

COMMITTENTE:



ALTA SORVEGLIANZA:



GENERAL CONTRACTOR:



INFRASTRUTTURE FERROVIARIE STRATEGICHE DEFINITE DALLA LEGGE OBIETTIVO N. 443/01

**TRATTA A.V./A.C. TERZO VALICO DEI GIOVI
PROGETTO ESECUTIVO**

**Cantiere DP22: cava apri e chiudi "Cascina Romanellotta"
Riqualifica della cava con riutilizzo interno del materiale da scavo**

**Relazione tecnica d'ottemperanza per il ripristino all'uso agricolo (prescrizione 3.b
Delibera CIPE 80/2006, prescrizione 12.1 Delibera CIPE 82/2017)**

GENERAL CONTRACTOR	DIRETTORE DEI LAVORI	
Consorzio Cociv		

COMMESSA	LOTTO	FASE	ENTE	TIPO DOC.	OPERA/DISCIPLINA	PROGR.	REV.
I G 5 1	0 2	E	C V	R H	D P 2 2 0 0	0 0 3	A

Progettazione :

Rev	Descrizione	Redatto	Data	Verificato	Data	Progettista Integratore	Data	IL PROGETTISTA
A00	Prima emissione	Al Eng. Lorenzo Morra	31/07/19	COCIV 	31/07/19	A. Mancarella 	31/07/19	 Consorzio Collegamenti Integrati Veloci Dott. Ing. Aldo Mancarella Ordine Ingegneri Prov. TO n. 6271 R

n. Elab.:	File: IG51-02-E-CV-RH-DP22-00-003-A00
-----------	---------------------------------------

CUP: F81H9200000008

<p>GENERAL CONTRACTOR</p> 	<p>ALTA SORVEGLIANZA</p> 
	<p style="text-align: center;">IG51-02-E-CV-RH-DP22-00-003-A00</p> <p style="text-align: right;">Foglio 2 di 15</p>

Sommario

1. PREMESSA.....	3
2. INQUADRAMENTO AUTORIZZATIVO E NORMATIVO DEL SITO	5
3. DESCRIZIONE DELLA RIQUALIFICA DEL SITO	8
4. VALUTAZIONE DELLA COMPATIBILITA' AMBIENTALE	11
5. CONCLUSIONI.....	13

Allegato 1: “Relazione attestante la compatibilità ambientale, tecnica ed amministrativa sul ritombamento del sito “DP22 – C.na Romanellotta” con materiale da scavo proveniente dal Terzo Valico contenente elementi di origine naturale in concentrazioni superiori alle CSC di cui alla Colonna A, ma entro i limiti di Colonna B, della Tabella 1, Allegato 5 alla Parte IV, Titolo V del D.Lgs 152/06.”

Allegato 2: Nota del Presidente dell'Osservatorio Ambientale prot. 49301 del 25/07/2019

GENERAL CONTRACTOR  Consorzio Collegamenti Integrati Veloci	ALTA SORVEGLIANZA  GRUPPO FERROVIE DELLO STATO ITALIANE
	IG51-02-E-CV-RH-DP22-00-003-A00
	Foglio 3 di 15

1. PREMESSA

Il presente documento rappresenta la relazione tecnica di ottemperanza alle prescrizioni 3.b della Delibera CIPE n.80/2016 e 12.1 della Delibera CIPE n.82/2017 inerenti la riqualifica della cava apri/chiodi denominata “DP22-Cascina Romanellotta”, anche alla luce del recente DM n.46/2019.

Il sito “DP22-Cascina Romanellotta”, parte integrante dell’Opera, è stato autorizzato con Delibera CIPE n. 80/2006 nell’ambito del Progetto Definitivo del Terzo Valico, con prescrizione che “[...] *a fine intervento il sito conservi dal punto di vista ambientale la sua piena vocazione agraria/naturale; [...]*” (prescrizione 3.b).

Successivamente la Delibera CIPE n. 82/2017, che ha approvato il Progetto di Variante dell’Interconnessione di Novi alternativa allo Shunt, ha prescritto di “[...] *Prevedere il conferimento ai 2 siti di destinazione finali individuati (Cascina Romanellotta e Cascina Opera Pia) delle sole terre e rocce da scavo conformi alla Colonna A della Tabella 1, Allegato 5 alla Parte IV Titolo V del d.lgs. 152/2006, in considerazione della destinazione e del fatto che i siti, anche se attualmente oggetto di attività estrattive o di cantiere, avranno una destinazione d’uso finale al termine della coltivazione con riuso naturalistico/agricolo; [...]*” (prescrizione 12.1)

Dette prescrizioni erano finalizzate a garantire la tutela della salute umana e dell’ambiente in considerazione del ripristino del sito all’uso agricolo preesistente mediante il riutilizzo, in qualità di sottoprodotto, del materiale da scavo prodotto dai lavori del Terzo Valico nel rispetto del Piano di Utilizzo approvato ai sensi del DM 161/2012.

Il DM 161/2012 prevede infatti che i materiali da scavo possano essere gestiti in qualità di sottoprodotto, ove rispettino le Concentrazioni Soglia di Contaminazione (CSC) di cui alle colonne A e B, Tabella 1, Allegato 5, Titolo V, Parte quarta, del D.lgs 152/06 e ss.mm.ii., con riferimento alla specifica destinazione d’uso urbanistica. In particolare i limiti di cui