1) *Convezione*: trasporto di composti solubili sotto l'azione di un gradiente di potenziale idraulico.
- 2) *Dispersione*: variazione di concentrazione dovute a differenti velocità di flusso nel mezzo poroso.

- 3) *Adsorbimento*: ripartizione di un composto tra la fase mobile acquosa e la fase solida fissa.
- 4) *Trasporto di sostanze immiscibili*: movimento di composti insolubili con fase separata da quella acquosa in movimento.
- 5) *Diffusione*: migrazione di molecole di soluto all'interno di pori o matrici solide sotto l'azione di un gradiente di concentrazione.

Alcune delle proprietà degli idrocarburi alogenati alifatici (densità maggiore dell'acqua e minore viscosità) favoriscono una loro migrazione attraverso il suolo con il conseguente raggiungimento delle falde acquifere in seguito a meccanismi di convezione, dispersione e trasporto di sostanze immiscibili e, una volta raggiunto il livello statico a cui si attesta la falda, tali composti continuano ad attraversare tutto lo spessore acquifero fino a che non si attestano su uno strato a bassa permeabilità, formando un "pool" di fase "separata" (fig. 4.5). Lungo tutta la verticale percorsa una porzione di fase separata rimane "intrappolata" nelle porosità della fase solida a causa di forze capillari, creando una fase "immobile".

Durante la permanenza della fase "separata" e della fase "immobile" i composti organo-clorurati si disciolgono nell'acqua di falda, causando una contaminazione la cui entità che dipende dalla superficie di interfaccia DNAPL/acqua, dalla distribuzione della fase separata e dalla velocità di falda.

Il movimento dei contaminanti in fase "disciolta" lungo la direzione di flusso della falda può essere ostacolato e rallentato dalla possibilità di fenomeni di adsorbimento con le particelle solide di terreno.

La capacità di immobilizzazione da parte del suolo è quindi un fattore importante che influisce considerevolmente sul ritardo del trasporto dei contaminanti rispetto alla velocità di falda. Il parametro del fattore di ritardo è funzione della densità media, della porosità efficace e della frazione di materiale organico presente nel suolo e risulta direttamente proporzionale al coefficiente di ripartizione del carbonio organico ( $K_{oc}$ ). Tanto maggiore è la tendenza ad interagire con quel materiale organico, tanto maggiore sarà il fattore di ritardo per quel determinato composto a parità di tutti gli altri parametri (Guzzella, 1993).

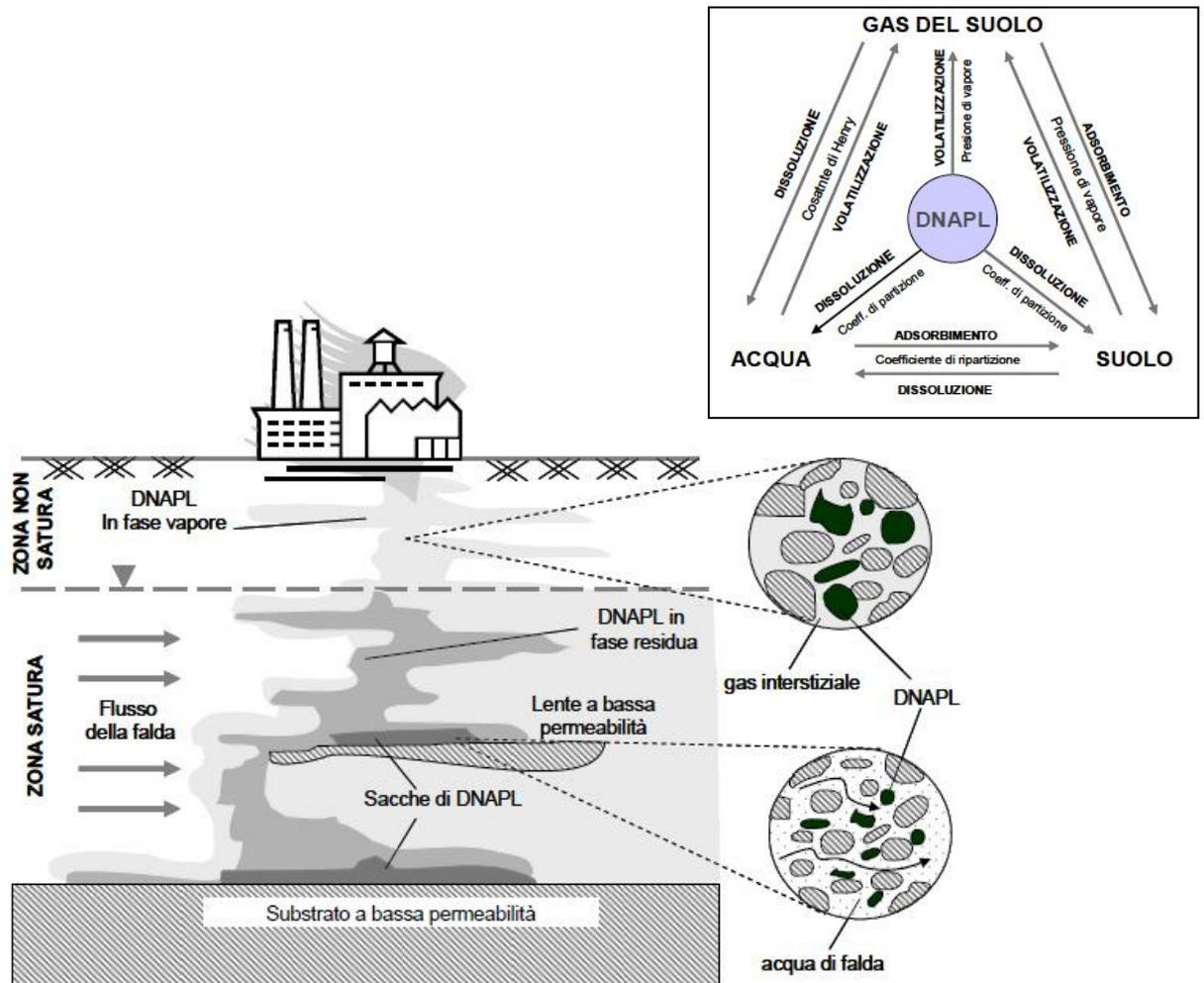


Figura 4.5 – Modello concettuale e schema ripartizione DNAPL nel suolo e sottosuolo (da Majone et alii, 2006)

### *Dinamica dei DNAPLs nella zona non saturata*

L'infiltrazione dei DNAPL nel suolo ha un comportamento fortemente non lineare a causa della forte eterogeneità litologica del mezzo geologico: per questi motivi, durante il movimento di infiltrazione, che presenta comunque una componente verticale predominante, ci può essere un progressivo allargamento con la profondità della zona contaminata e si possono formare orizzonti preferenziali di concentrazione dei composti organo – alogenati. La presenza di flussi idrici, dovuti all'infiltrazione delle precipitazioni meteoriche, può portare alla dissoluzione di parte del DNAPL che, specialmente nelle zone ad alta porosità, possono essere più rapidamente veicolato verso gli strati più bassi del sottosuolo e raggiungere quindi

lo spessore acquifero. Per la fase “volatile”, che come già detto caratterizza molti composti clorurati, c’è la possibilità di migrare nella fase vapore.

I DNAPLs sono inoltre altamente idrofobici e ciò crea delle significative tensioni all’interfaccia fra il DNAPL e l’acqua. Quando, per effetto del loro movimento verso le regioni profonde del sottosuolo, tali sostanze raggiungono la superficie libera dell’acquifero si possono creare delle resistenze al superamento della frangia capillare (Cohen e Mercer, 1993): ne consegue che la massa di contaminante tenderà a stagnare fino a che, con il progressivo aumento della massa stagnante a causa dell’arrivo di altro DNAPL, gli effetti legati alla gravità vinceranno la resistenza esercitata dalla pressione capillare, consentendo così al DNAPL di raggiungere l’acqua. Eterogeneità nella matrice del suolo, legate a variazioni spaziali della porosità, della permeabilità e della dimensione dei grani, possono variare l’altezza della colonna di DNAPL richiesta per vincere la resistenza della frangia capillare.

Riassumendo si può dire che la probabilità che questi composti possano raggiungere la falda è legata ai seguenti fattori:

- volume di contaminante immesso nel suolo;
- tipologia della fonte inquinante;
- entità dell’infiltrazione;
- capacità di ritenzione del terreno.

La conoscenza della struttura e del grado di umidità del settore non saturo del terreno possono consentire una stima della possibilità di intercettazione dell’inquinamento, prima che possa raggiungere la falda, una volta superata la capacità di ritenzione del terreno.

#### *Dinamica dei DNAPLs nella zona satura*

Quando gli idrocarburi clorurati raggiungono la superficie di falda, si verifica un flusso lento verso il basso perché, a causa della loro idrofobicità, devono riuscire a spostare l’acqua presente nei pori del mezzo saturo; la componente orizzontale del moto non ha un’importanza decisiva ed il fluido tende ad approfondirsi nella zona satura, fino a raggiungere un livello a bassa permeabilità che può essere sia il limite inferiore dell’acquifero che lenti di materiali poco permeabili.

Nel momento in cui giunge al substrato di “appoggio”, il fronte del DNAPL tende a disporsi e ad allargarsi al di sopra di questo livello e, a causa della maggiore densità rispetto

all'acqua e alla pressione della colonna di massa sovrastante, può migrare anche in senso contrario alla direzione di flusso della falda fino a quando la pressione del fluido ed il carico idraulico non si equilibrano.

La forma assunta dagli idrocarburi al contatto con il substrato è di difficile perimetrazione, a causa dell'andamento spesso irregolare di quest'ultimo e per la presenza di livelli caratterizzati da una diversa conducibilità idraulica. Altro aspetto particolarmente importante da notare, è che il "pool" di materiale inquinante può raccogliersi in depressioni del substrato in cui il regime del flusso idrico sotterraneo può localmente avere caratteristiche diverse (Majone et alii, 2006).

#### 4.3.7 – Protocolli di caratterizzazione

L'approccio alla bonifica di un sito contaminato è una procedura piuttosto complessa in cui generalmente la prima fase consiste in un piano di caratterizzazione generale.

Il primo problema che si riscontra è l'adozione di metodologie e di test opportuni da effettuare per poter valutare le caratteristiche del sito inquinato. Certamente è necessario, nella fase propedeutica, comprendere quale sia il tipo di contaminante su cui è interesse operare perché, come abbiamo visto nel caso dei DNPL, il destino dei composti in falda dipende strettamente dalle loro proprietà chimiche e perciò metodologie e test devono essere congruenti all'inquinante. Quando si parla perciò di *protocollo* si intende stabilire una procedura di caratterizzazione sito – specifica che abbia come obiettivo finale la verifica di ipotesi di intervento di bonifica. Un protocollo di caratterizzazione di questo tipo è perciò molto più specifico di una caratterizzazione generale volta a determinare semplicemente estensione e tipologia della contaminazione.

Nel caso specifico dei solventi clorurati alifatici, esistono a livello internazionale due protocolli, finalizzati rispettivamente alla valutazione della possibilità di attuazione naturale o accelerata (enhanced) (Majone et alii, 2006).

Il primo protocollo (Technical protocol for evaluating natural attenuation of chlorinated solvents in groundwater – Weidemeier et alii, 1998) è pubblicato dall'EPA ed è mirato alla verifica della possibilità che in un particolare acquifero i processi di attenuazione naturale (processi di cui fanno parte l'immobilizzazione, l'adsorbimento, la diluizione e la

degradazione biologica) possano essere da soli in grado di raggiungere la decontaminazione del sito entro tempi accettabili e condizioni ambientali compatibili con la sicurezza.

Il secondo protocollo è il cosiddetto protocollo tecnico RABBIT (“A treatability test for evaluating the potential applicability of the reductive anaerobic biological in situ treatment technology to remediate chloroethenes” – Batterelle Memorial Institute, Cornell University, EPA) che descrive un approccio più completo che, oltre alla valutazione dell’attenuazione naturale, include una fase di test di trattabilità con lo scopo di determinare il potenziale per l’accelerazione della dechlorazione riduttiva in situ attraverso azioni specifiche come l’aggiunta di substrati riducenti.

Entrambi i protocolli si basano (almeno nella fase iniziale) su un sistema di punteggi, che si basa sulle caratteristiche del sito, in base alla sommatoria delle quali il sito va a collocarsi in una certa posizione in graduatoria (ranking): sulla base di questa classifica il protocollo può prevedere che la modalità di contaminazione sia accettata, scartata o sottoposta a verifica con un approfondimento della caratterizzazione.

La procedura del RABBIT si articola ad esempio in quattro distinte fasi:

- *caratterizzazione preliminare*: viene eseguita una raccolta di informazioni di tipo chimico, geochimico, idrogeologico, con la finalità di classificare il sito rispetto alla potenzialità della RD naturale o accentuata (viste le condizioni ambientali che influenzano la RD vengono considerate anche: condizioni redox, la presenza di accettori e donatori di elettroni e di prodotti di metabolismi tipicamente anaerobi);
- *caratterizzazione dettagliata e modellazione*: la caratterizzazione viene eseguita in una determinata collocazione e con una scala ridotta, sulla base dei risultati della prima fase. Sono previste in questa seconda fase test ad hoc della distribuzione dei contaminanti e delle caratteristiche idrogeologiche e geochimiche al fine di confermare l’applicabilità del protocollo e progettare le fasi successive (studi di microcosmo e test di campo);
- *studi di trattabilità a scala di laboratorio (microcosmo)*: in laboratorio vengono condotte prove incubando il materiale acquifero e/o l’acqua di falda in condizioni ambientali differenti (sia simili a quelle in – situ che differenti). Per ogni test viene monitorato nel tempo (circa 6 mesi) l’andamento dei composti clorurati e altri parametri (substrati, accettori di elettroni);

- *verifica in campo in scala pilota*: alla fine delle tre fasi viene condotto un esperimento di campo in grado di confermare o meno le indicazioni ricevute dagli studi di microcosmo e in cui viene anche valutato l'effetto della formulazione ammendante (substrato e/o nutrienti) che, nei test di microcosmo, è stata ritenuta la più efficace nell'accelerare la dechlorazione riduttiva e portarla fino ad etilene.

#### 4.3.8 – Trattamenti di bonifica

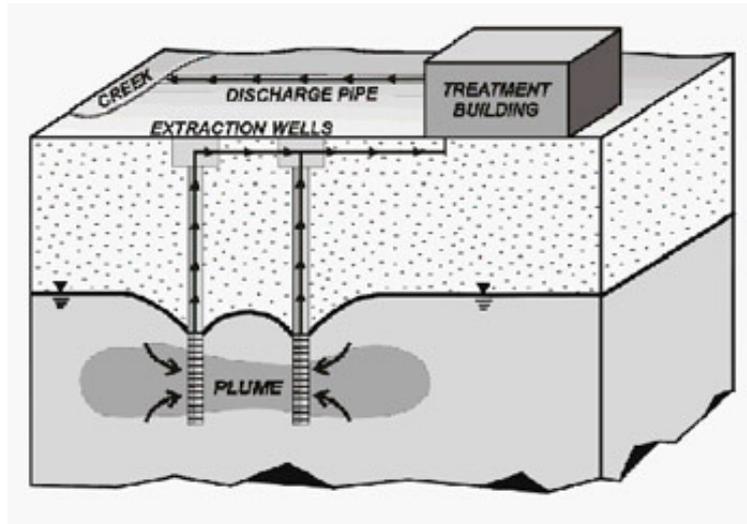
Per la bonifica delle falde contaminate da composti organo – alogenati sono state sviluppate diverse tecnologie di bonifica; queste si basano su processi di tipo chimico, fisico, chimico-fisico e biologico. Di seguito verranno proposti in maniera sintetica quelle che sono le principali tecniche che vengono generalmente divise in due gruppi: trattamenti *in – situ*, nei quali l'intervento sulle acque avviene direttamente sul posto e senza necessità di emungimento, e trattamenti *ex – situ* che richiedono l'emungimento dell'acqua di falda e il suo trattamento in loco (on – site) o al di fuori dell'area (off – site) (Majone et alii, 2006).

##### *Pump and treat*

Il sistema “pump and treat” rappresenta la tecnica di trattamento convenzionale (in Italia è la più utilizzata). La strategia di intervento è molto semplice e consiste nel captare ed emungere l'acqua contaminata per poi trattarla in uno specifico sistema in superficie (che può sfruttare proprietà fisiche, chimiche o biologiche dei contaminanti trattati) fino a raggiungere concentrazioni finali congrue ai limiti di accettabilità per le acque sotterranee. Dopo il trattamento superficiale le acque vengono reiniettate nel sottosuolo o scaricate in corpi idrici superficiali (fig. 4.6).

Questo è in genere un sistema facile da progettare e che apparentemente costituisce un metodo abbastanza economico di trattamento: il problema è riuscire in questo caso a fare una previsione sul periodo di attività del sistema “pump and treat” che, per tempi lunghi di operatività, può divenire antieconomico.

Figura 4.6 – Schema di sistema "pump and treat"(da Gigliobonifiche)

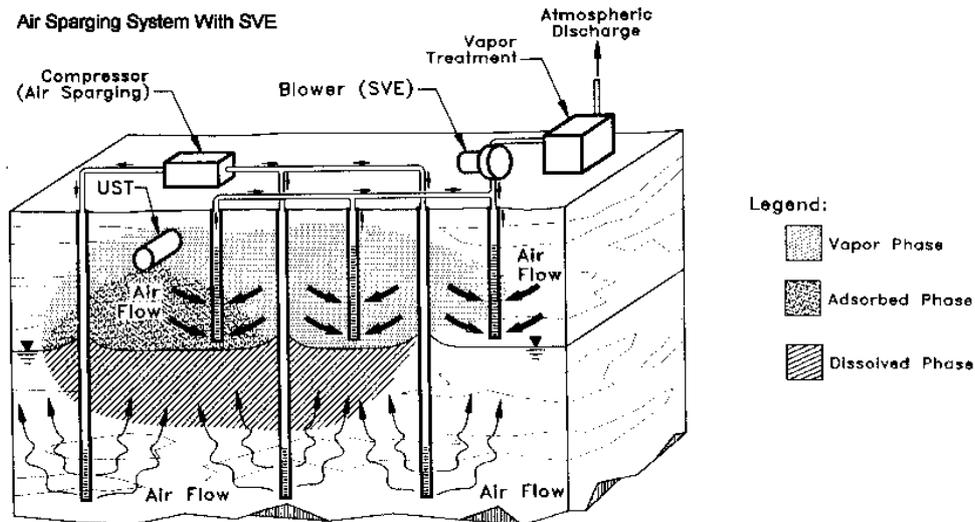


#### *Air – sparging*

La tecnica dell'air – sparging (fig. 4.7) viene utilizzata nel caso di contaminazione da composti organici volatili (VOC) e/o composti biodegradabili aerobicamente; si basa sull'iniezione in pressione di aria al di sotto del livello di falda allo scopo di veicolare il VOC al di sopra della zona satura.

Il meccanismo del processo si basa sul tentativo di volatilizzare i composti assorbiti o intrappolati sulla matrice solida dell'acquifero e, nel caso di contaminanti biodegradabili aerobicamente, stimolare l'attività microbica tramite l'insufflazione di ossigeno. Per garantire il controllo del processo di estrazione dei gas si utilizza un sistema di estrazione vapore gestito da una pompa a vuoto. La bontà di questa procedura dipende dalla permeabilità ed omogeneità dei terreni e dalle caratteristiche di volatilità del contaminante (è un ottimo metodo per rimuovere la fase "volatile" dei composti organo – clorurati dotati di estrema volatilità).

Figura 4.7 – Schema del sistema air – sparging (da NM Enviroment department, 2003)

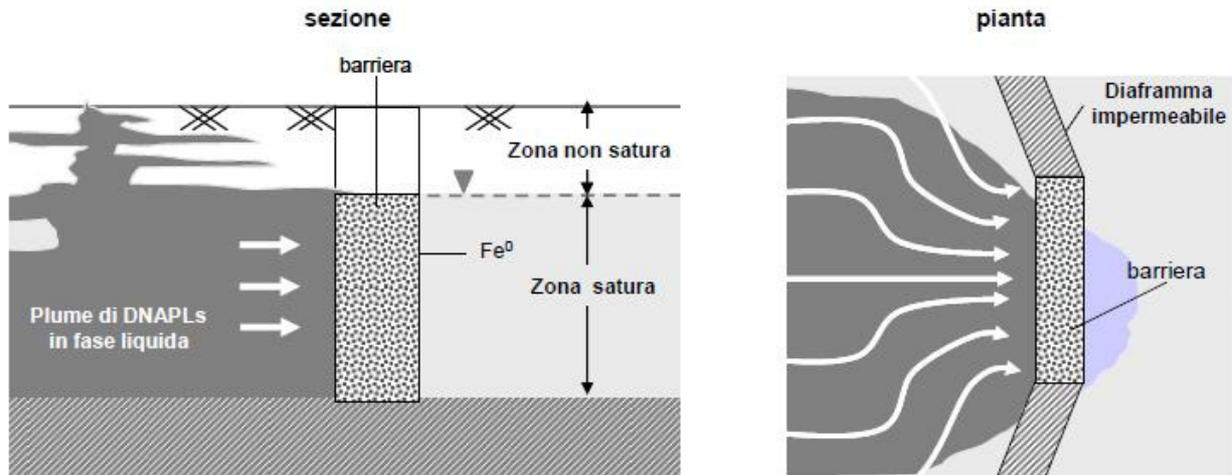


### *Barriere permeabili*

Le barriere permeabili (fig. 4.8) costituiscono uno dei sistemi più recenti proposti per il trattamento di siti contaminati. Questa tecnologia sfrutta la possibilità di collocare nel terreno, ortogonalmente alla direzione di flusso, un materiale reattivo permeabile in modo che, sfruttando il carico idraulico naturale, l'acqua contaminata si muova attraverso la barriera cercando di instaurare dei processi chimico – fisici o biologici che consentano di degradare, immobilizzare o adsorbire il contaminante.

Al contrario del “pump and treat”, le barriere reattive richiedono un grande sforzo di caratterizzazione sito – specifica perché, per ottimizzare i processi che avvengono all'interno della barriera, è necessario ad esempio tenere in considerazione le cinetiche delle reazioni in rapporto alla velocità di flusso e riuscire a disporre nel modo più opportuno la barriera. In termini economici, la necessità di un trattamento a lungo periodo di acqua contaminata permette di abbattere i costi provenienti dal notevole lavoro propedeutico necessario per la realizzazione di una barriera reattiva.

Figura 4.8 – Schema di una barriera reattiva permeabile (da Majone et alii, 2006).



#### *Ossidazione in situ*

L'ossidazione in situ consiste nell'iniezione di composti fortemente ossidanti all'interno dell'acquifero (ma anche nel non saturo) insieme a prodotti che possano catalizzare la reazione di ossidazione. L'effetto degli ossidanti sui composti organici volatili è quello di trasformarli in composti inorganici non pericolosi, quali anidride carbonica, cloruri ed acqua. La buona riuscita dell'ossidazione in situ dipende dall'adeguata interazione tra agente ossidante e contaminante (bisogna tenere conto però che i reagenti possono essere consumati da altri substrati ossidabili). I benefici di questo metodo sono la distruzione del contaminante, il costo relativamente basso e la rapidità di trattamento. I composti organici clorurati volatili del PCE e TCE (VOC) sono particolarmente suscettibili all'ossidazione e si può arrivare ad una loro completa degradazione in anidride carbonica, cloruri ed acqua.

#### *Monitored Natural Attenuation*

La *monitored natural attenuation* (MNA) consiste nell'attento monitoraggio dei fenomeni spontanei che possono avvenire nel suolo e nel sottosuolo e che portano all'attenuazione progressiva dei livelli di contaminazione. Nell'ambiente acquifero possono intervenire fenomeni di tipo chimico – fisico (adsorbimento, volatilizzazione, scambio ionico), meccanico (trasporto e dispersione) e biologico (attività microbica) in grado di degradare gli inquinanti a forme meno pericolose per la salute umana. Qualora questi processi siano sufficienti, determinando un'attenuazione nei tempi e nei modi consentiti, è possibile

lasciare evolvere la decontaminazione monitorandone il decorso. Per giungere a tale valutazione però è necessario identificare e quantificare chiaramente i meccanismi di attenuazione tramite un accurato piano di monitoraggio e una definizione completa del modello concettuale. Qualora i tempi e i modi in cui interviene la MNA non siano considerati completi o sufficienti a degradare l'inquinamento è possibile intervenire tramite una stimolazione di determinati processi (*enhanced monitored natural attenuation*).

#### *Enhanced in-situ biodegradation*

L'Enhanced in situ biodegradation si basa sulla possibilità di accelerare l'attività dei microrganismi capaci di degradare i contaminanti specifici.

Tale obiettivo può essere raggiunto mediante due strategie: *bioenhancement* (stimolazione dell'attività microbica cercando di instaurare un ambiente favorevole alla loro crescita) e *bioaugmentation* (inoculazione di particolari ceppi microbici alloctoni in funzione della loro specifica capacità metabolica). La seconda strada è più difficile da intraprendere per via delle limitazioni legislative vigenti su inoculi di batteri alloctoni, mentre il primo metodo è più utilizzato.

Nel caso dei composti organo – alogenati l'obiettivo della enhanced in-situ biodegradation è proprio quello di favorire la dechlorazione riduttiva anaerobica. In questo processo di intervento c'è bisogno di un forte controllo dei parametri ambientali ed è soprattutto necessario il monitoraggio della progressiva biodegradazione per evitare l'accumulo di prodotti, come il cloruro di vinile, più pericolosi rispetto ai composti originari.

#### **4.4 – L'INQUINAMENTO DELLA BASSA VALLE DEL F.CHIENTI**

I dati provenienti dalle tre campagne di rilevamento e raccolta campioni, per le analisi riguardanti la concentrazione dei solventi clorurati nell'acqua di falda del basso bacino del F.Chienti, hanno permesso di produrre una cartografia in grado di presentare la distribuzione dei composti organici alogenati. Nelle carte viene proposta sia l'isocona che rappresenta le concentrazioni soglia di contaminazione per le acque potabili secondo la normativa vigente

(D.lgs. 152/06), sia l'isocona che rappresenta il limite di rilevabilità per un determinato composto.

#### *4.4.1 – Concentrazione Tetracloroetilene (PCE) nel basso bacino del F.Chienti*

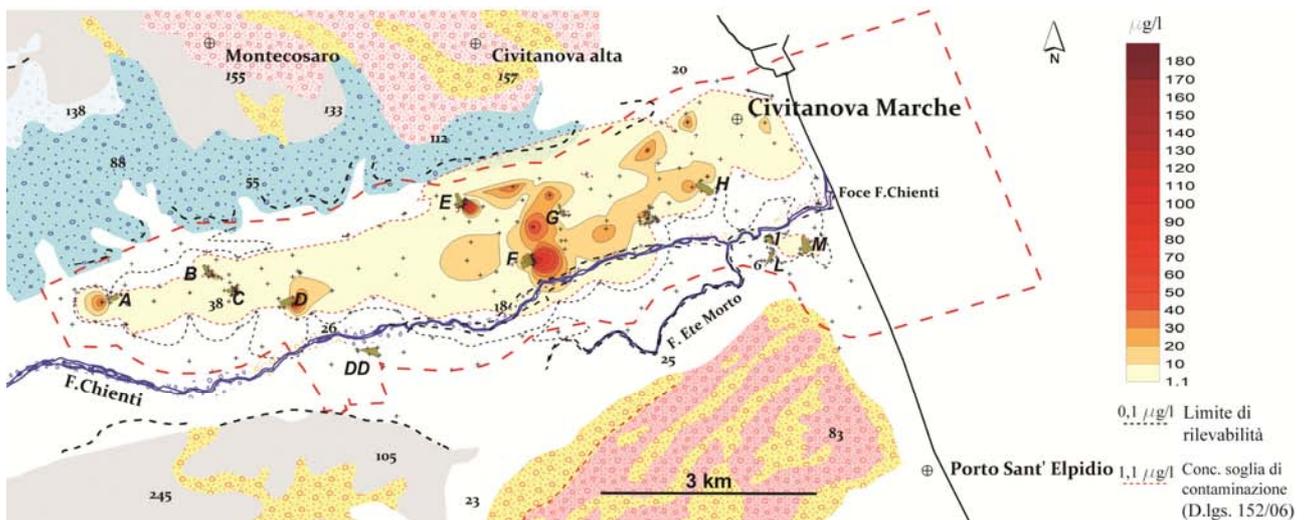
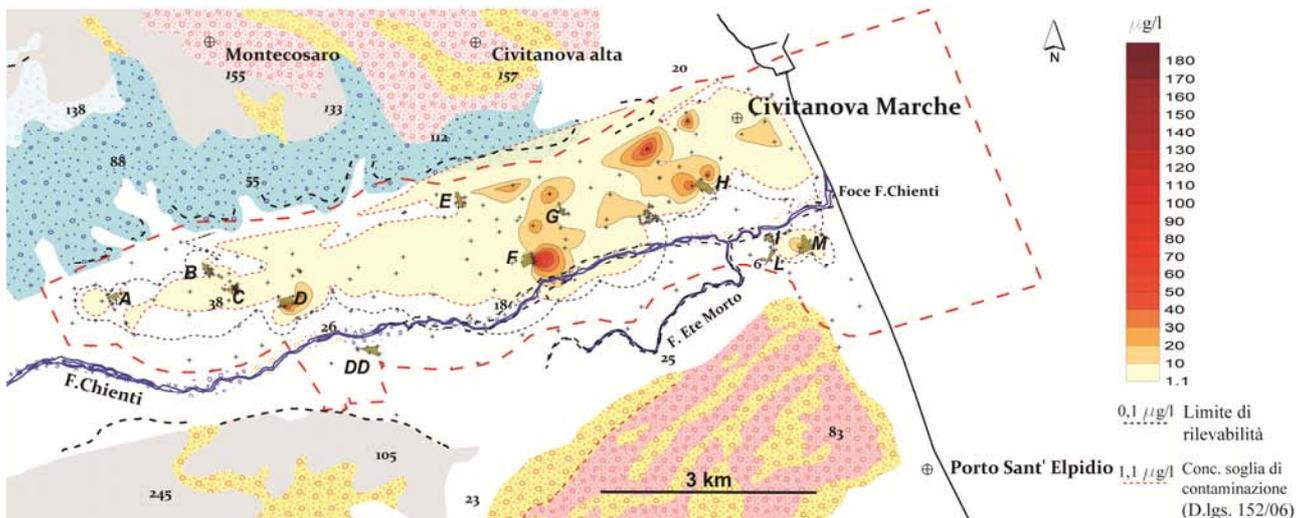
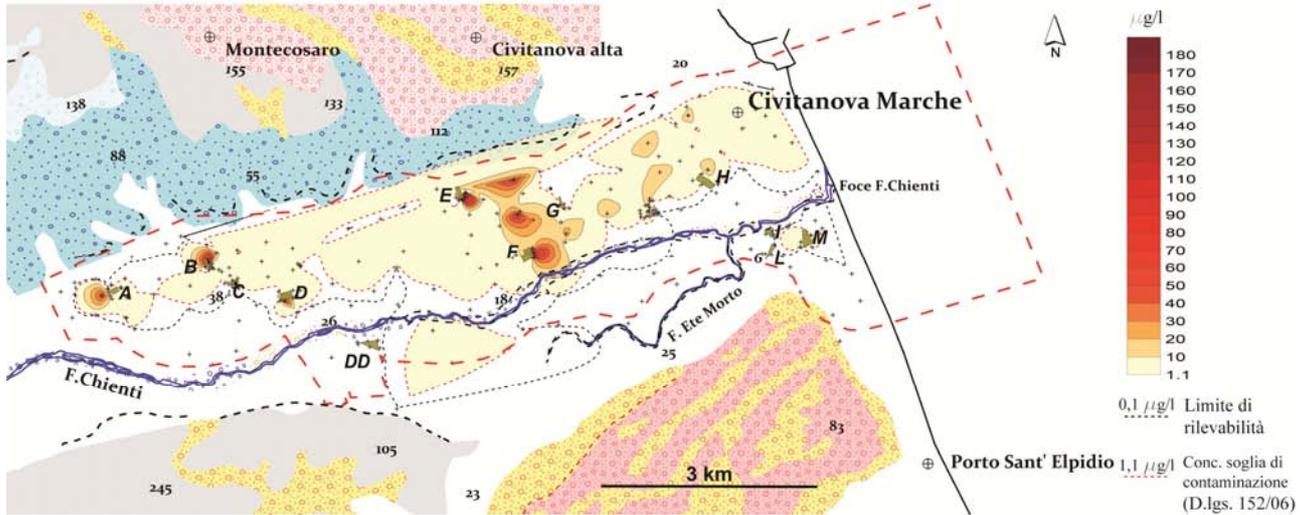
In questo primo paragrafo verrà analizzata la distribuzione di tetracloroetilene (PCE) (fig. 4.9, 4.10 e 4.11), in modo da esporre la situazione della concentrazione di questo solvente clorurato, origine dall'inquinamento diffuso nella bassa valle del fiume Chienti, a distanza di 10 anni (1997) dal suo primo rilevamento nella falda di subalveo.

Osservando la distribuzione della concentrazione di PCE, nelle tre campagne di analisi chimiche, il primo aspetto che risulta evidente è che nel settore in sinistra idrografica rispetto al fiume Chienti, la concentrazione del tetracloroetilene (PCE) è ancora al di sopra della concentrazione limite prevista dal D.lgs. 152/2006 (1,1 µg/l). Sono altresì presenti in destra idrografica, rispettivamente presso la zona al di sotto del punto DD (nella campagna del 05/2007) e nell'area all'interno dei punti I, L e M, settori che presentano dei livelli di concentrazione fuori norma, seppur la loro estensione sia più ristretta.

L'estensione dell'area con concentrazioni superiori ai 1,1 µg/l (soglia di contaminazione) non subisce notevoli variazioni nell'arco delle tre campagne, ad esclusione delle zone ubicate presso i terrazzi alluvionali nel settore nord – occidentale.

Nella parte mediana del bacino la contaminazione da PCE raggiunge la massima estensione laterale. Questa situazione risulta congruente con gli scambi ipotizzati tra falda e fiume che provocano una diluizione delle acque dell'acquifero, abbassandone le concentrazioni, nel settore compreso tra il punto D e DD e presso la centrale di sollevamento di Civitanova Marche. Quest'ultima sembra poter convogliare, all'interno del suo ampio cono di emungimento, la contaminazione da PCE proveniente sia dalle zone vicino al punto H che da quella proveniente dal settore nei pressi del punto G.

Figure 4.9, 4.10 e 4.11 – Distribuzione delle concentrazioni del PCE nelle campagne del 05/2007, 08/2007 e 01/2008 (dall'alto in basso)



A partire dalla campagna del 08/2007 l'estensione laterale della concentrazione del PCE sembra diminuire progressivamente, nel settore centro – orientale, in quelle zone più vicine ai terrazzi fluviali: probabilmente questo assetto è implicabile alla variazione di contributi esterni di flusso provenienti dai vicini terrazzamenti. La distribuzione delle concentrazioni di PCE non è di immediata comprensione e non mantiene un andamento costante nel tempo, infatti il segnale è molto variabile. Si può notare dalle isocone come, a seconda del periodo di rilevamento, si possa registrare un abbattimento delle concentrazioni piuttosto significativo; nel punto E si passa da concentrazioni che nella prima e nella terza campagna raggiungono valori di circa 200 µg/l, mentre nella seconda si arriva ad avere valori intorno ai 12 µg/l.

Altro motivo che desta perplessità è il fatto che le concentrazioni maggiori non sembrano essere sempre congruenti con le probabili fonti della contaminazione indicate dall'ARPAM: nel settore circostante i punti E, F e G, non c'è sempre corrispondenza tra le isocone e la presenza di una sorgente inquinante. In due settori, a valle del punto E e tra i punti F e G, viene rilevato un incremento dei valori di concentrazione del PCE non riferibili alla presenza diretta di un potenziale centro di contaminazione. Anche più a valle, nella zona settentrionale al di sopra del punto H, vengono identificate aree isolate non connesse alla presenza di suolifici.

Nel punto A le concentrazioni maggiori vengono rilevate poco a monte del passaggio attraverso la possibile sorgente contaminante, mentre a valle vengono rilevati valori di concentrazioni tendenzialmente minori.

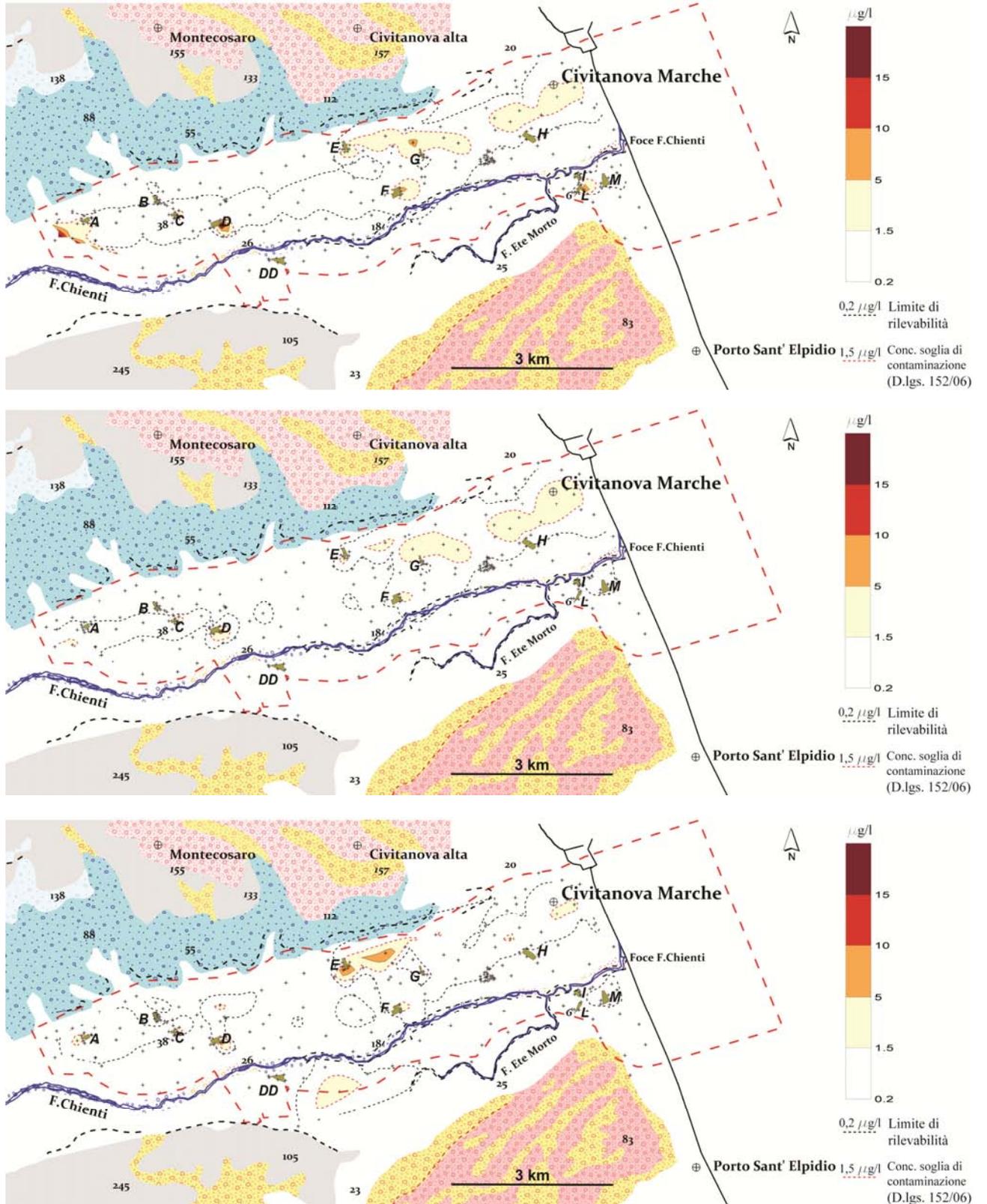
Nel punto F le isocone delineano un'area con un'estensione e con valori di concentrazioni che non subiscono variazioni significative nel corso del tempo.

#### *4.4.2 – Prodotti della degradazione del PCE nel basso bacino del F.Chienti*

Sono state realizzate delle carte in cui viene mostrata la distribuzione delle concentrazioni dei prodotti della degradazione del PCE (fig. 4.12 – 4.23) per verificare la presenza o meno di sottoprodotti del processo degradativo dei composti organo – alogenati; la cartografia è stata suddivisa in base al composto considerato.

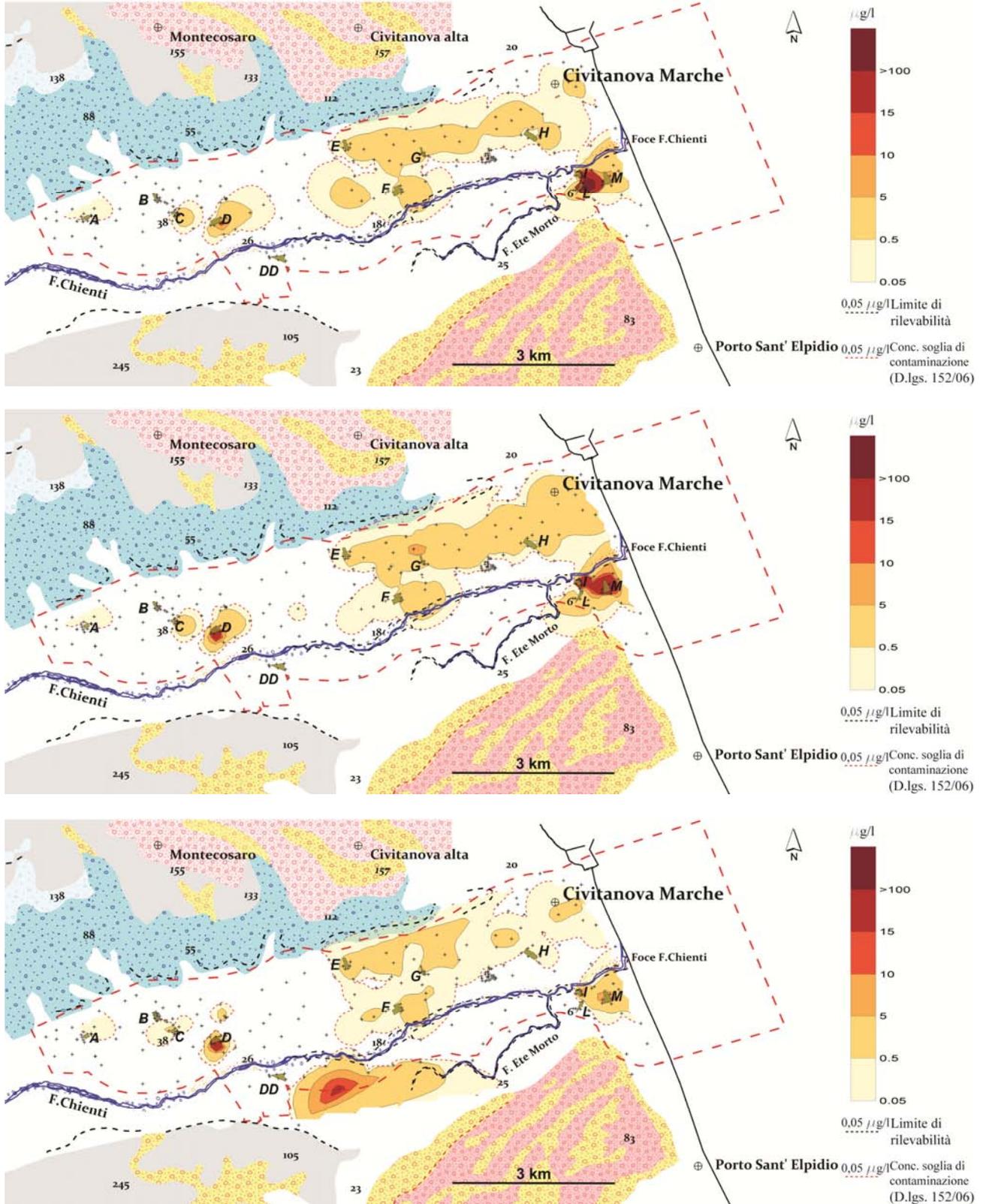
Distribuzione concentrazioni TCE

Figure 4.12, 4.13 e 4.14 – Campagna 05/2007, 08/2007 e 01/2008 (dall'alto in basso)



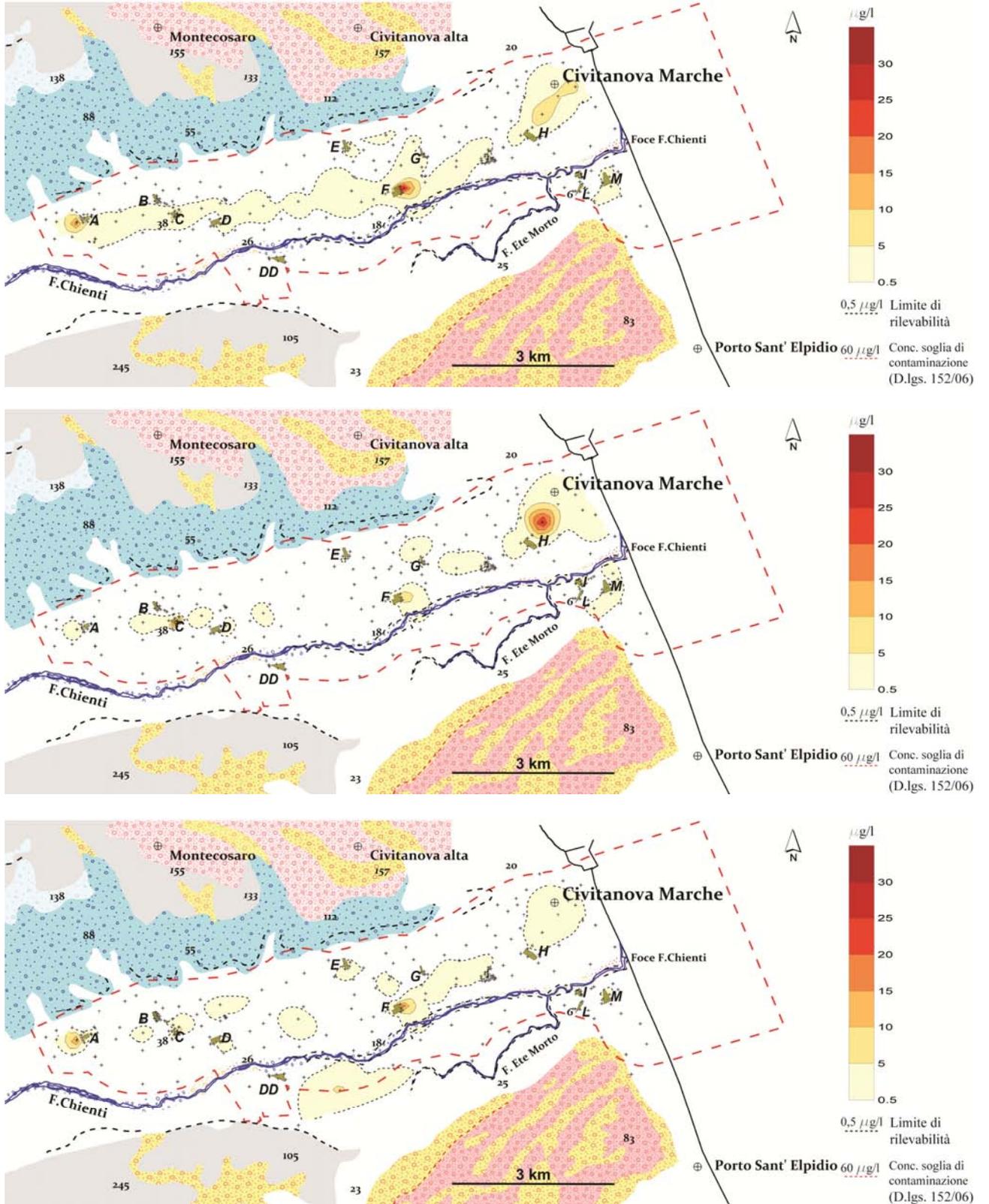
Distribuzione concentrazioni 1,1 DCE

Figura 4.15, 4.16 e 4.17 – Campagna 05/2007, 08/2007 e 01/2008 (dall'alto in basso)



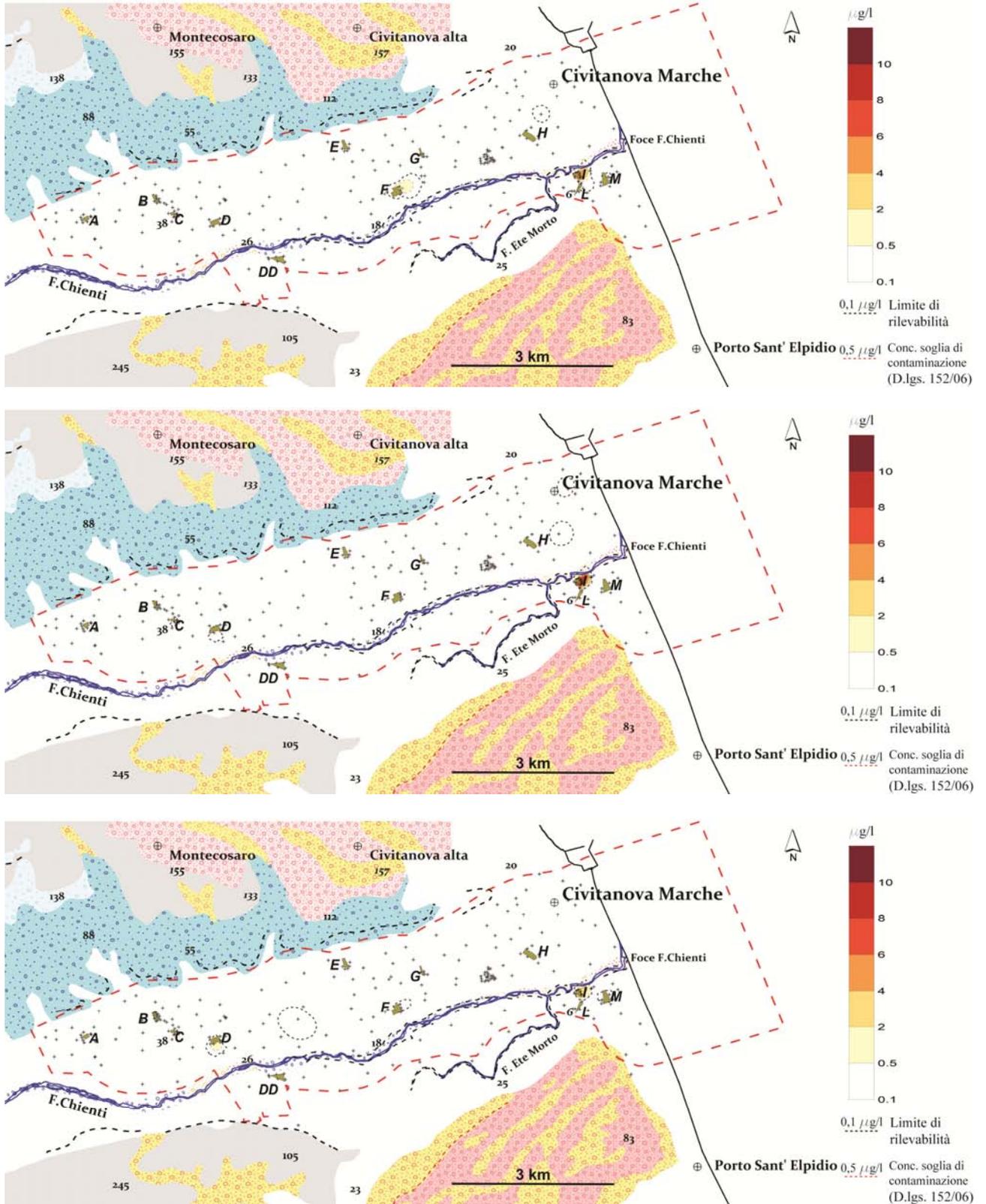
Distribuzione concentrazioni 1,2 DCE

Figura 4.18, 4.19 e 4.20 – Campagna 05/2007, 08/2007 e 01/2008 (dall'alto in basso)



Distribuzione concentrazioni VC

Figura 4.21, 4.22 e 4.23 – Campagna 05/2007, 08/2007 e 01/2008 (dall'alto in basso)



#### 4.4.3 – Valutazione dei prodotti della degradazione del PCE

Come si può osservare dalle carte realizzate, nell'acquifero del basso bacino del F.Chienti sono presenti prodotti della sequenza di dealogenazione del PCE: la distribuzione delle loro concentrazioni non è però omogenea. Tra tutti i composti, quello che sembra avere una minore presenza, è il cloruro di vinile (VC) che risulta essere presente in zone limitate.

Procedendo per gradi, nell'analisi della distribuzione dei prodotti di degradazione del tetracloroetilene, il primo composto organo – alogenato, che segue il PCE nella sua sequenza di dealogenazione, è il tricloroetilene (TCE). Il TCE ha un limite di rilevabilità di 0,2 µg/l<sup>18</sup> e un limite di legge (D.lgs. 152/06) fissato a 1,5 µg/l: questo composto viene rilevato in larga parte della falda di subalveo (ad eccezione del settore mediano in cui, a partire dalla campagna del 08/2007, non ne viene segnalata la presenza). Il valore limite per le acque potabili viene superato solamente nelle zone corrispondenti alle probabili sorgenti di contaminazione. Proprio in questi punti si rilevano anche le concentrazioni massime che, in alcuni casi, si attestano a valori superiori ai 15 µg/l (a monte del punto A, nella campagna del 05/2007, è stata registrata una concentrazione di 33,6 µg/l).

Osservando la distribuzione del TCE nelle tre campagne, le zone in cui vengono superati i limiti normativi sembrano progressivamente ridursi, ad eccezione del settore intorno al punto E in cui la presenza di valori elevati di tetracloroetilene è piuttosto costante. Desti particolare curiosità sia il settore orientale, nella parte più estrema del bacino, in cui riesce difficile, in base ai dati a nostra disposizione, stabilire una causa per la presenza del TCE e il settore a valle del punto DD in cui, nella terza campagna, compaiono valori superiori agli 1,5 µg/l.

Dall'assetto della distribuzione del tricloroetilene nelle prime due campagne si riesce anche ad osservare una tendenza dei “pennacchi” di questo composto a convergere verso il gruppo di pozzi della centrale di sollevamento di Civitanova Marche (situata a metà tra il punto F e H). Nel punto H, come si era rilevato per il caso del PCE, le isocone che corrispondono alle concentrazioni maggiori del TCE hanno una posizione che si discosta rispetto all'ubicazione della probabile sorgente di inquinamento. Nel gruppo di punti I,L,M si

---

<sup>18</sup> Per questo motivo la scala delle concentrazioni è stata fissata a partire dal valore di 0.3 µg/l, perché al di sotto di tale quantità (0,2 µg/l) è posto il limite di determinabilità strumentale.

osserva in fine una netta diminuzione del TCE che passa da valori superiori ai 5 µg/l a valori appena al di sopra del limite di determinabilità.

Nella sequenza di dealogenazione del PCE, il tricloroetilene è susseguito dal dicloroetilene (DCE): questo viene usualmente distinto in 1,1 DCE e 1,2 DCE (dipendente dalla posizione del cloro nella formula di struttura).

Il 1,1 DCE è ritenuto essere un agente fortemente cancerogeno, mentre il 1,2 DCE<sup>19</sup> si ritiene che abbia un grado di tossicità inferiore: esistono di conseguenza limiti normativi differenti per quanto riguarda la loro presenza nelle acque potabili. Per il 1,1 DCE è stata stabilita una concentrazione limite di 0,05 µg/l (coincidente con il limite di determinabilità) mentre per il 1,2 DCE il limite previsto è di 60 µg/l (limite determinabilità = 0,5 µg/l). Il secondo composto ha una concentrazione, nell'acquifero di subalveo, che mediamente è compresa tra gli 0,5 µg/l e i 5 µg/l; in nessun caso vengono superati i 60 µg/l posti dalla normativa e, solo in alcuni settori il 1,2 DCE, raggiunge picchi di 30 µg/l in aree che sembrano avere però un'estensione molto ridotta (A, E, H). A valle del punto DD viene indicata, nella terza campagna, la presenza di 1,2 DCE. Più significativo e decisamente più interessante è viceversa la distribuzione della concentrazione di 1,1 DCE. Nell'acquifero del basso bacino del F.Chienti, il limite di concentrazione, per questo composto, viene superata in larga parte dell'area in esame e mediamente si attesta ad un valore di circa 5 µg/l (100 volte il limite di legge previsto).

La situazione che però desta più attenzione, è quanto avviene nei pressi del gruppo di punti I, L e M: nella prima campagna è stata individuato un punto (sl3) in cui è stato rinvenuto il valore di 857 µg/l, nella seconda campagna si è rilevato un valore (nel punto si2) di 271,7 µg/l, mentre nella terza è stata registrata una concentrazione di 50,8 µg/l (si2). Anche nel caso del 1,1 DCE nella terza campagna di indagini viene notata la comparsa, a valle del punto DD, di solventi clorurati con valori, in questo caso, superiori ai 15 µg/l.

L'ultimo composto della sequenza di dealogenazione del PCE è il cloruro di vinile (VC): è un composto ad elevata tossicità tanto che l'uso è estremamente nei prodotti di consumo (fino al 1974 venisse usato come propellente per bombolette spray). I suoi effetti cancerogeni sono stati riconosciuti da tempo e hanno dato luogo a vertenze legali simili a quelle avute per l'amianto. Il limite di determinabilità è di 0,2 µg/l ed ha una concentrazione

---

<sup>19</sup> Il 1,2 dicloroetilene ha due isomeri: il 1,2 cis-dicloroetilene e il 1,2 trans-dicloroetilene.

limite fissata a 0,8 µg/l. Nella falda di subalveo il VC è scarsamente segnalato (solo nel punto D e nel punto F) tanto che solo in pochi ristrette aree viene superato il limite di determinabilità. Interessante è però notare come si possano raggiungere significative concentrazioni nel settore dei punti I,L, e M dove si è arrivati a rilevare una concentrazione nelle acque di circa 10 µg/l.

#### *4.4.4 – Concentrazione 1,1,1 tricloroetano (TCA) nel basso bacino del F.Chienti*

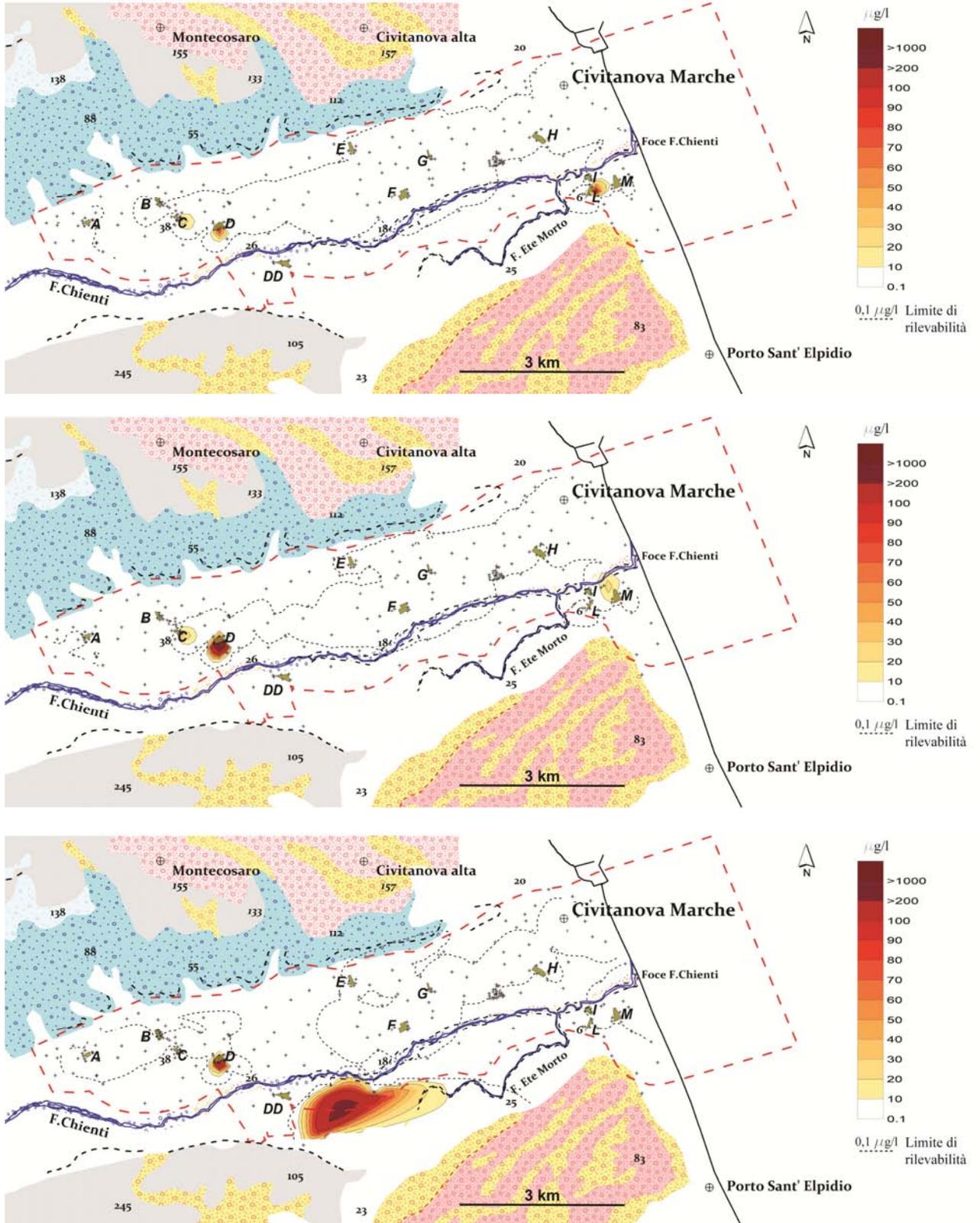
Le analisi chimiche dell'ARPAM hanno riguardato, oltre all'indagine sul PCE e sui composti derivanti dal processo di dealogenazione, anche il rilevamento della presenza dell'1,1,1 tricloroetano (TCA) solvente che è stato bandito a partire dagli anni '90 dal protocollo di Montreal a causa dei suoi effetti negativi sullo strato ozono e il cui utilizzo industriale è stato sostituito dal PCE.

Vengono riportate le carte (fig. 4.24, 4.25, e 4.26) di distribuzione della concentrazione del 1,1,1 TCA eseguite in base ai dati chimici recepiti dall'ARPAM e che mostrano, a circa 20 anni dalla sua abolizione, la presenza dell'1,1,1 tricloroetano nella falda di subalveo del basso bacino del F.Chienti.

Come si può notare dalle tre campagne di analisi chimiche realizzate, nel 2007 in molti punti di monitoraggio è ancora presente 1,1,1 tricloroetano nella falda di subalveo del F.Chienti con concentrazioni che, nella maggior parte dei casi, sono comprese tra valori di 0,1 µg/l (limite di rilevabilità) e di 10 µg/l (concentrazioni inferiori al limite stabilito dalla normativa recente – D.lgs. 152/06 che fissa il valore di concentrazione limite nelle acque potabili a 200 µg/l).

In alcuni punti, la presenza di 1,1,1 tricloroetano è significativa: nei rilevamenti del 05/2007 nel punto C si raggiungono valori di circa 40 µg/l mentre, nel punto D e nel settore dei punti I,L e M, si supera la soglia dei 200 µg/l.

Figura 4.24, 4.25 e 4.26 – Distribuzione concentrazioni 1,1,1, TCA nelle campagne 05/2007, 08/2007 e 01/2008 (dall'alto in basso)



Nelle successive campagne la concentrazione di 1,1,1 TCA tende ad aumentare: sebbene ancora nella maggior parte dei punti di monitoraggio si rilevano valori al di sotto dei 10 µg/l, nei pressi dei punti ubicati presso il sito C si arriva ad avere valori di 48 µg/l mentre, presso il sito D, si registrano valori di concentrazione di 1777 µg/l nella campagna del 08/2007.

Nell'ultima campagna la distribuzione dell'1,1,1 TCA in sinistra idrografica è circa la stessa rispetto alle altre campagne e vengono registrati ancora valori di concentrazione elevati a valle del punto D (circa 700 µg/l).

Nella campagna del 01/2008, la situazione che desta maggiori perplessità, è quanto viene rilevato a valle del punto DD: nelle campagne del 2007 non era mai stata rilevata la presenza di 1,1,1 tricloroetano, mentre nel 2008 viene registrato un valore di 332 µg/l.

#### 4.4.5 – Concentrazione 1,1 dicloroetano (DCA)

Il 1,1 dicloroetano (DCA) è un sottoprodotto del primo step di degradazione del 1,1,1 TCA.

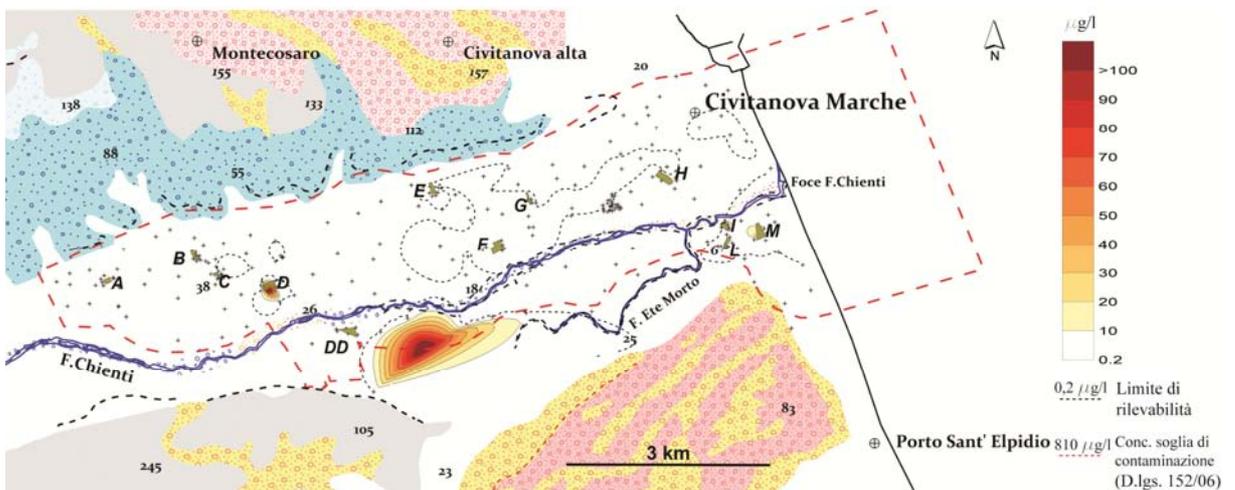
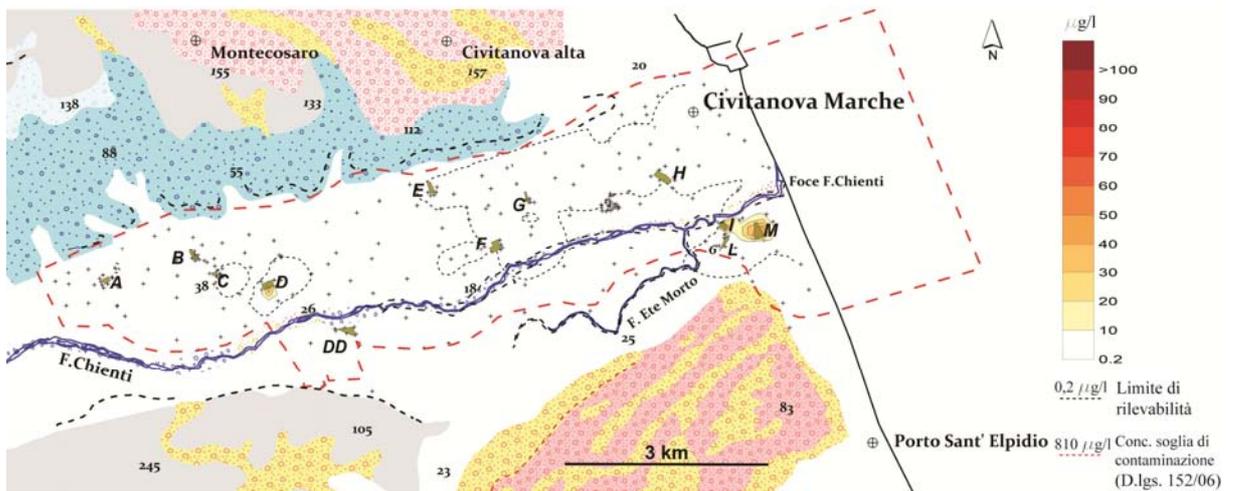
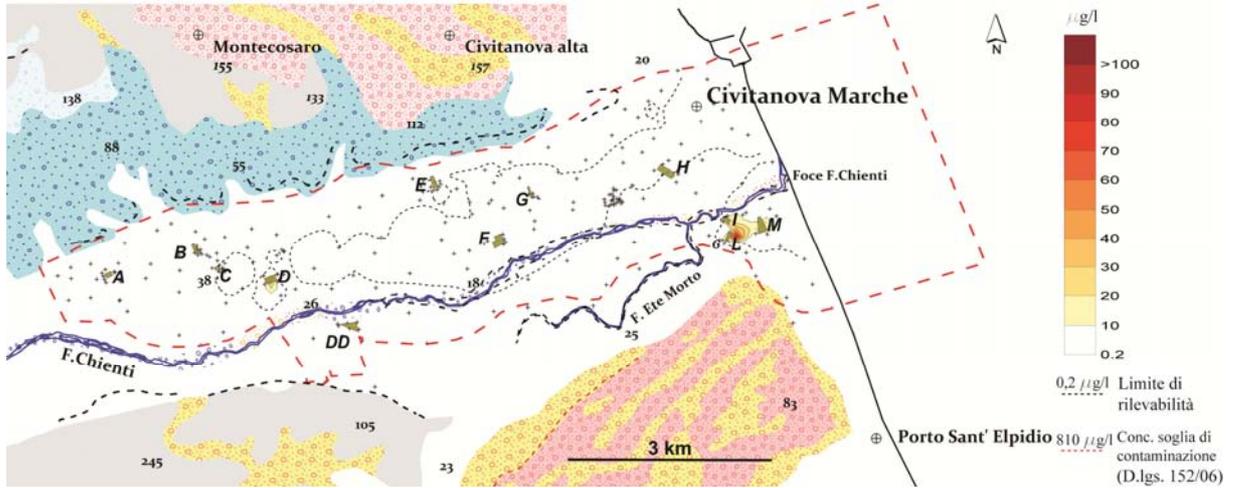
Ricostruire la distribuzione della concentrazione dell' 1,1 DCA (fig. 4.27, 4.28 e 4.29) all'interno del basso bacino del fiume Chienti costituisce un importante aspetto per comprendere il processo di degradazione dell'1,1,1 TCA.

All'interno della falda di subalveo del basso bacino del fiume Chienti, l'1,1 DCA viene rilevato in molti punti di monitoraggio ma nella maggior parte dei casi le concentrazioni si attestano su valori compresi tra gli 0,2 µg/l (limite di rilevabilità) e i 10 µg/l.

Le zone che presentano i tenori maggiori in 1,1 dicloroetano (DCA) sono ubicate presso il sito D e presso il gruppo di punti I,L e M con valori mediamente intorno ai 40 µg/l. Come già rilevato per il 1,1,1 tricloroetano, nel corso della campagna del 01/2008 a valle del settore DD si arriva a rilevare un forte aumento della concentrazione di 1,1 DCA con valori superiori ai 100 µg/l.

Nei punti circostanti i siti A e B, il 1,1 DCA non viene mai rilevato nelle diverse campagne di analisi chimiche eseguite.

Figura 4.27, 4.28 e 4.29 – Distribuzione concentrazioni 1,1 DCA nelle campagne 05/2007, 08/2007 e 01/2008 (dall'alto in basso)



#### 4.4.6 – Concentrazione attuale dei composti organo – alogenati

Nel mese di gennaio del 2010, il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università Sapienza di Roma ha condotto un'ulteriore indagine sui livelli di concentrazione dei solventi clorurati nella falda di subalveo: questa campagna non ha avuto però lo stesso dettaglio di quelle realizzate in precedenza (in cui sono state censiti oltre 200 pozzi) ma si è limitata a rilevare la concentrazione dei composti organo – alogenati presso 21 punti ubicati nei pressi dei siti segnalati come probabili sorgenti di inquinamento.

Di seguito vengono proposti i punti censiti nella campagna del 2010 divisi per classi di concentrazione e presentati nel grafico i valori di concentrazione (fig. 4.30 – 4.43).

I dati di concentrazione sui composti organo – alogenati della campagna 2010, pur non permettendo una ricostruzione a scala di bacino come negli altri casi, consentono di avere un'idea sulla situazione recente della distribuzione dei solventi clorurati (tetracloroetilene e tricloroetano) e dei loro prodotti di dealogenazione. L'esiguità dei punti monitorati non consente la valutazione di un quadro complessivo, però si può notare come i rapporti che attualmente sussistono tra i vari composti organo - clorurati siano all'incirca quelli rilevati nelle precedenti campagne.

Il tetracloroetilene (PCE), il tricloroetilene (TCE) e il 1,1,1 tricloroetano (TCA) costituiscono ancora i composti maggiormente diffusi nell'acquifero di subalveo e sono presenti in quasi tutti i siti – sorgente; certamente il confronto dei livelli di concentrazione massimi rilevati attualmente con quelli delle precedenti campagne, ha un significato limitato perché i punti presi in esame nel 2010 non sono quelli in cui sono state rilevate le maggiori concentrazioni nei rilievi chimici antecedenti. dell'ultima campagna. I composti organo – clorurati con minore grado di alogenazione non hanno una distribuzione omogenea all'interno del bacino: sono ancora poco presenti e, in alcuni casi, vengono comunque rilevati negli stessi siti – sorgente delle campagne precedenti. Uno dei pochi prodotti di degradazione del PCE rilevato in forti concentrazioni, è l'1,2 DCE che ha raggiunto il valore di 80 µg/l nei pressi del sito C ma, presso altri siti, risulta quasi totalmente assente.

Il cloruro di vinile, penultimo prodotto della sequenza di dealogenazione e uno dei composti più tossici, è stato rilevato solo nei settori più a valle del bacino.

Figura 4.30 e 4.31 – Valori di PCE rilevati a Gennaio 2010

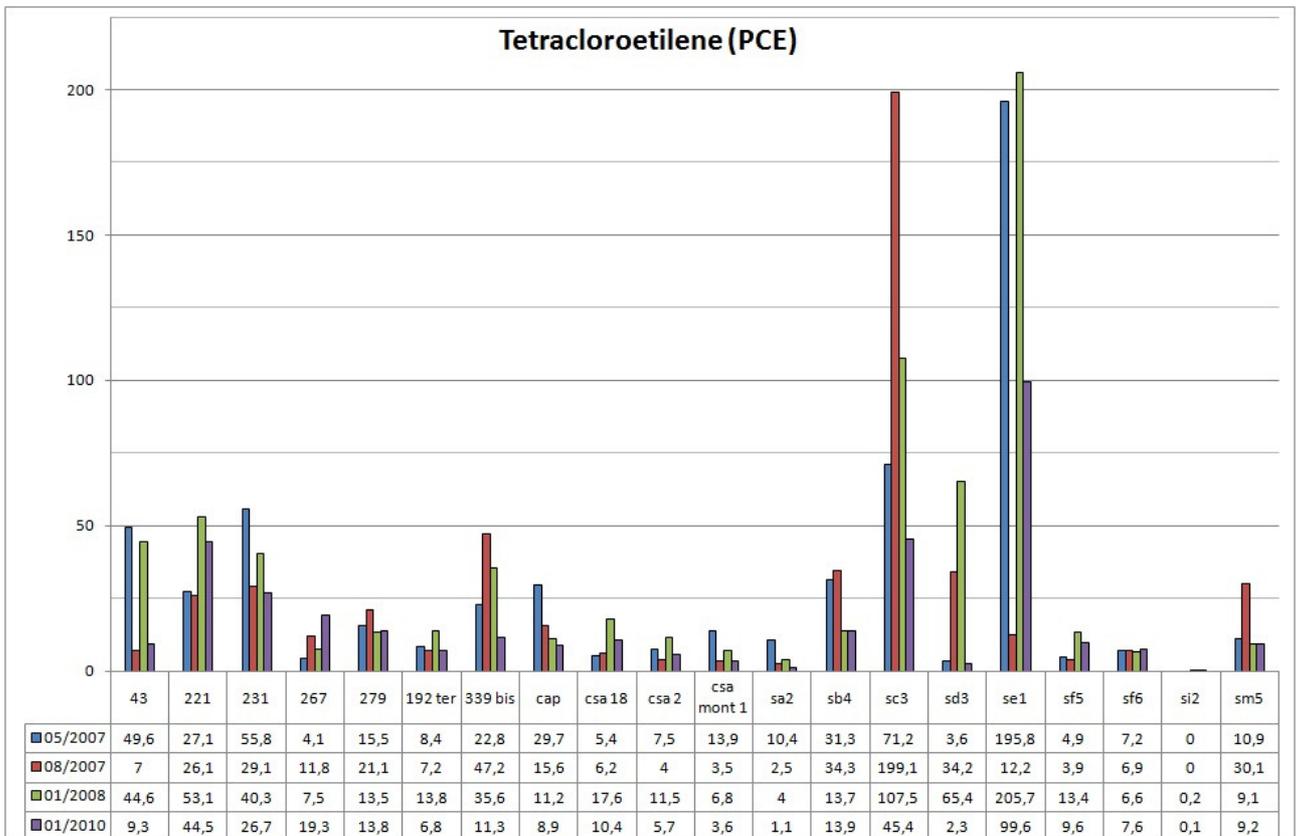


Figura 4.32 e 4.33 – Valori di TCE rilevati a Gennaio 2010

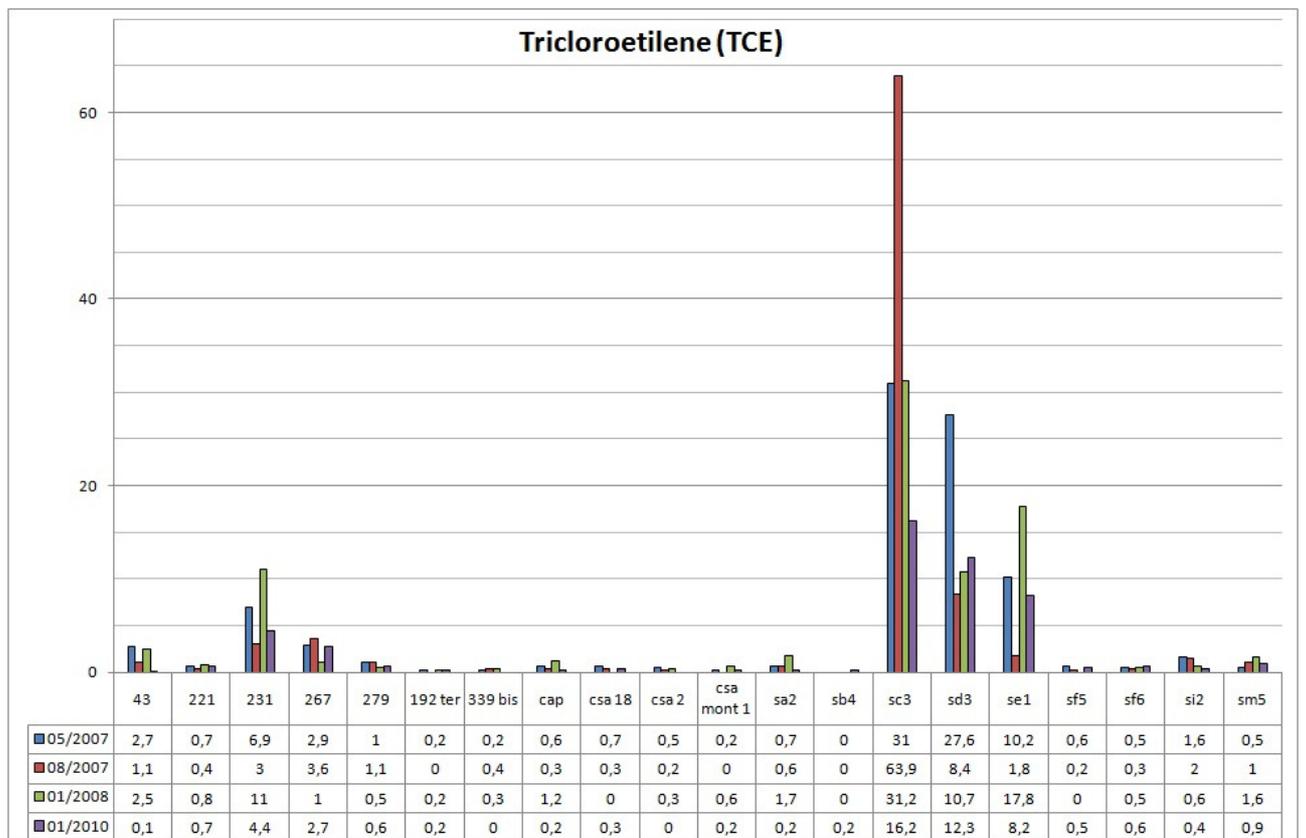
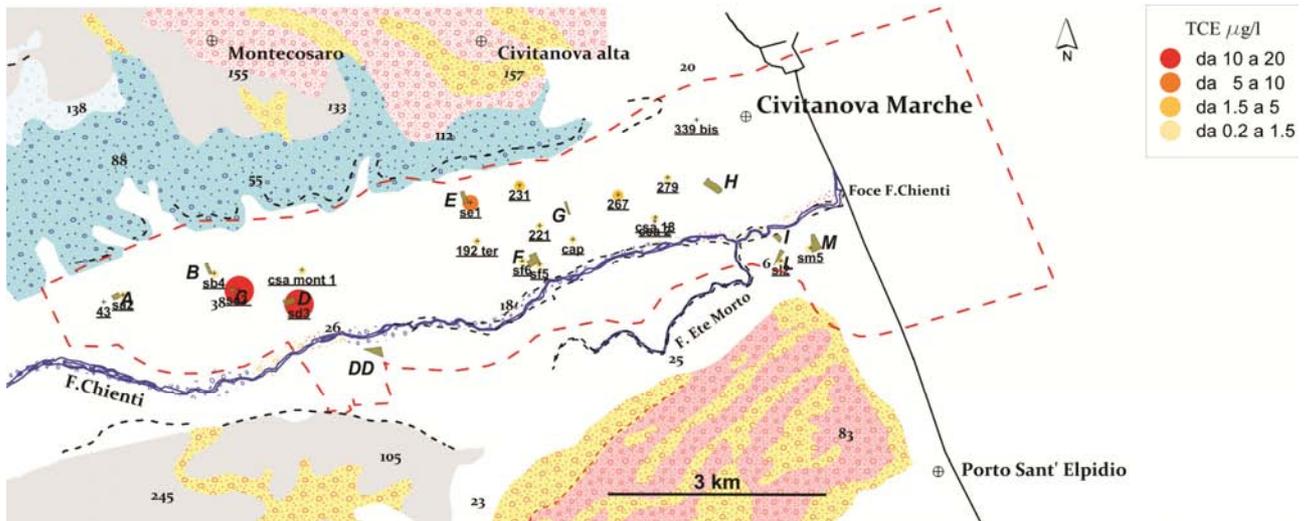


Figura 4.34 e 4.35 – Valori di 1,2 DCE rilevati a Gennaio 2010

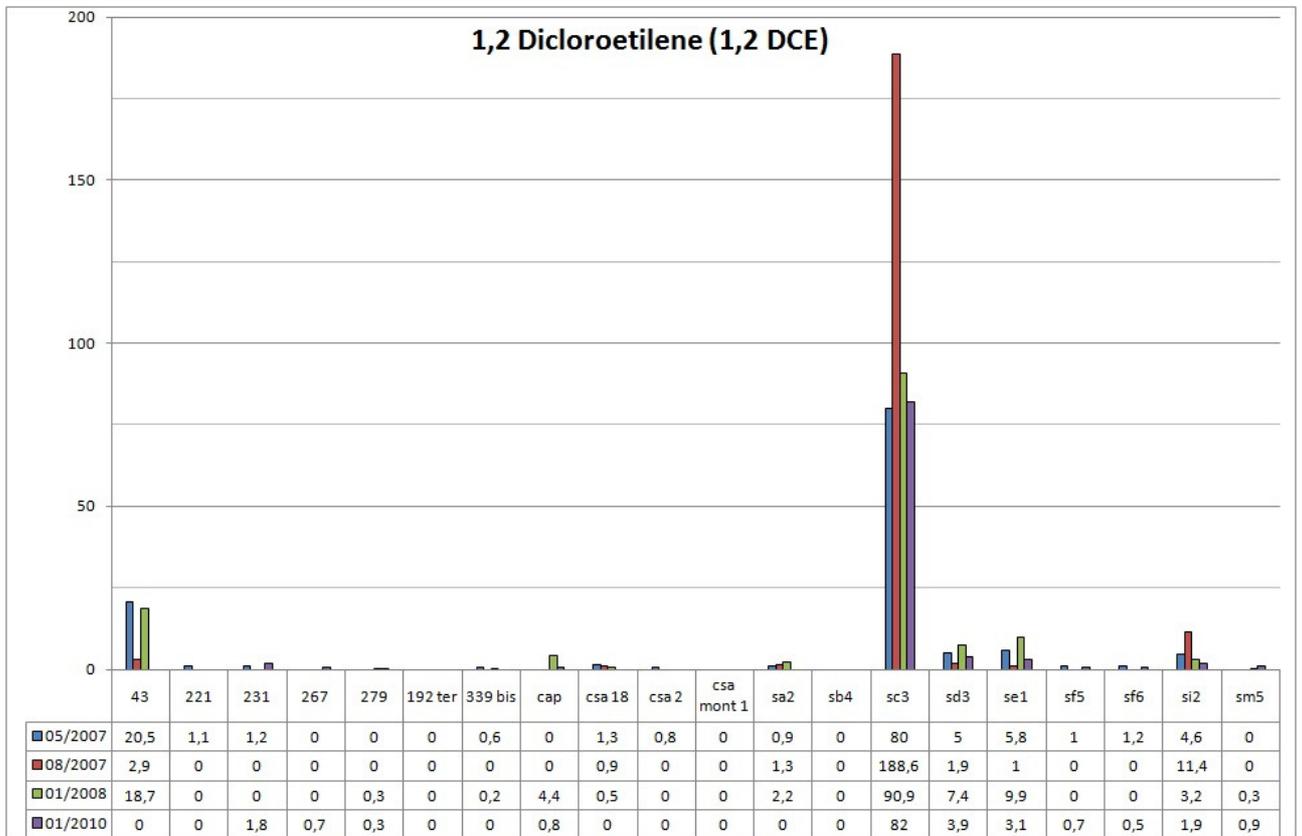
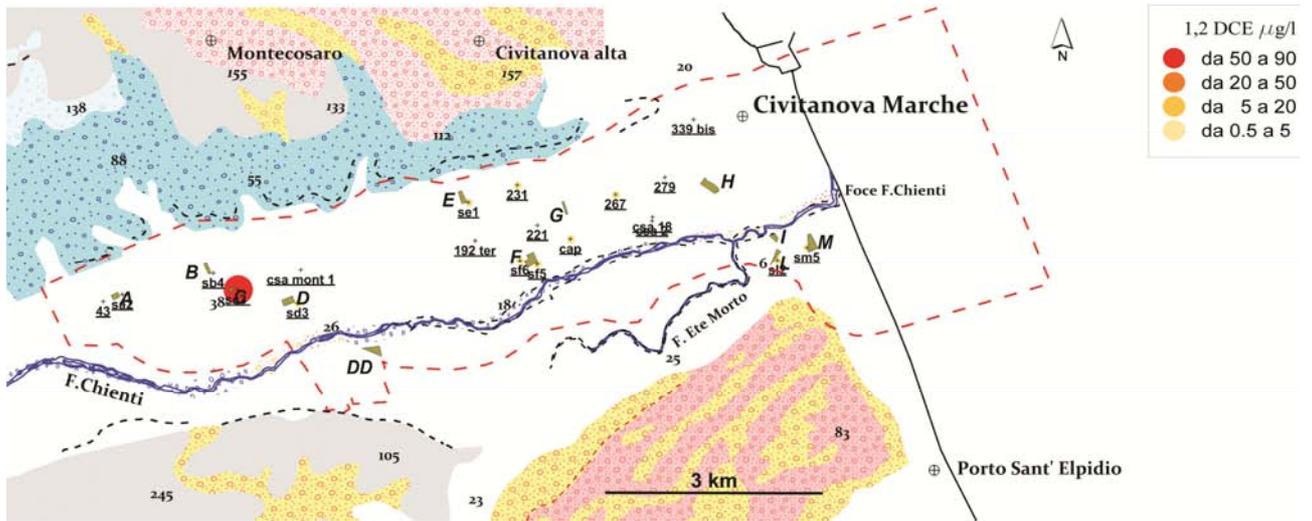


Figura 4.36 e 4.37 – Valori di 1,1 DCE rilevati a Gennaio 2010

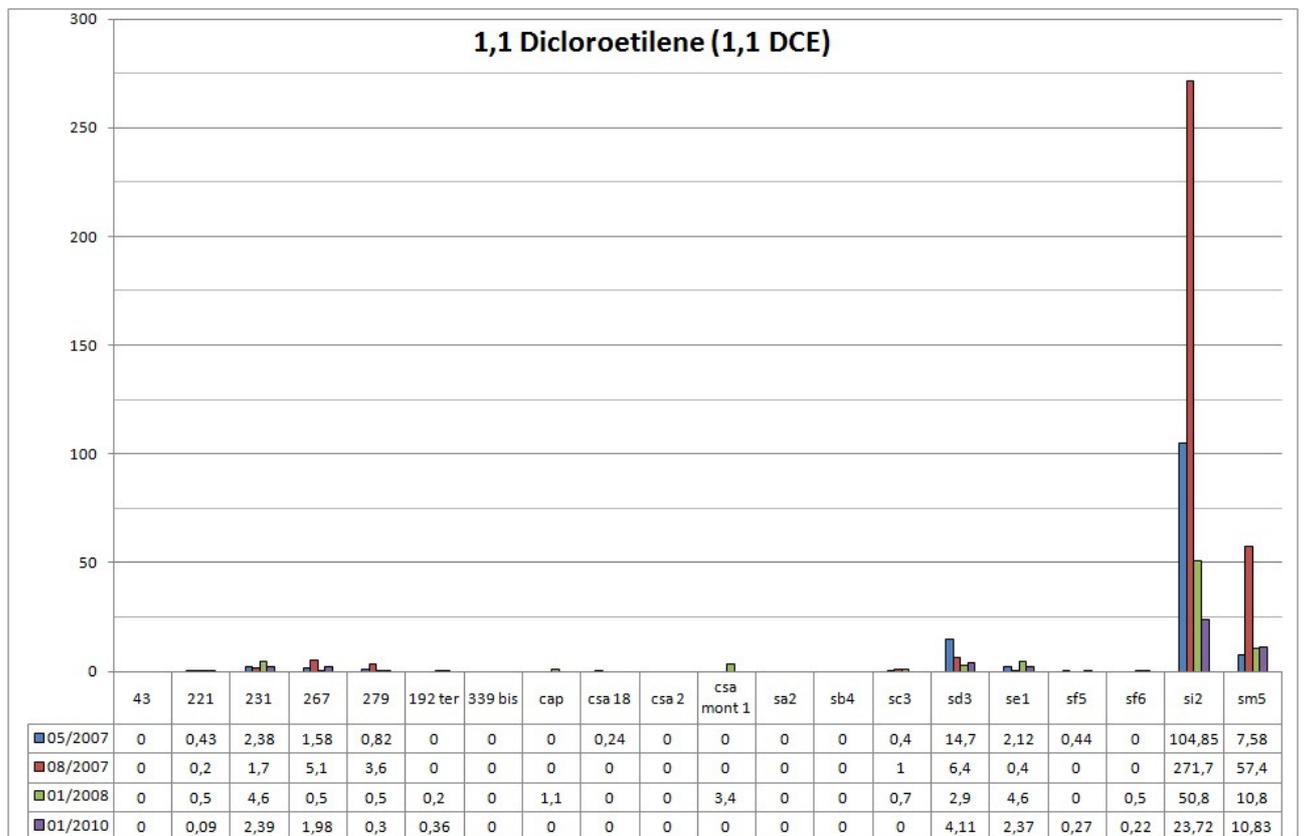
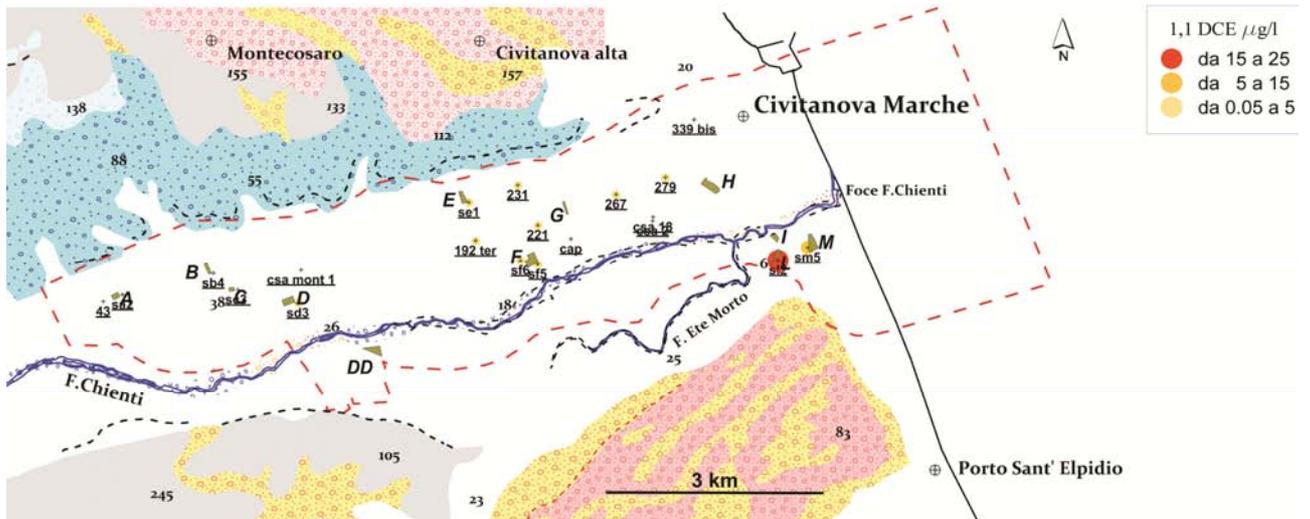


Figura 4.38 e 4.39 – Valori di VC rilevati a Gennaio 2010

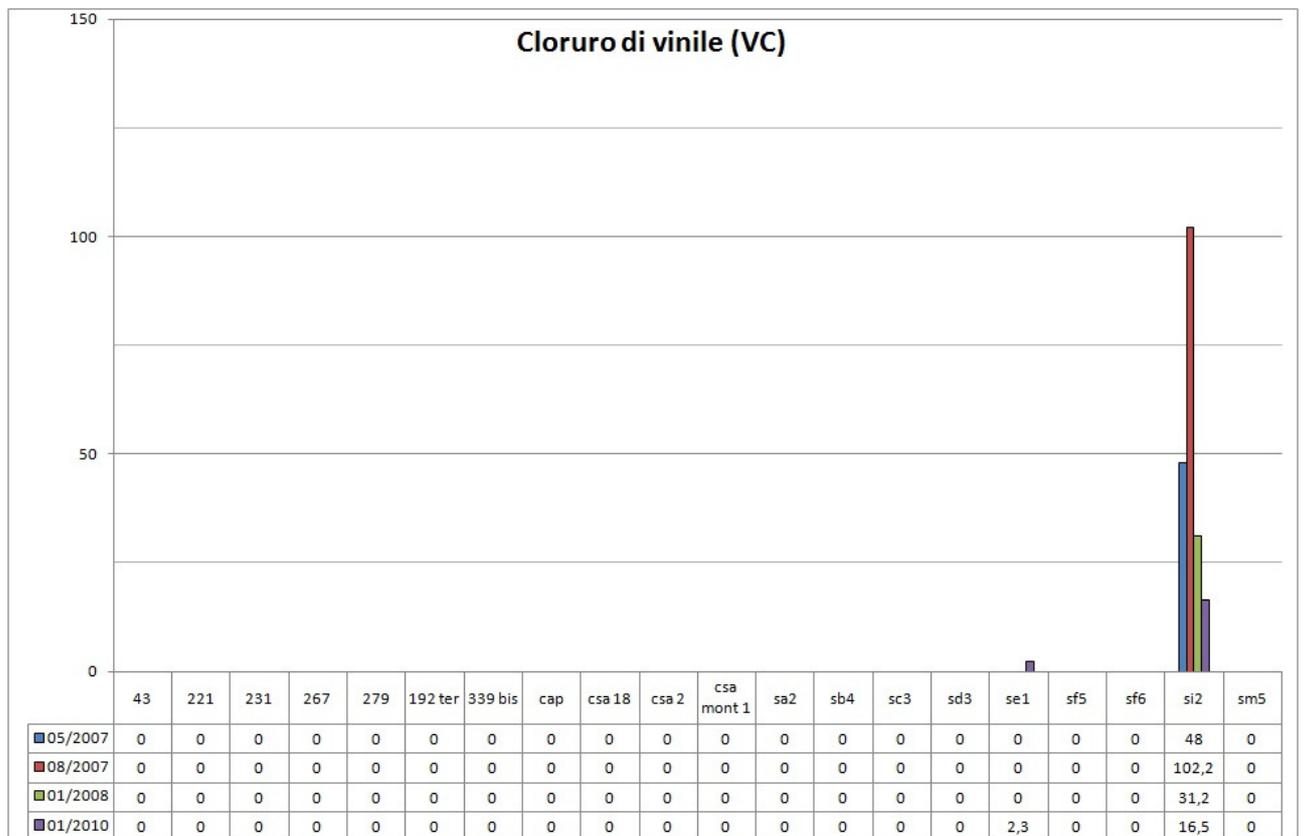
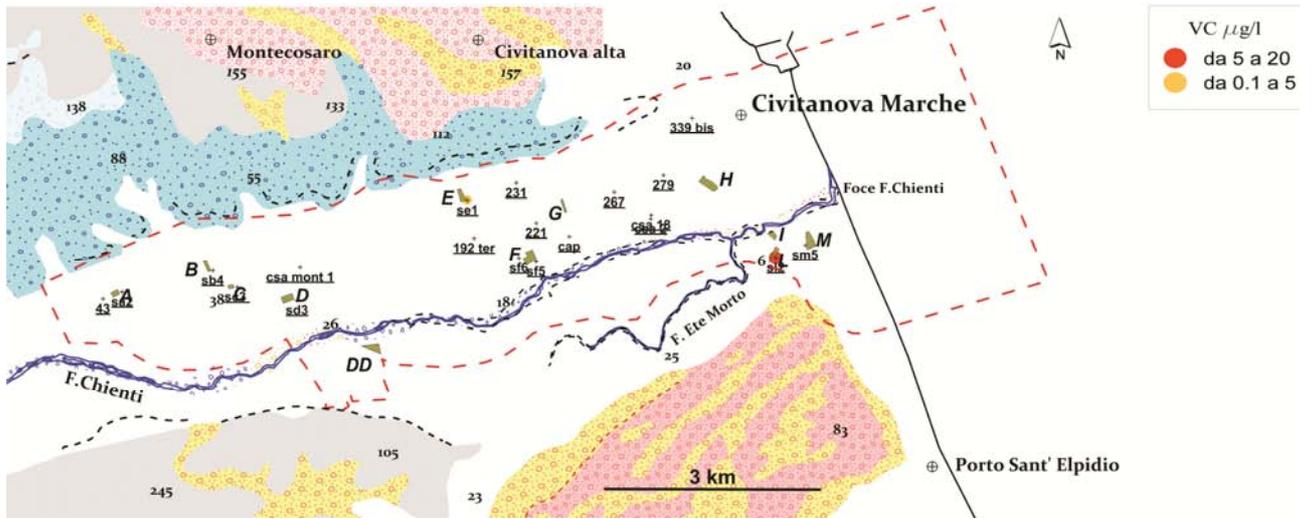


Figura 4.40 e 4.41 – Valori di 1,1,1 tricloroetano (TCA) rilevati a Gennaio 2010

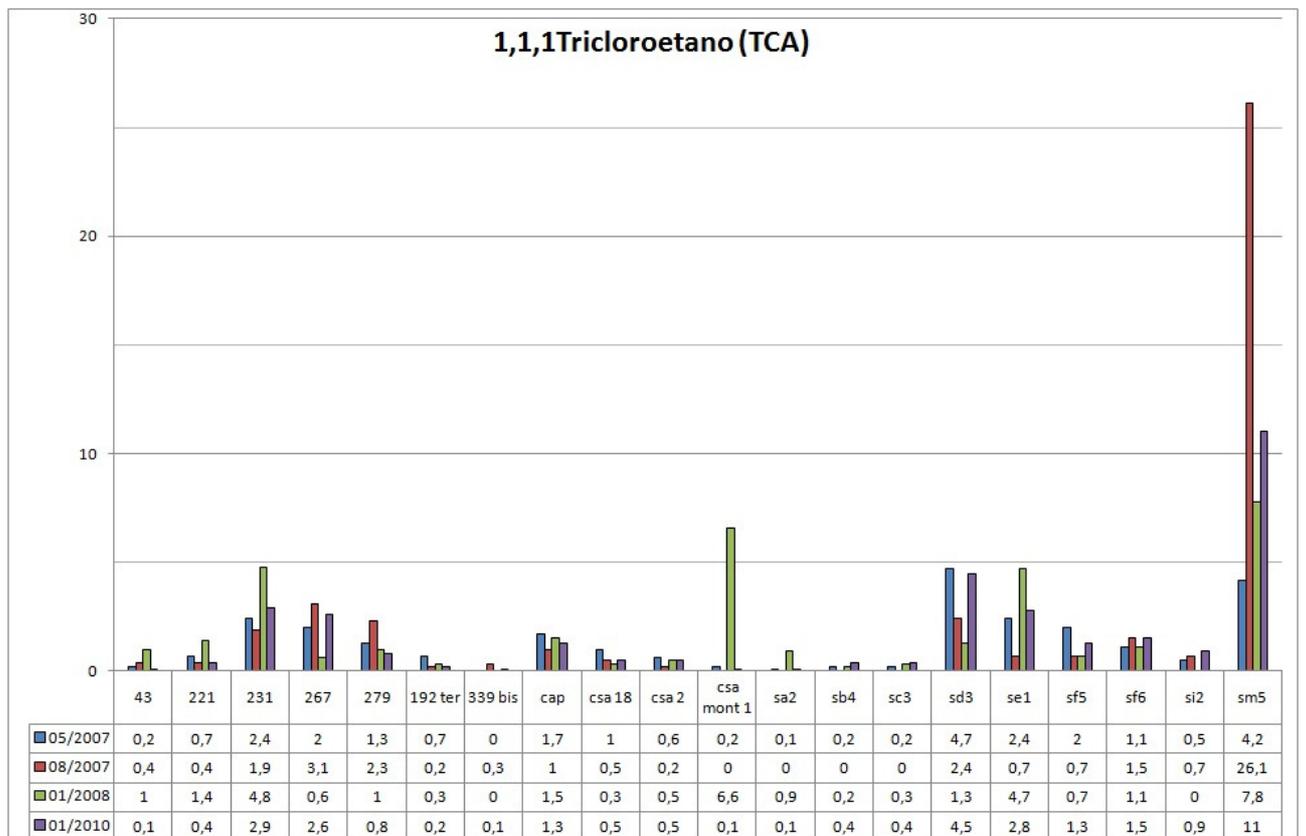
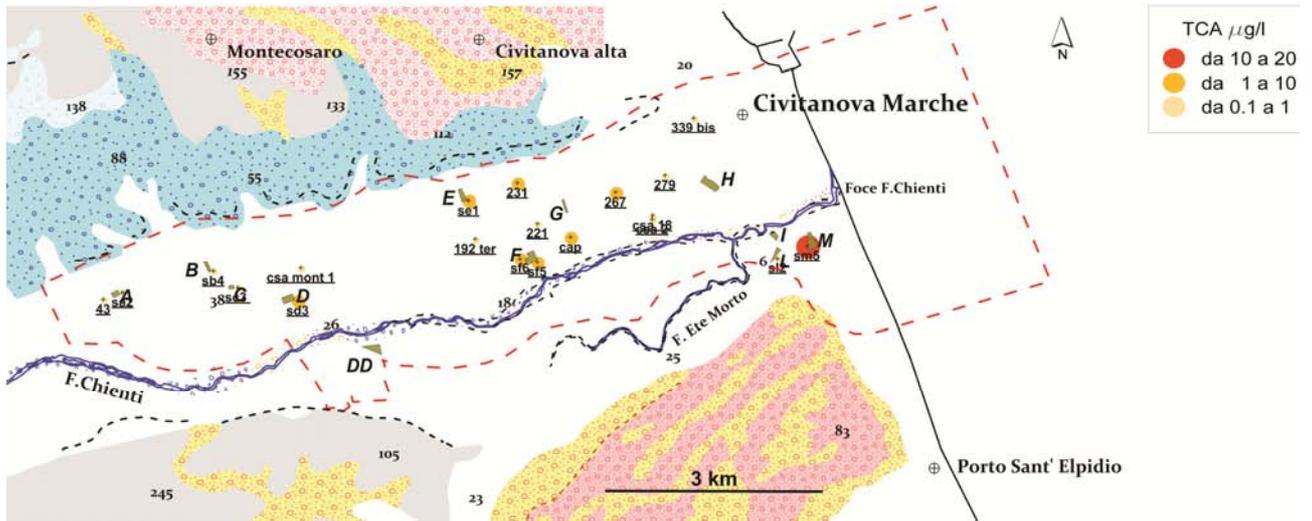
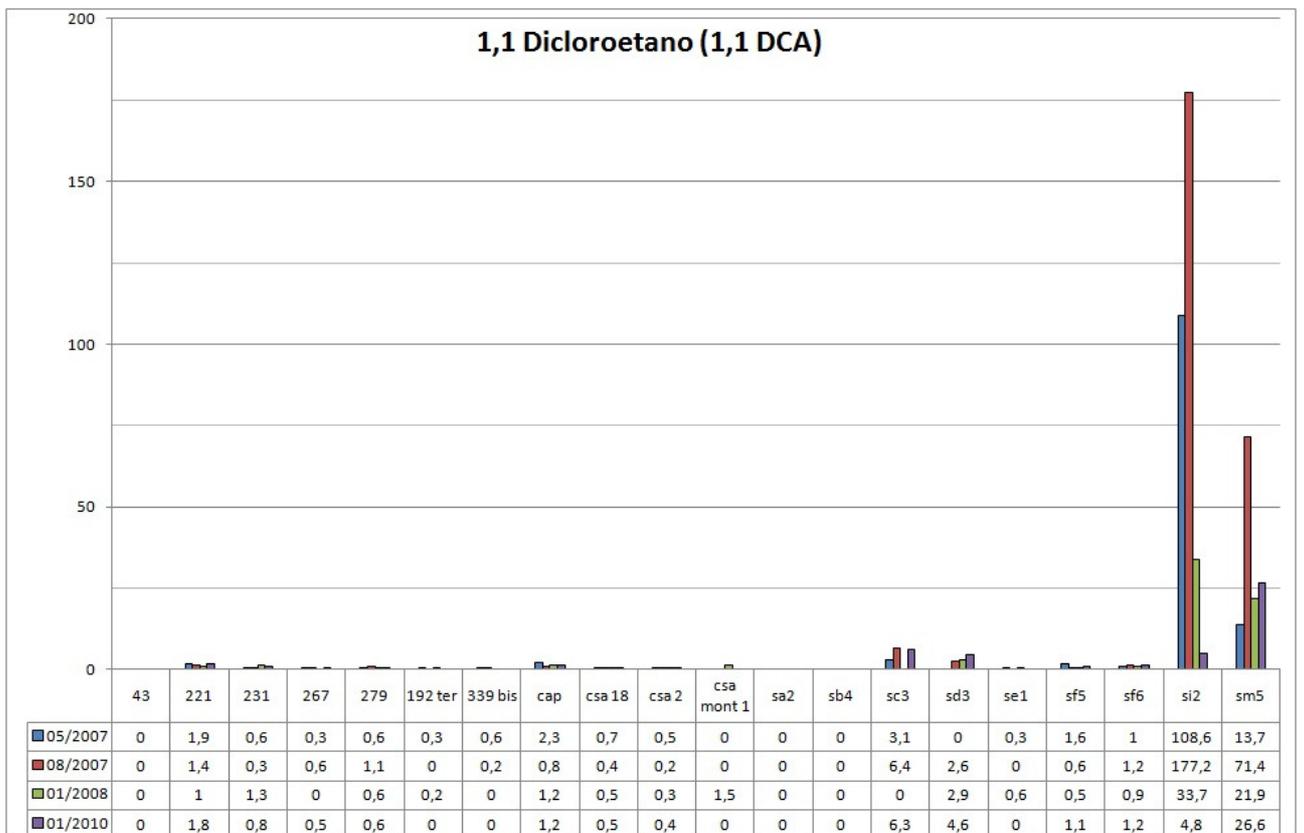
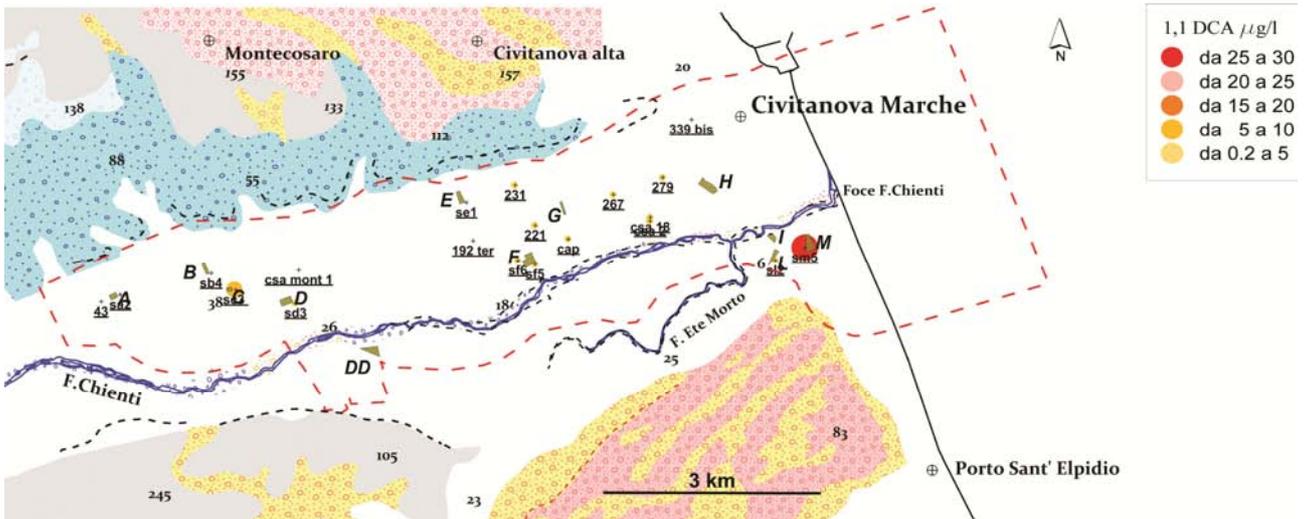


Figura 4.42 e 4.43 – Valori di 1,1 dicloroetano (1,1 DCA) rilevati a Gennaio 2010



#### 4.4.7 – Analisi chimiche eseguite a diverse profondità

Nel novembre 2009 è stata condotta un'indagine con precise finalità: sono stati collezionati campioni d'acqua a diverse profondità tramite bailer per ottenere un maggiore dettaglio sulla distribuzione dei composti organo – alogenati a seconda della profondità di campionamento. I risultati di sono riportati nelle figure 4.44, 4.45 e 4.46

Figura 4.44 – Analisi chimiche e segnale flowmeter nel punto si3

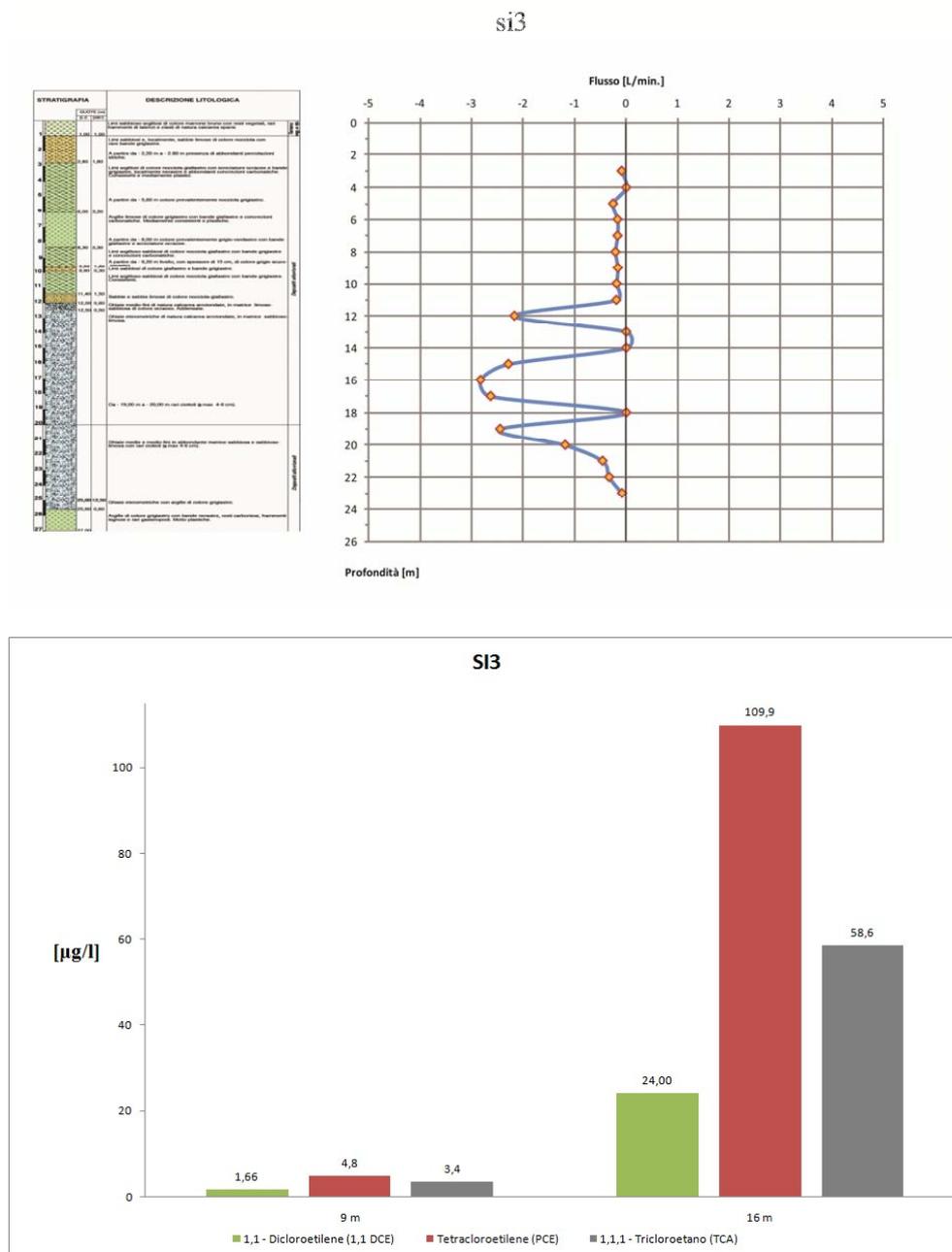
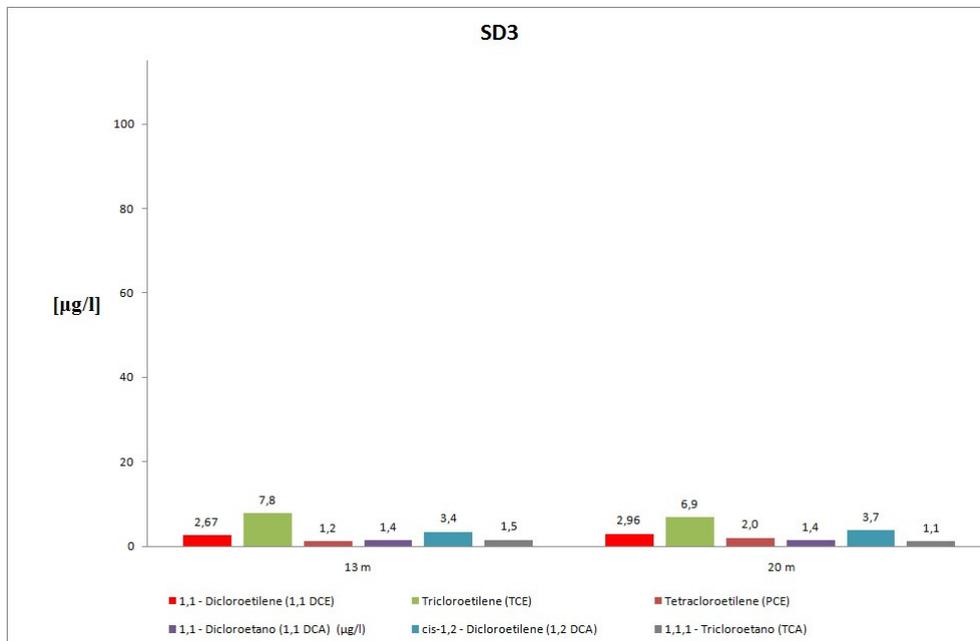
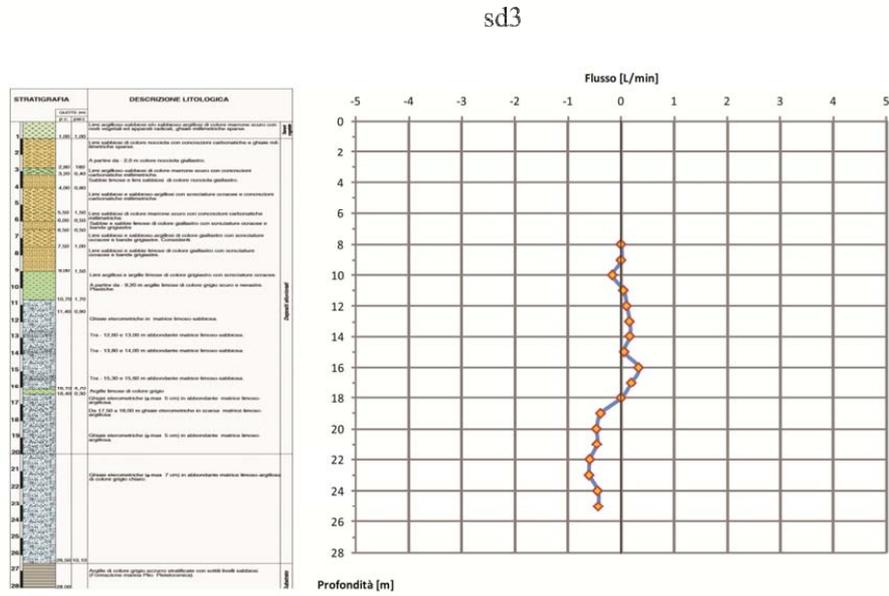




Figura 4.46 – Analisi chimiche segnale flowmeter nel punto sd3



Il campionamento eseguito a differenti profondità ha proposto risultati interessanti, anche in base a quanto visto tramite le indagini al flowmeter.

Il bailer non è uno strumento tarato espressamente per eseguire la raccolta di campioni a diverse profondità. Infatti il bailer, non essendo un campionatore stagno, fornisce un campione d'acqua finale che è influenzato notevolmente dalla colonna d'acqua attraversata durante la fase di estrazione. Teoricamente perciò, spingendo il bailer a diversi livelli all'interno della colonna d'acqua, si ottengono, come risultati delle analisi chimiche, differenze minime di concentrazione. Nella misurazioni eseguite presso il bacino del Chienti, i risultati conseguiti sono significativi e congruenti con altri fattori locali.

Nel piezometro si3 ciò che si nota è una diversità rilevante nei valori di concentrazione dei composti organo – alogenati tra il campione d'acqua “estratto” a 9 m di profondità e quello a 16 m. Nel primo caso i valori si attestano, per i tre composti riscontrati, intorno a pochi  $\mu\text{g/l}$  mentre nel secondo campione, collezionato ad una profondità maggiore, le concentrazioni sono notevolmente accentuate tanto che, nel caso del tetracloroetilene (PCE), si arriva a superare i 100  $\mu\text{g/l}$ . Importante è inoltre notare come i rapporti tra i tre composti organo- clorurati rimangano inalterati: il tetracloroetilene è sempre quello a concentrazione maggiore, mentre l'1,1 dicloroetilene presenta livelli minori. Tale assetto, confrontato con i dati della sonda flowmeter, è giustificabile dalla presenza di una componente verticale di flusso diretta verso il basso che, probabilmente, tende a far concentrare questi composti nei settori più profondi dell'acquifero.

Nel piezometri sc3 la situazione risulta invertita rispetto a quanto visto in si3: in questo caso le concentrazioni maggiori vengono rilevate a quota 8 m mentre a 14 m il segnale dei composti organo – alogenati, rilevati in questo punto, è minore. Anche in questo caso i rapporti tra i tre elementi sono simili nei due diversi campionamenti. Questa situazione trova conforto nei dati del flowmeter che segnalano una componente verticale di flusso diretta verso l'alto: in questo caso il segnale delle concentrazioni è ancora congruente con il verso del flusso verticale, il quale probabilmente permette a questi composti di concentrarsi maggiormente nel settore più elevato dell'acquifero.

Situazione differente si rileva nel piezometro sd3, in cui il campionamento eseguito a differente profondità non comporta una differenza di concentrazione nei composti organo – alogenati. La raccolta di campioni d'acqua è stata eseguita a 13 m e 20 m ovvero sopra e sotto ad un livello a bassa permeabilità. Nel settore più superficiale, a partire dai 18 m (profondità

del livello a bassa permeabilità) e procedendo verso l'alto, il flusso verticale è diretto verso l'alto mentre nel settore più profondo, a partire dai 18 m, si rileva un flusso verticale diretto verso il basso. Si può ipotizzare che il setto a bassa permeabilità può rappresentare un orizzonte lungo il quale parte dei DNAPLs si sono disposti.

La presenza di una componente di flusso verticale, diretta sia verso l'alto che verso il basso, può portare ad una distribuzione della concentrazione dei composti organo – clorurati piuttosto simile.

#### **4.5 – CONCENTRAZIONE DEI CLORURI NELL'ACQUA DI FALDA**

Le analisi chimiche condotte dall'ARPAM, per le campagne di maggio, agosto 2007 e gennaio 2008, sono state incentrate sul rilevamento di possibili inquinanti. Nell'ambito delle analisi chimiche non è stata presa in considerazione la possibilità di analizzare la qualità dell'acqua dal punto di vista degli ioni più importanti, in modo da poter delineare le caratteristiche idrogeochimiche dell'acquifero.

Uno dei fattori che può suggerire la presenza di contaminazione antropica e permettere di avere informazioni sulla qualità idrogeochimica dell'acqua di falda, è l'analisi della concentrazione dei cloruri.

I cloruri sono il costituente principale dell'acqua di mare (oltre 20.000 mg/l); il cloruro che si trova nelle acque sotterranee può avere origini diverse (Chiesa, 1994):

- da antichi depositi di origine marina nei quali è rimasta intrappolata dell'acqua salata (acqua congenita);
- da soluzione di rocce saline (evaporiti) da parte delle acque piovane;
- da sali "ciclici" trasportati dalle acque piovane;
- invasione della falda costiera da parte dell'acqua di mare.

I cloruri sono molto solubili e raramente vengono rimossi per precipitazione; essi inoltre non sono influenzati da fenomeni di adsorbimento, di scambio ionico e perciò possono essere utilizzati come indicatori di processi idrogeologici (Chiesa, 1994).

Una diminuzione del contenuto di cloruri indica che la falda subisce un'alimentazione proveniente da un sistema esterno a concentrazione di cloruri minore, mentre un aumento può

essere dovuto a cause diverse: invasione dell'acqua di mare, soluzione di rocce saline (Chiesa, 1994). I cloruri sono un sottoprodotto che viene liberato durante il processo di dealogenazione riduttiva (aerobica e anaerobica).

L'indagine sulla concentrazione dei cloruri nelle acque della falda di subalveo del F.Chienti si rivela utile per la valutazione che può fornire connesse a tre aspetti:

- ottenere maggiori informazioni e/o conferme sul modello concettuale dell'acquifero di subalveo in base a quanto ipotizzato dalle precedenti analisi;
- realizzare un'indagine sullo stato di inquinamento dell'acquifero, considerando i cloruri come sottoprodotto della dealogenazione riduttiva (Majone et alii, 2006);
- indagare sulla possibile ipotesi della presenza di "acque salate": come già indicato da Nanni & Vivalda (1999), gli acquiferi della fascia periadriatica marchigiana presentano sorgenti e pozzi con acque dalle spiccate caratteristiche, per conducibilità e contenuto salino, che le rendono simili alle acque marine (tale presenza è dovuta alla probabile risalita di flussi dal sottostante substrato plio - pliocenico formatosi in ambiente marino).

Grazie ai dati provenienti dalle analisi chimiche dell'ARPAM sono state realizzate tre carte tematiche in cui sono state ricostruite le isocone dei cloruri (fig. 4.47, 4.49, 4.51) e altre tre carte tematiche in cui sono stati identificati e suddivisi i pozzi e i piezometri in quattro categorie a differente concentrazione (fig. 4.48, 4.49, 4.52).

La scelta di utilizzare due metodi diversi contemporaneamente, per presentare la distribuzione della concentrazione dei cloruri nei punti di monitoraggio, è stata ritenuta la più efficace perché permette di avere un significativo quadro, a scala di bacino, sia dell'andamento generale della concentrazione di cloruri che di comprendere dettagliatamente quali siano i punti con il segnale più evidente.

Figura 4.47 – Distribuzione dei cloruri nella campagna del 05/2007

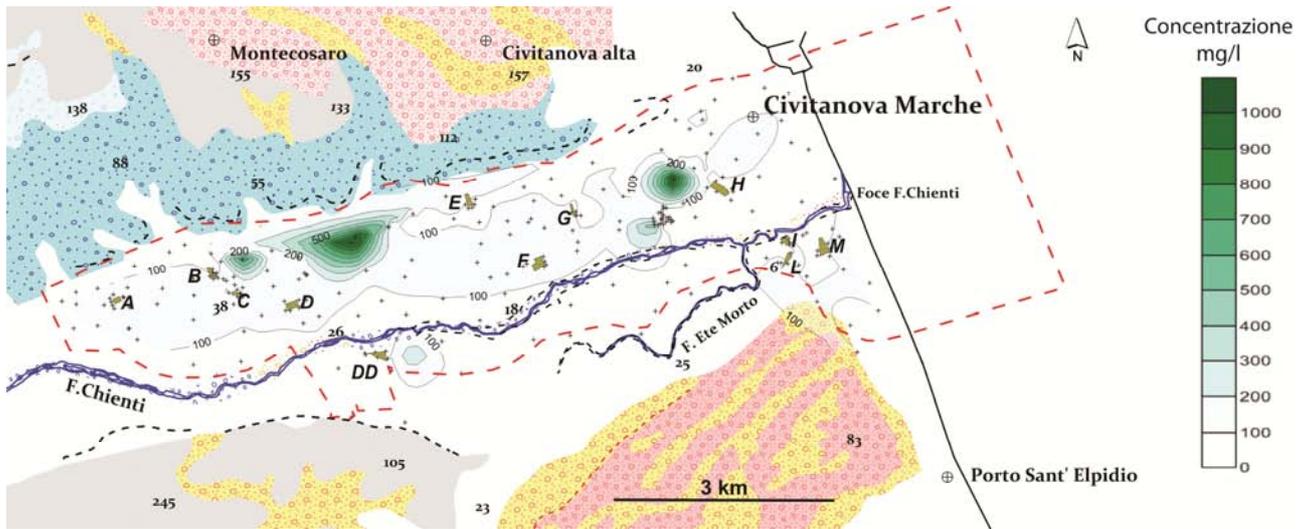


Figura 4.48 – Concentrazione dei cloruri nei punti di monitoraggio nella campagna del 05/2007

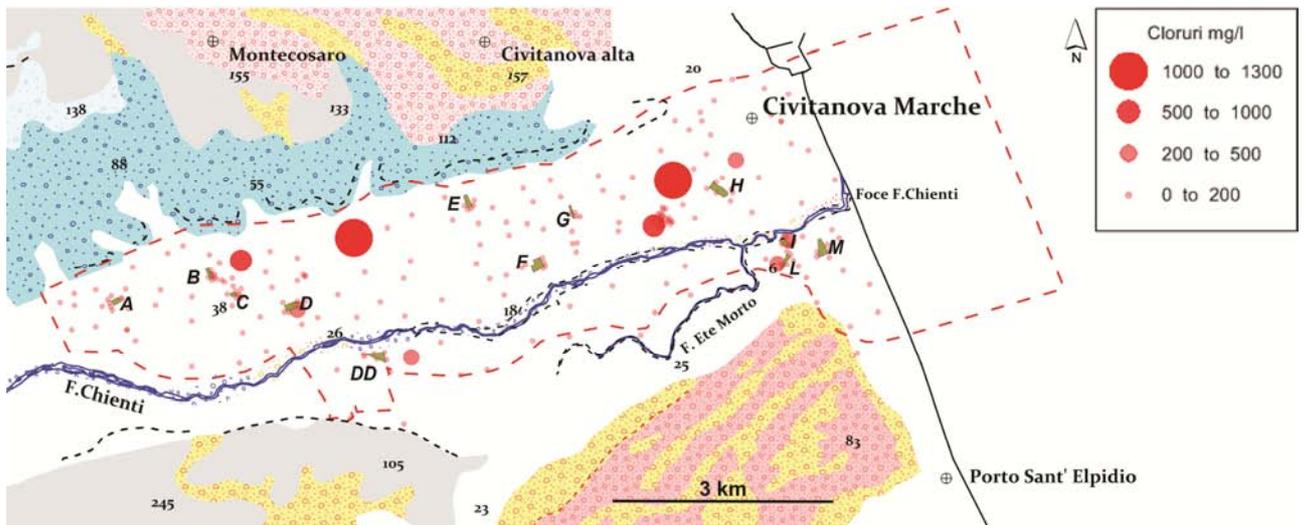


Figura 4.49 – Distribuzione dei cloruri nella campagna del 08/2007

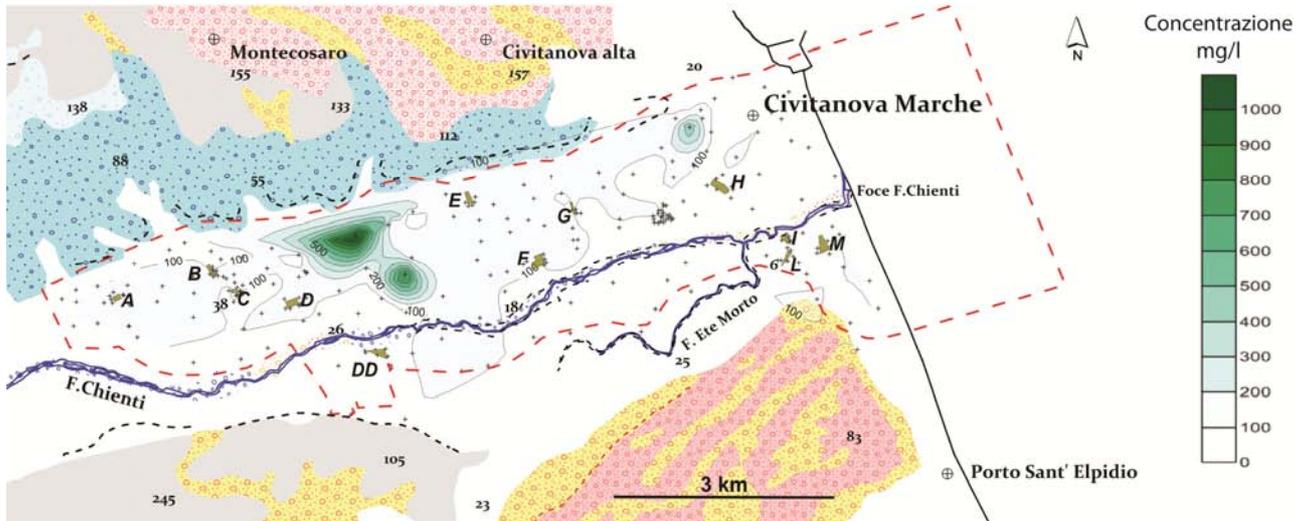


Figura 4.50 – Concentrazione dei cloruri nei punti di monitoraggio nella campagna 08/2007

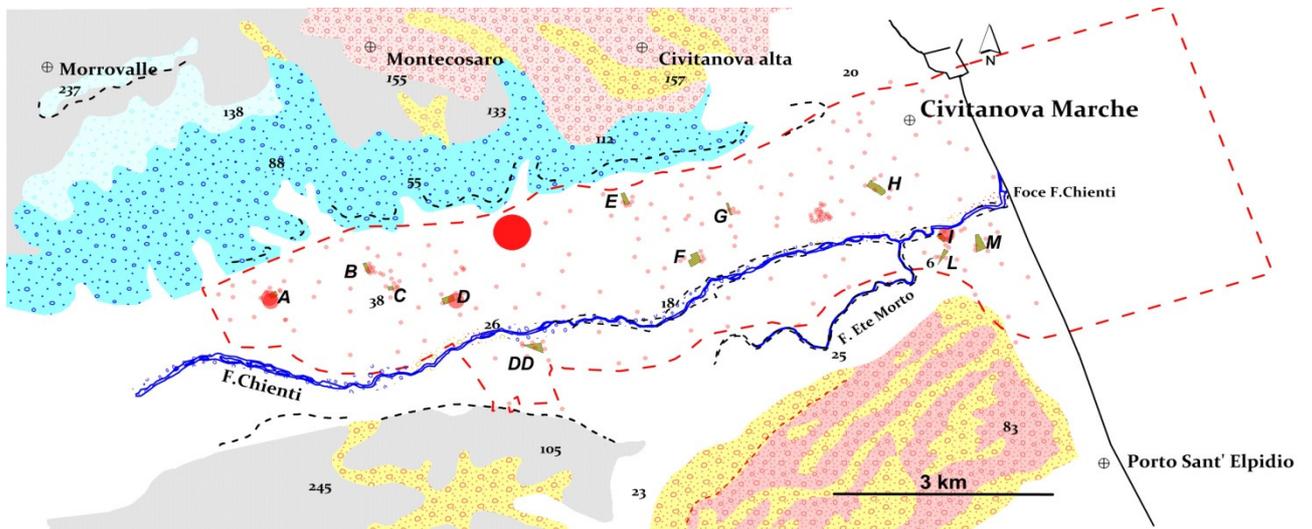


Figura 4.51 – Distribuzione dei cloruri nella campagna del 01/2008

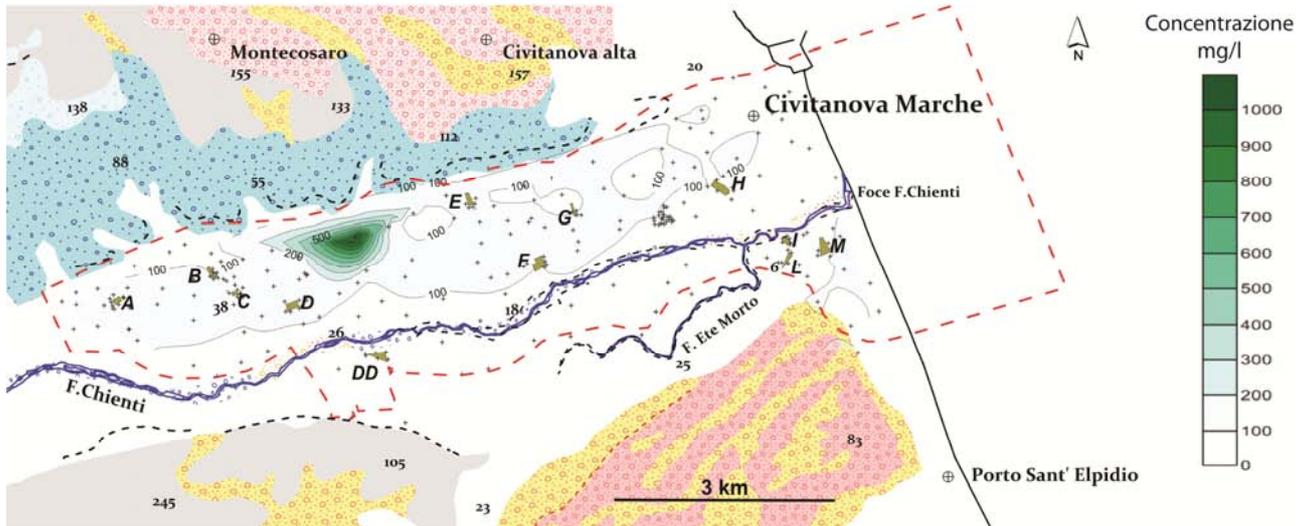
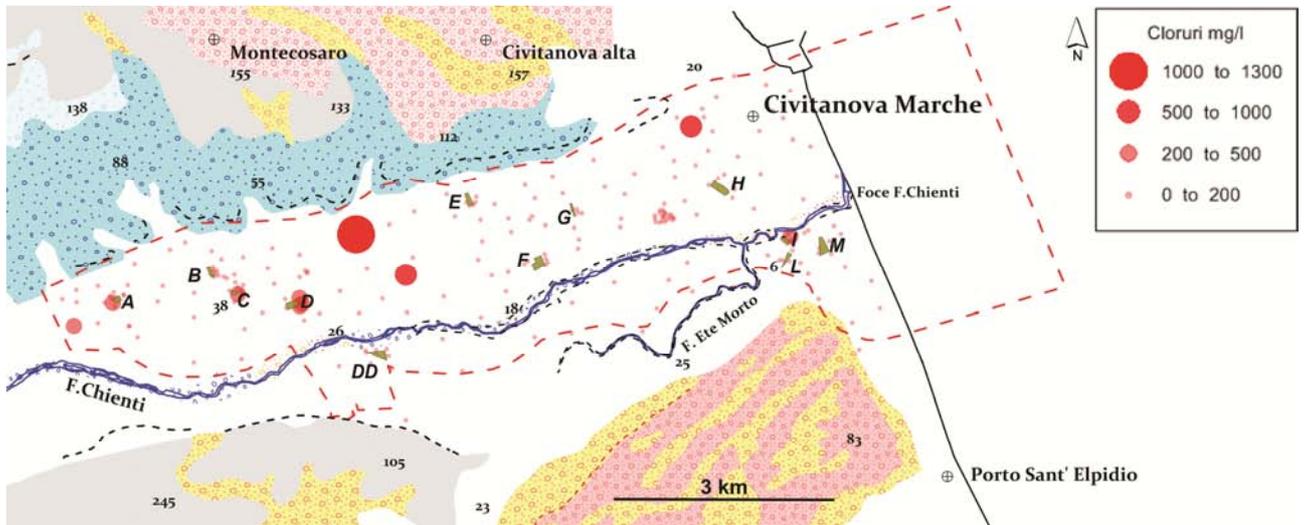


Figura 4.52 – Concentrazione dei cloruri nei punti di monitoraggio nella campagna 01/2008



Dall'analisi delle carte tematiche proposte, si possono fare delle prime valutazioni a scala di bacino: in tutte e tre le campagne è presente un singolo punto di monitoraggio, nella parte centro – settentrionale, in cui i valori dei cloruri sono costantemente superiori ai 1200 mg/l (come si può notare in tutte le carte): questo è un valore estremo e significativo anche perché il limite per le acque potabili è fissato, dal D.lgs. 31/01, a 250 mg/l (al crescere di questo valore aumenta la sapidità dell'acqua con effetti negativi sulle qualità organolettiche). Esistono inoltre punti che, a seconda della campagna di rilevamento, presentano un tenore elevato in cloruri. A grande scala si può notare come le concentrazioni maggiori vengano rilevate in sinistra idrografica, dove la maggior parte dei punti di monitoraggio supera valori di 100 mg/l.

Per quanto riguarda gli aspetti idrogeologici, primo obiettivo dell'analisi della distribuzione dei cloruri, si ottengono interessanti riscontri. I punti ubicati nel settore nord – occidentale presentano concentrazioni minori rispetto alle zone direttamente adiacenti, situazione che può confermare della presenza di apporti esterni che diluiscono le acque della falda. Nei settori lungo l'alveo fluviale, in cui è stata ipotizzata la presenza di scambi fiume – falda, si assiste alla diminuzione dei valori di concentrazione di cloruri: in tutte e tre le campagne realizzate, l'isocona dei 100 mg/l tende a distanziarsi dal fiume Chienti nella zona intorno al punto DD e presso la centrale di sollevamento di Civitanova Marche.

Infine, osservando la distribuzione dei cloruri in prossimità della fascia costiera, non si rilevano significativi aumenti nel tenore di cloruri tali da far supporre la possibile presenza di intrusioni di acqua marina in grado di alterare le caratteristiche idrochimiche dell'acqua dell'acquifero di subalveo.

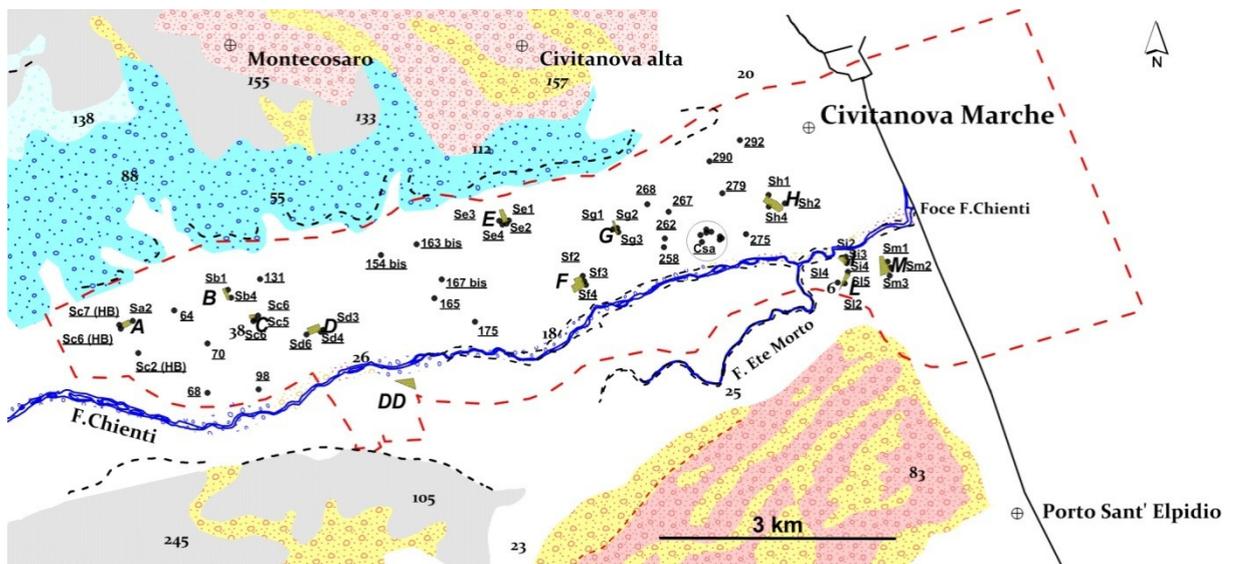
Il secondo aspetto che interessa valutare, nell'analisi della distribuzione dei cloruri, è la possibilità che il tenore di cloruri sia legato alla dealogenazione riduttiva dei composti organico – alogenati (Majone et alii, 2006).

Osservando la distribuzione di cloruri, si nota come i livelli di concentrazioni maggiori corrispondano alle stesse aree in cui viene rilevata la presenza dei solventi clorurati; inoltre presso i siti – sorgente dell'inquinamento da solventi clorurati, vengono in molti casi rilevati tenori di cloruri più elevati rispetto ad altri settori del bacino. Per riuscire a confrontare in maniera più opportuna le concentrazioni dei cloruri, è stato realizzato un grafico (fig. 4.54) in cui vengono comparati diversi gruppi di punti di monitoraggio (la loro ubicazione è presentata in fig. 4.53):

- a) primo gruppo: pozzi posti al di fuori del pennacchio contaminato da solventi clorurati (68 e 98) in grado di rappresentare il tenore “normale” delle acque dell’acquifero di subalveo del F.Chienti;
- b) secondo gruppo: pozzi distribuiti all’interno del bacino non ubicati direttamente in prossimità dei siti – sorgente (da 64 a 292);
- c) terzo gruppo: pozzi appartenenti alla centrale di sollevamento di Civitanova Marche (13 csa, 26 csa, 27 csa, 3 csa, 4 csa, 6 csa, 12 csa, 19 csa);
- d) quarto gruppo: piezometri posti presso i siti – sorgente della contaminazione (da sa2 a sm3).

Discriminare l’origine dei cloruri nell’acqua di falda è difficile ma, in base a quanto rappresentato in fig. 4.54, si possono comunque proporre interessanti osservazioni. I punti 68 e 98, posti al di fuori del pennacchio di contaminazione, presentano un tenore di cloruri pari a 50 mg/l mentre i punti ubicati all’interno dell’area inquinata mostrano tutti valori superiori. Gli unici con un valore di concentrazione intorno ai 50 mg/l sono i punti 275, 13 csa, 26 csa, 27 csa, sh3, sh4 e sl4). In alcune campagne si rilevano notevoli variazioni “anomale” del tenore di cloruri (nei punti 131, 165, 279, 292 e 12 csa) che arriva a concentrazioni di oltre 500 mg/l: risulta difficile attribuire un origine a tale comportamento che meriterebbe comunque indagini più approfondite nel tempo.

Figura 4.53 – Punti di monitoraggio utilizzati per l’analisi dei cloruri



Il valore di concentrazione di cloruri, nei piezometri ubicati presso i siti – sorgente dell'inquinamento, è tendenzialmente più elevato rispetto agli altri punti analizzati all'interno del basso bacino del F.Chienti. In questi settori il tenore di cloruri rilevato si attesta mediamente a valori intorno ai 100 mg/l e presso i siti A, D, F, I le concentrazioni tendono a valori anche superiori ai 200 mg/l.

Per quanto riguarda la presenza di acque “salmastre” all'interno del bacino, il punto 154 bis può essere estremamente significativo. Il tenore di cloruro è, nelle tre campagne eseguite, superiore costantemente ai 1200 mg/l, in un settore tra l'altro distante dai siti – sorgente della contaminazione. In questo caso è plausibile ipotizzare la presenza di acque a caratteristiche idrochimiche differenti rispetto alle “normali” acque del basso bacino del fiume Chienti.

# CAPITOLO V

## CONCLUSIONI

I dati recepiti dalle diverse campagne di rilevamento, realizzate dall'ARPAM e dal Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università Sapienza di Roma, hanno permesso di realizzare numerose elaborazioni e di proporre un *modello concettuale* dell'acquifero di subalveo del basso bacino del F.Chienti. Le analisi chimiche effettuate hanno inoltre permesso di indagare maggiormente gli aspetti legati al diffuso inquinamento da composti organo – alogenati.

### *Precipitazioni e assetto piezometrico*

La crisi idrica del 2007 ha influito notevolmente sul livello di falda tanto da portare ad abbassamenti notevoli: alla fine del periodo più critico (agosto 2007) la quota di falda ha raggiunto il valore più basso, con differenze rispetto al mese di Gennaio 2008 di quasi 2 m (le escursioni del livello di falda risultano particolarmente evidenti nella zona ubicata a monte del basso bacino del F.Chienti). La falda di subalveo, nella zona vicina alla fascia costiera, non presenta escursioni significative delle quote piezometriche, che anzi mostrano un andamento costante nel corso del tempo.

I dati provenienti dalle misurazioni della quota del livello di falda hanno permesso la ricostruzione dell'assetto piezometrico. Grazie alla cartografia realizzata, si può ritenere la falda di subalveo del F.Chienti come un *sistema acquifero* costituito da diversi elementi: la falda di base, il reticolo idrografico, i terrazzi alluvionali e i prelievi antropici.

Lungo l'alveo del Chienti sono stati individuati settori in cui avvengono scambi tra il fiume e la falda in grado di influenzare i livelli piezometrici di quest'ultima. Il fiume, nella zona a monte del basso bacino del F.Chienti e presso la centrale di sollevamento di Civitanova Marche, fornisce un flusso idrico all'acquifero in grado di diluire le acque della falda di subalveo: conseguenza di questi apporti è la variazione dei parametri idrofisici e idrochimici. L'idrografia superficiale ha quindi un impatto notevole sulla qualità della risorsa

idrica grazie alla presenza di scambi fiume – falda: l’esito finale è un significativo abbattimento delle concentrazioni di elementi ad elevata tossicità.

Lungo l’alveo fluviale è anche presente un settore in cui il flusso è diretto dalla falda al fiume: questa sezione agisce come “punto di richiamo” delle acque di falda, situazione evidente nei periodi di alto stazionamento piezometrico dell’acquifero.

I terrazzi fluviali forniscono apporti idrici all’acquifero di subalveo: questi sono probabili specialmente nel settore nord – occidentale, zona in cui vengono rilevate le quote maggiori del livello di falda, e sono in grado di modificare localmente la direzione di flusso. L’acquifero ubicato all’interno dei terrazzi ha caratteristiche che fanno ipotizzare un’estensione maggiore rispetto ad un contesto locale: gli apporti sono continui nel tempo e non si rilevano evidenti escursioni stagionali (la crisi idrica del 2007 per esempio non ha avuto lo stesso impatto rispetto all’acquifero di subalveo). Se nella porzione nord – occidentale del bacino del F.Chienti si evidenziano possibili apporti idrici provenienti dai terrazzi, lo stesso non si può rilevare per i restanti settori del bacino in cui, a causa della disposizione dei punti di monitoraggio, non si possiede un sufficiente dettaglio.

L’influenza dei prelievi antropici sull’acquifero di subalveo è evidente presso il campo pozzi della centrale di sollevamento di Civitanova Marche. Gli intensi emungimenti in questo settore originano un esteso fronte di richiamo in grado di convogliare acqua dal fiume Chienti. Grazie agli apporti idrici provenienti dal fiume e dai settori in destra idrografica, i piezometri del campo pozzi della centrale di sollevamento più vicini all’alveo fluviale presentano concentrazioni minori di composti organo – alogenati.

#### *Comportamento orizzonti a bassa permeabilità*

L’assetto stratigrafico della falda di subalveo del F.Chienti risulta essere complesso. Analizzando la situazione a scala di bacino, lo spessore acquifero è costituito da un unico livello, composto da ghiaie eterometriche, che poggia su un substrato costituito da argille che svolge il ruolo di *aquiclude*.

Esistono, all’interno dello spessore acquifero, intercalazioni di setti a bassa permeabilità che non hanno un’estensione laterale continua ma sono legati a situazioni locali del sito. Le analisi condotte tramite la sonda flowmeter hanno permesso di investigare il ruolo svolto dagli orizzonti a bassa permeabilità. Le intercalazioni di materiale più fine svolgono il

ruolo di *aquitard*: sono in grado di separare idraulicamente, a scala locale, lo spessore acquifero in due circolazioni idrauliche distinte. La presenza di una componente verticale di flusso non sempre è però indice della presenza di scambi effettivi tra due livelli acquiferi (Petitta et alii, 2010), ma nei casi in cui si registra un segnale al limite della rilevabilità il dato del flusso può essere espressione della pressione esercitata sul livello a bassa permeabilità.

Localmente la falda di subalveo diviene un acquifero *multilivello* con il livello più profondo che si configura come una falda in pressione. La presenza di una componente verticale di flusso all'interno dell'acquifero, in base a quanto riscontrato dai campionamenti con *bailer*, può influenzare la distribuzione verticale della contaminazione perché, a seconda della profondità di prelievo, sono stati rilevati differenti valori di concentrazione dei composti analizzati.

Inoltre, un significativo e progressivo aumento della componente verticale del flusso in funzione della profondità segnalata dal flowmeter, può essere attribuito all'effetto del richiamo del cono di depressione piezometrica (Petitta et alii, 2010), esercitato dalle pompe della centrale di sollevamento poste in profondità, indicando il livello dove avviene il maggior richiamo d'acqua.

#### *Log verticali dei parametri idrofisici*

I log verticali dei parametri idrofisici hanno permesso di valutare le caratteristiche ambientali della falda del basso bacino del fiume Chienti.

La temperatura dell'acquifero si attesta mediamente intorno ai 15,5 °C, con massimi nei settori superficiali dell'acquifero di oltre 18 °C, a causa della possibile influenza delle temperature esterne. Il pH rilevato ha mediamente valori intorno a 6,5 e le sue variazioni non presentano generalmente dipendenza dalla profondità. Nei piezometri ubicati verso valle, i valori tendono progressivamente ad aumentare fino a divenire prossimi al 7.

La conducibilità elettrica presenta valori maggiori nei piezometri ubicati nelle zone più a monte del bacino ( $\approx 1300 \mu\text{S}/\text{cm}$ ), mentre la conducibilità diminuisce fino a valori di  $\approx 1000 \mu\text{S}/\text{cm}$  nei settori in cui sono stati individuati apporti idrici provenienti dal fiume Chienti,. Dai log verticali di conducibilità, si nota come nel settore più profondo del piezometro sc3 sia presente un'acqua con conducibilità elettrica di  $\approx 5000 \mu\text{S}/\text{cm}$ . In questo caso è ipotizzabile che possano esistere emergenze di acque "salate" all'interno del basso

bacino del F.Chienti provenienti dalle sequenze plio – pleistoceniche e messiniane (Nanni & Vivalda, 1999).

Dai profili verticali del potenziale ossido – riduttivo (ORP), si possono rilevare diverse tendenze: segnali costanti con la profondità (sm5, sb3, sd2, sg2, sh2 e sl5), graduali diminuzioni (dd3, sd3, sl2), rapide diminuzioni a partire da una determinata profondità. Il potenziale ossido – riduttivo ha un valore maggiore nella parte più superficiale dell’acquifero perché maggiormente a contatto con l’ambiente supergenico.

Comparando il segnale della sonda flowmeter ai log verticali dei parametri idrofisici, si può ritenere che la presenza di un flusso verticale possa favorire gli scambi tra diversi settori acquiferi e portare ad una sorta di “omogeneizzazione” delle caratteristiche idrofisiche, come accade nel piezometro. Nei casi in cui la componente verticale di flusso è presente soltanto nei settori più superficiali, si registrano variazioni rapide dei valori dei parametri idrofisici nella parte più profonda della falda, come accade nel piezometro sf4.

#### *Valutazione inquinamento diffuso da solventi clorurati*

I solventi clorurati origine della contaminazione della risorsa idrica sono due: l’1,1,1 tricloroetano (TCA) e il tetracloroetilene (PCE). Cronologicamente gli sversamenti in falda del primo composto sono più antichi nel tempo: il suo utilizzo per la pulizia dei fondi di scarpe è avvenuto fino agli anni ‘90. L’utilizzo del PCE è successivo, ma la sua presenza in falda è attestata già a partire dal 1997.

Il tetracloroetilene (PCE) ha un’ampia distribuzione all’interno del basso bacino del F.Chienti e presenta valori al di sopra del limite normativo (1,1 µg/l). Le concentrazioni più elevate si rilevano presso i siti – sorgente individuati dall’ARPAM come potenziali sorgenti di contaminazione. Il sito F ed in genere l’area mediana del bacino sono quelli caratterizzati da concentrazioni maggiori.

Il 1,1,1 tricloroetano (TCA) pur avendo un’ampia diffusione all’interno dell’area d’indagine, presenta concentrazioni mediamente intorno ai 10 µg/l, anche se in alcune campagne si rilevano valori di concentrazioni superiori ai 1000 µg/l .

I dati provenienti dalle campagne di rilevamento chimico hanno permesso di valutare la distribuzione dei composti che fanno parte del processo di dealogenazione riduttiva (RD):

la loro presenza avvalorata l'ipotesi dell'esistenza di un processo di degradazione chimica del PCE e del TCA.

Il TCE, primo composto della RD del PCE, è presente ampiamente nel basso bacino del fiume Chienti, ma mostra generalmente valori di poco superiori al limite di rilevabilità (0,2 µg/l) e raramente viene superata la concentrazione limite ammissibile (CMA). Il TCE presenta concentrazioni costantemente al di sopra dei 3 µg/l solo presso il sito E.

Il dicloroetilene (DCE - nelle forme 1,1 e 1,2), presenta generalmente concentrazioni maggiori rispetto al TCE. Il 1,1 DCE ha ampia distribuzione e valori mediamente al di sopra dei 5 µg/l. Nei settori I,L e M arriva a superare i 100 µg/l.

Il successivo prodotto del processo di dealogenazione è il cloruro di vinile (VC); questo composto è distribuito limitatamente e viene rilevato con concentrazioni poco al di sopra del limite di rilevabilità (0,2 µg/l). Solamente nei settori I,L e M sono stati rilevati valori superiori ai 15 µg/l.

Della sequenza di dechlorazione dell'1,1,1 tricloroetilene (TCA) è presente soltanto il 1,1 dicloroetano (DCA), con distribuzione limitata in corrispondenza dei siti in cui è presente il cloruro di vinile.

Quindi, il composto di dealogenazione che tende a concentrarsi in falda è il 1,1 dicloroetilene. Il sito in cui il processo di degradazione dei composti organici – alogenati è più avanzato è situato nel settore dei punti I,L e M in cui viene rilevata la serie continua dei prodotti di dealogenazione. La bassa concentrazione del TCA può far ipotizzare che le condizioni ambientali della falda di subalveo del fiume Chienti possano favorire il processo di RD di questo composto.

Le concentrazioni di PCE, nonostante la presenza di un processo di dealogenazione, a distanza di più di 10 anni dal primo rilevamento sono ancora elevate, specialmente nei siti individuati come possibili sorgenti dell'inquinamento. Questo aspetto costituisce un elemento preoccupante perché le aspettative di un recupero nel tempo del patrimonio idrico sembrano essere abbastanza distanti.

Valutando gli aspetti legati ad intervento di bonifica del basso bacino del F.Chienti, la centrale di sollevamento di Civitanova Marche, allestita con un proprio impianto di trattamento delle acque per abbattere le concentrazioni dei composti organici – alogenati, può costituire un ottimo elemento di valutazione degli effetti di un sistema “pump and treat”.

La centrale di sollevamento, con il suo ampio cono di emungimento, costituisce una sorta di barriera idraulica che fa convergere la contaminazione all'interno della sua area di richiamo. Nonostante gli elevati volumi prelevati durante gli anni, non si osserva ancora un abbattimento significativo delle concentrazioni al di sotto dei limiti normativi.

Un impianto di tipo “pump and treat” potrebbe essere rivelarsi utile per intercettare la contaminazione e limitare la distribuzione dei composti organo – clorurati, per ottenere un recupero del patrimonio idrico da parte dei numerosi utenti con pozzi privati.

#### *Distribuzione dei cloruri nell'acquifero di subalveo*

L'analisi della distribuzione dei cloruri ha permesso di ottenere ulteriori informazioni sulle caratteristiche idrodinamiche, sulla RD dei composti organo – clorurati e sulla presenza di acque salmastre all'interno della bassa valle del fiume Chienti.

Le concentrazioni maggiori si rilevano in sinistra idrografica con valori superiori ai 100 mg/l. Nei settori in cui si verifica la presenza di apporti idrici esterni verso la falda (dai terrazzi alluvionali e dal fiume Chienti) la concentrazione di cloruri è minore, testimoniando la diluizione delle acque dell'acquifero di subalveo.

Il tenore di cloruri maggiore è presente nelle stesse zone di distribuzione del “pennacchio” contaminato costituito dai composti organo – alogenati: in particolare le concentrazioni maggiori sono generalmente associate ai piezometri ubicati presso i siti – sorgente della contaminazione.

Il piezometro si2, che presenta le maggiori concentrazioni di cloruro con valori prossimi ai 250 mg/l, è uno dei pochissimi punti in cui viene rilevata tutta la sequenza di dealogenazione (il VC arriva a concentrazioni di 102 µg/l): ciò consente di correlare preliminarmente il tenore di cloruri al processo di RD dei composti organo – alogenati.

Inoltre, la presenza di valori di concentrazione di cloruri oltre i 1200 mg/l nel punto 154 bis, situato in un settore ai limiti del “pennacchio” di contaminazione, può essere ritenuto ragionevolmente indice della presenza di acque “salmastre” all'interno del basso bacino del F.Chienti.

## Bibliografia

Alessio M., Allegri L., Coltorti M., Cortesi C., Deiana G., Dramis F., Improta S., Petrone V. (1979) – Depositi tardowurmiani nell'alto bacino dell'Esino (Appennino Marchigiano). Datazione <sup>14</sup>C. Geogr. Fis. Din. Quat., vol. 2.

Ambrosetti P., Carraro F., Deiana G, Dramis F. (1982) – Il sollevamento dell'Italia centrale tra il Pleistocene inferiore e il Pleistocene medio. CNR – Progetto Finalizzato “Geodinamica”. Contributi conclusivi per la realizzazione della Carta Neotettonica d'Italia, parte 2, pp. 219 – 223.

Amici M., Spina R. (2002) – Campo medio della precipitazione annuale e stagionale sulle Marche per il periodo 1950 – 2000. Regione Marche.

Aulenta F. Gierolli F., Majone M., Tandoi V., Petrangeli Papini M., Beccari M. (2003) – Reductive dechlorination of tetrachloroethene (PCE) to ethene (ETH) in anaerobic sequencing batch reactor. AIDIC Conference Series, Reed Business Information ISBN 0390 – 2358, 6 pp. 25 – 34.

Bernardini M., Farabollini P., Nisio S., Prestininzi A. (1995a) – Carta geologica e schema geomorfologico dell'area di Isola Gran Sasso d'Italia-Castelli (Abruzzo nord-orientale, Teramo). Tipografia S.G.S., Roma.

Bernardini M., Farabollini P., Nisio S., Prestininzi A. (1995b) – Evoluzione geologico – geomorfologico dell'area dell'Isola Gran Sasso d'Italia – Castelli (Teramo). Studi Geol. Camerti, vol. spec. 1995 (2), pp. 63 – 67.

Bigi S., Cantalamessa G., Centamore E., Didaskalou P., Dramis F., Farabollini P., Gentili B., Invernizzi C., Micarelli A., Nisio S., Pambianchi G., Potetti M. (1995) – La fascia periadriatica marchigiano – abruzzese dal pliocene medio ai tempi attuali: evoluzione tettonico – sedimentaria e geomorfologica. Studi Geol. Camerti, vol. spec. 19952 (2), pp. 37 – 49.

Bigi S., Centamore E., Nisio S. (1996) – Caratteri geologico – strutturali dell’area pedeappenninica marchigiano – abruzzese durante il Pleistocene. Studi Geologici Camerti, XIV, pp. 193 – 200.

Bigi S., Centamore E., Nisio S. (1997) – Elementi di tettonica quaternaria nell’area pedeappenninica marchigiano – abruzzese. Il Quaternario, 10 (2), pp. 359 – 362.

Biondi E., Coltorti M. (1982) – The Esino flood plain during the Holocene. Proceed. XI Congr. Int. Inqua, vol. III.

Bouwer E.J., McCarty P.L.M. (1983) – Transformation of 1- and 2- carbon halogenated aliphatic organic compounds under methanogenic conditions. Appl. Environ. Microbiol., vol. 45, pp. 1286 – 1294.

Bozzano F., Petitta M. (2007) – Caratterizzazione idrodinamica di acquiferi porosi multi falda a conducibilità idraulica eterogenea. Atti conv. Romtech expo 2007, Ferrara 26 Settembre 2007.

Calamita F., Centamore E., Deiana G., Micarelli A. (1986) – Evoluzione tettonico – sedimentaria dell’area umbro – marchigiana dal Trias al Pleistocene. Studi Geologici Camerti, vol. spec. “La Geologia delle Marche”, pp. 86 – 90.

Cantalamessa G., Casnedi R., Centamore E., Chiocchini U., Colalongo M.L., Crescenti U., Micarelli A., Nanni T., Pasini G., Potetti M., Ricci Lucchi F. (con la collaborazione di AGIP, Cristallini C. & Di Lorito R.) (1986) – Il Plio – Pleistocene marchigiano – abruzzese. 73° Congr. Soc. Geol. It., Dip. Scienze della Terra, Università di Camerino, Guida alle escursioni del 7 – 10 Ottobre.

Cantalamessa G., Centamore E., Cristallini C., Invernizzi C., Matteucci R., Micarelli A., Piccini M., Pontoni F., Potetti M. (1987) – Nuovi dati sulla geologia di Porto San Giorgio (Ascoli Piceno, Marche). Geologica Romana, vol. 26, pp. 359 – 369.

Cantalamessa G., Centamore E., Micarelli A., Potetti M. (with the contribution of Didaskalou P., Pennesi T., Piccini M.) (1993) – Neogene – Quaternary evolution of the Marche – Abruzzi periadriatic basin in the stretch between the Musone and the Pescara river. Field Trip Guide Book of the Inter. Symp. on Dynamics of Fluvial – Coastal System and Environmental Changes. S. Benedetto del Tronto, Italy, June 21 – 24 1993.

Cantalamessa G., Centamore E., Didaskalou P., Micarelli A., Napoleone G., Potetti M. (2002) – Elementi di correlazione nella successione marina plio – pleistocenica del bacino periadriatico marchigiano. Studi Geologici Camerti, nuova serie 1, pp. 33 – 49.

Centamore E., Chiocchini M., Deiana G., Micarelli A. and Pieruccini V. (1969) – Considerazioni preliminari su alcune serie mesozoiche dell’ Appennino umbro – marchigiano. Mem. Soc. Geol. Ital., vol. 8 (3), pp. 237 – 263.

Centamore E., Fiorenzo F., Stefano N. (2002) – The Central-northern appennines geological evolution from Triassic to Neogene time. Boll. Soc. Geol. It., vol. spec. 1, pp. 181 - 197.

Centamore E., Jacobacci A., Martelli G. (1973) – Modello strutturale umbro – marchigiano. Correlazioni con le regioni adiacenti. Boll. Serv. Geol d’It., vol. 93, pp. 155 – 188.

Centamore E., Micarelli A. (1991) – Stratigrafia. L’ambiente fisico delle Marche. Regione Marche, Giunta Regionale, Assessorato Urbanistica – Ambiente, pp. 5 – 58.

Centamore E., Parabollini P., Angelini S. (2009) – Guida all’escursione: “Geologia e geomorfologia del settore fermano nel bacino periadriatico marchigiano-abruzzese”. Rendiconti online Soc. Geol. It., vol. 8, pp. 162 – 168.

Chen C., Puhaaka J.A., Ferguson J.F. (1996) – Transformations of 1,1,2,2 tetrachloroethene under methanogenic conditions. Environmental Science and Technology, vol. 30, pp. 542 – 547.

Chiesa G. (1994) – Inquinamento delle acque sotterranee. Hoepli Ed.

Cohen R., Mercer J. (1993) – DNAPL Site Evaluation. Office of Research and Development, U.S. EPA.

Coltorti M., Dramis F., Gentili B., Pambianchi G. (1979) – Stratified slope – wate deposits in the Umbria – Marche Appennine. Proc. 15th Meet. “Geomorphological Survey & Mapping”, Modena.

Coltorti M., Nanni T. (1983) – Hydrogeology and neotectonics of the lower Esino basin. Paper of the Int. Conf. Groundwater and Man, 3 - 9 december, Sydney.

Coltorti M., Nanni T. (1987) – La bassa Vallesina: geomorfologia, idrogeologia, neotettonica. Boll.Soc.Geol.It., vol. 106, pp. 35 – 51.

Conti A., Di Eusebio L., Dramis F. & Gentili B. (1983) – Evoluzione geomorfologica recente e processi in atto nell'alveo del Tenna (Marche meridionali). Atti, XXIII Congress. Geogr. It., Catania, vol. II, pp. 53 – 66.

Crescenti U., (1972) – Sulla deviazione dei fiumi adriatici marchigiani. Geologia Applicata e Idrogeologia, vol. 7, pp. 45 – 55.

Cupples A. M., Spormann A. M., McCarty P. L. (2003) – Growth of a Dehalococcoides-like microorganism on vinyl chloride and cis-dichloroethene as electron acceptors as determined by competitive PCR. Appl. Environ. Microbiol, vol. 69, pp. 953 – 959.

Damiani A.V., (1975) – Aspetti geomorfologici e possibile schema evolutivo dei M.ti Sibillini (Appennino umbro – marchigiano). Boll. Serv. Geol. It., vol. 87.

De Bruin W.P., Kottermann J.J., Posthumus M.A., Schraa G., Zehnder A.J.B. (1992) – Complete biological transformations of tetrachloroethene to ethane. Appl. Environ. Microbiol., vol. 144, pp. 163 – 165.

De Wildeman, S., Neumann A., Diekert G., Verstraete W. (2003) – Growth – substrate dependent dechlorination of 1,2-dichloroethane by a homoacetogenic bacterium. *Biodegradation*, vol. 14, pp. 241 – 247.

Di Stefano T.D., Gossett J.M., Zinder S.H. (1992) – Hydrogen as an electron donor for dechlorination of tetrachloroethene by an anaerobic mixed culture. *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 58, pp. 3622 – 3629.

Dodge T., Sands T., Fitzgerald M. (2010) – [umbbd.msi.umn.edu/tca/tca\\_map.html](http://umbbd.msi.umn.edu/tca/tca_map.html). 1,1,1-Trichloroethane (an/aerobic) Pathway Map.

Dolfing J., Janssen D.B. (1994) – Estimates of Gibbs free energies of formation chlorinated aliphatic compounds. *Biodegradation*, vol. 5, pp. 21 – 28.

Dramis F. (1983) – Morfogenesi di versante nel Pleistocene superiore in Italia: i depositi detritici stratificati. *Geogr. Fis. Dinam. Quat.*, vol. 6 (2), pp. 180-182.

Dramis F. (1986) – Aspetti geomorfologici del territorio marchigiano. *Studi Geologici Camerti*, vol. spec. “La Geologia della Marche”, pp. 99 – 103.

Dramis F. (1992) – Il ruolo dei sollevamenti tettonici a largo raggio nella genesi del rilievo appenninico. *Studi Geol. Camerti*, vol. spec. 1992/1, pp. 9 – 15.

Dramis F., Soriso Valvo M. (1994) – Deep – seated gravitational slope deformations, related landslides and tectonics. *Engineering Geology*, vol. 38, pp. 231 – 243.

Dramis F., Coltorti M. & Gentili B. (1980) – Glacial and periglacial morphogenesis in the Umbria – Marche Apennines. *Abstracts vol. 1, 24th Int. Geogr. Congress., Tokio*, pp. 114-115.

Farabollini P., Nisio S. (1996) – Evoluzione geomorfologica del bacino del F.Vomano (Abruzzo settentrionale). Atti, Conv. Naz. “Il ruolo della geomorfologia nella geologia del Quaternario”, Soc. Scienze, Lett. Ed Arti in Napoli, 27 – 29 Febbraio.

Farabollini P., Nisio S. (1997) – Evoluzione geomorfologica del bacino del F.Vomano (Abruzzo settentrionale). *Il Quaternario*, 10 (1), pp. 101 – 104.

Fathepure, B. Z., Boyd S. A. (1988) – Dependence of tetrachloroethylene dechlorination on methanogenic substrate consumption by *Methanosarcina* sp. strain DCM. *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 54, pp. 2976 – 2980.

Freedman D., Gossett J.M. (1989) – Biological reductive dechlorination of tetrachloroethylene and trichloroethylene to ethylene under methanogenic conditions. *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 55, pp. 2144 – 2151.

Funari E., Bastone A., Bottoni P., De Donno D., Donati L., Pagliasotto M., Coccino F., Morossi G., Brun F., Salamana M. (1992) – La contaminazione da organo – clorurati alifatici delle acque di falda in Italia. *Acqua – Aria*, vol. 6, pp. 529 – 540.

Gerritse J., Renard V., Visser J., Gottscha J.C. (1995) – Complete degradation of trichloroethene by combining anaerobic dechlorinating and aerobic methanotrophic enrichment cultures. *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 43, pp. 920.

Girotti O. (1969) – Note illustrative Fogli 133 – 134. *Serv. Geol. d'It.*

Guerrera, F.; Raineri, B.; Wezel, F. C. (1978) – Eventi neotettonici quaternari nell'area nord – marchigiana. *Mem. Soc. Geol. It.*, vol. 19, pp. 589 – 595.

Guide Geologiche Regionali (1994) – Guida geologica Appennino Umbro – Marchigiano.

Guzzella L. (1993) – Le falde sotterranee della Padania: la qualità delle acque e la diffusione degli inquinanti. *Acqua – Aria*, vol. 6, pp. 644 – 647.

He J., Ritalahti K. M., Yang K.-L., Koenigsberg S. S., Löffler F. E. (2003) – Detoxification of vinylchloride to ethene coupled to growth of an anaerobic bacterium. *Nature*, vol. 424, pp. 62 – 65.

Henssen, M.J.C., Van der Werf A.W., Keuning S., Hubach C., Blokzijl R., Van Keuklen E., Alblas B., Haasnoot C., Boender H., Meijerink E.. (1997) – Engineered full scale bioremediation of chlorinated ethenes. In: A. Leeson, B.C. Alleman, P.J. Alvarez, and V.S. Magar (eds.), *Bioaugmentation, Biobarriers, and Biogeochemistry*. Battelle Press, Columbus, OH, pp. 73 – 78.

Komatsu T., Momonoi K., Matsuo T., Hanaki K. (1994) – Biotransformation of cis-1,2-dichloroethylene to ethylene and ethane under anaerobic conditions. *Water Sci. Technol.*, vol 30, pp. 75 – 84.

Krumholz, L. R., Sharp R., Fishbain S. S. (1996) – A freshwater anaerobe coupling acetate oxidation to tetrachloroethylene dehalogenation. *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 62, pp. 4108 – 4113.

Lipparini T. (1939) – I terrazzo fluviali delle Marche, *Gior. di Geol.*, vol 13, pp. 5 – 22.

Lorah M.M, Ollsen L.D. (1999) – Degradation of 1,1,2,2-tetrachloroethene in a freshwater tidal wetland: field and laboratori evidence. *Environ. Sci. Technol.*, vol 33 (2), pp. 227 – 234.

Majone M., Papini M. P., Aulenta F., Viotti P., Leccese M., Tandoi V., Rossetti S., Cupo C. (2006) – Biorisanamento anaerobico in situ di falde contaminate da solventi clorurati. Proposta di protocollo di indagine per la valutazione di fattibilità. *Convegno internazionale e progetto trans - it. La bonifica dei siti contaminati, provincia di Milano.*

Massari F., Parea G.C., Rainone M.L., Vedovato L., Vivalda P. (1986) – Elementi di sedimentologia delle paleospagge pleistoceniche delle Marche. *Atti Riunione Gruppo Inf. Sed. C.N.R.*, Ancona, 1986.

Maymo – Gatell X., Chien Y., Gossett J. M., S. H. Zinder. (1997) – Isolation of a bacterium that reductively dechlorinates tetrachloroethene to ethene. *Science*, vol. 276, pp. 1568 – 1571.

McCarty P.L., Semprini L. (1994) – Groundwater treatment for chlorinated solvents. *Handbook of Bioremediation*, Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory, Lewis Publishers, Boca Raton. Section 5, pp. 87 – 116.

Migliorini C.I. (1950) – Suddivisione geografica nell'Appennino per uso geografico. Una proposta. *Boll. Soc. Geol. It.*, vol. 68, pp. 95 – 96.

Nanni T. (1985) – Le falde di subalveo delle Marche: inquadramento idrogeologico, qualità delle acque ed elementi di neotettonica. *Ed. Reg. Marche, Serv. Progr.*, pp. 122.

Nanni T., Vivalda P. (1986a) – Caratteri idrogeologici schematici delle falde di subalveo e delle unità arenacee plio – pleistoceniche nelle Marche. *Mem. Soc. Geol. It.*, vol. 35, pp. 957 – 978.

Nanni T., Vivalda P. (1986b) – Inquadramento idrogeologico ed influenza della tettonica sugli acquiferi di subalveo delle pianure marchigiane. *Studi Geol. Camerti*, vol. spec., pp. 105 – 131.

Nanni T., Vivalda P. (1999) – Le acque salate dell'Avanfossa marchigiana: origine, chimismo e caratteri strutturali delle zone di emergenza. *Boll. Soc. Geol. It.*, vol.118.

Nisio S. (1997) – Evoluzione geologica e morfotettonica dell'area compresa tra il Gran Sasso ed il Mare Adriatico. *Geol. Rom.*, vol. 33, pp. 13 – 27.

Ori G.G., Serafini G., Visentin C., Ricci Lucchi F., Casnedi R., Colalongo M.L., Mosna S. (1990) – The Plio – Pleistocene Adriatic foredeep (Marche and Abruzzo, Italy): an integrated approach to surface and subsurface geology. 3<sup>rd</sup> Conf. European Ass'm Petroleum Geology, May 1991, Adriatic Foredeep Field Trip Guidebook.

Parson, F., Wood P. R., DeMarco J. (1984) – Transformations of tetrachloroethene and trichloroethene in microcosms and groundwater. *Am. Water Works Assoc.*, vol. 76, pp. 56 – 59.

Peru A.G. (2003) – Implementazione italiana ex artt. 16 – 17 del Regolamento europeo 2037/2000. Centro Studi Galileo, Milano, 27-28 giugno 2003.

Petitta M., Marinelli V., Pacioni E. (2010) - Il contributo delle indagini con heatpulse flowmeter alla valutazione delle componenti verticali del flusso in acquiferi fratturati e porosi. *Giornale di geologia applicata*, vol. 13, pp. 41 – 50.

Pettenati F., Bobbio M., Busetti M., Facchin L. (2001) – Metodi di contour a confronto. Una interpretazione del basamento del Victoria Land Basin (Mare di Ross – Antartide). *GNGTS – Atti del 19° Convegno Nazionale*.

Regione Marche (2006 – 2008) – *Annali idrologici*. Dipartimento per le Politiche Integrate di Sicurezza e per la Protezione Civile.

Regione Marche (2010) – Piano di Tutela delle Acque. *B.U.R.*, n. 20.

Rainone M.L., Nanni T., Ori G.g., Ricci Lucchi F. (1981) – A prograding gravel beach in Pleistocene fan-delta deposits South of Ancona. Italy. 2nd Eur. Meet. of I.A.S., vol. Abs.

Richard N., Nguyen Van Cu (1961) – Relation entre la resistivité d'une eau et son taux de minéralisation. *L'eau*, vol. 1, pp. 22 – 24.

Rossetti S., Blackall L.L., Majone M., Hugenholtz P., Plumb J.J., Tandoi V. (2003) – Kinetic and molecular characterization of an anaerobic dechlorinating microbial community, *Microbiology*, vol. 149, pp. 459 – 469.

Ruggieri G. (1980) – Sulla distribuzione stratigrafica di alcuni Ostracodi del Pleistocene italiano. *Boll. Soc. Paleontologica Italiana*, vol. 19 (1), pp. 127 – 135.

Santantonio M., (1993) – Facies association and evolution of pelagic carbonate platform-basin systems: examples from the Italian Jurassic. *Sedimentology*, vol. 40, pp. 1039 – 1067.

Scarsella F. (1951) – Sulla zona d'incontro dell'Umbria e dell'Abruzzo. *Boll. Soc. Geol. It.*, vol. 71, pp. 155 – 165.

Sharma P.K., McCarty P.L. (1996) – Isolation and characterization of a facultatively aerobic bacterium that reductively dehalogenates tetrachloroethene to cis-1,2-dichloroethene. *Appl Environ Microbiol*, vol. 62, pp. 761 – 765.

Smatlak C.R., Gosset J.M., Zinder S.H. (1996) – Comparative kinetics of hydrogen utilization for reductive dechlorination of tetrachloroethene and methanogenesis in anaerobic enrichment culture. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 30, pp. 2850 – 2858.

Sun, B., Griffin B.M., Ayala-del-Rio H.L., Hashshman S.A., Tiedje J.M. (2002) – Microbial dehalorespiration with 1,1,1-trichloroethane. *Science*, vol. 298, pp. 1023 – 1025.

Suyama, A., Iwakiri R., Kai K., Tokunaga T., Sera N., Furukawa K.. (2001) – Isolation and characterization of *Desulfitobacterium* sp. strain Y51 capable of efficient dehalogenation of tetrachloroethene and polychloroethanes." *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, vol. 65 (7), pp. 1474 – 1481.

Valle T., Materazzi M., Corvatta G. (2005) – Idrogeologia e problematiche di inquinamento nella bassa valle del Chienti: sviluppo di un geodatabase GIS finalizzato alla gestione di dati idrologici. Tesi di laurea.

Villa G.M. (1942) – Nuove ricerche sui terrazzi fluviali delle Marche. *Giornale di Geologia*, vol. 16, pp. 5 – 75.

Vogel T.M. e McCarty P.L. (1985) – Biotransformation of tetrachloroethylene to trichloroethylene, dichloroethylene, vinylchloride, and carbonoxide under methanogenic conditions. *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 49, pp. 1080 – 1083.

Vogel T.M. (1994) – Handbook of bioremediation. CRC Press, cap.10, pp. 201 – 225.

Weidemeier T.H., Swanson M.A., Moutoux D.E., Gordon E.K., Wilson B.H., Kampbell D.H., Haas P.E., Miller R.N, Hansen J.E., Chapelle F.H., Wilson J.T., (1998) – Technical protocol for evaluating the natural attenuation of chlorinated ethenes in groundwater. National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. EPA.

Wu W. M., Nye J., Hickey R.F., Jain M.K., Zeikus G. (1995) – Dechlorination of PCE and TCE to ethane using an anaerobic microbial consortium. In: Hinchee R.E., Leeson A., Semprini L. (Eds.), Third International In Situ and On – Site Bioreclamation Symposium, pp. 45 – 52.

[www.cdc.gov](http://www.cdc.gov). Schede internazionali di sicurezza Chimica.

[www.gigliobonifiche.it](http://www.gigliobonifiche.it). Pump and treat.

[www.iss.it](http://www.iss.it). (2003) Schede composti.

[www.lenntech.it](http://www.lenntech.it). Water treatment solutions.

[www.nmenv.state.nm.us/ust/remed-6.html](http://www.nmenv.state.nm.us/ust/remed-6.html). Air sparging.

[www.who.int/ipcs/en](http://www.who.int/ipcs/en). International Programme on Chemical Safety.

## Ringraziamenti

Vorrei regalare un grande abbraccio, che possa stringere le mani e gratificare:

Serena, la *protagonista* dei miei giorni e dei miei pensieri degli ultimi tre anni.

Serena, altro lato della stessa *terra* che condividiamo.

I miei genitori, la *base* di ogni mia necessità.

A tutti i miei amici, fonte di divertimenti, discussioni e delle *evasioni* migliori.

Josè, per la migliore *attesa* degli ultimi 45 anni.

A Joe, Jim, Wes, Pat per tutti i *viaggi* insieme passati ad ascoltarli.

Al miglior *tramonto* che le corde possano regalare.

Il *Boss* e il *vice* del piazzale delle rose.

La prima lettura *rosa* e la persona da cercare per Roma.

*...in recorrida memorable, en la jugada de todos los tempo, barillete cosmico, [...] un puño apretado...*

**[ALLEGATO A] – Carte piezometriche con modello falda in 3D**

*Tavola A1 – Isopieze e modello 3D campagna 05/2007*

*Tavola A2 – Isopieze e modello 3D campagna 08/2007*

*Tavola A3 – Isopieze e modello 3D campagna 01/2008*

*Tavola A4 – Isopieze e modello 3D campagna 06/2009*

*Tavola A5 – Isopieze e modello 3D campagna 11/2009*

**[ALLEGATO B] – Log verticali flowmeter e sonda multiparametrica**

*Tavola B1 – Log verticali flowmeter e sonda multiparametrica sa1 e sa2*

*Tavola B2 – Log verticali flowmeter e sonda multiparametrica sb3 e sc3*

*Tavola B3 – Log verticali flowmeter e sonda multiparametrica sc4 e sd2*

*Tavola B4 – Log verticali flowmeter e sonda multiparametrica sd3 e se1*

*Tavola B5 – Log verticali flowmeter e sonda multiparametrica sf4 e sf6*

*Tavola B6 – Log verticali flowmeter e sonda multiparametrica sg2 e sh2*

*Tavola B7 – Log verticali flowmeter e sonda multiparametrica si3 e si4*

*Tavola B8 – Log verticali flowmeter e sonda multiparametrica sl2 e sl5*

*Tavola B9 – Log verticali flowmeter e sonda multiparametrica sm5 e dd3*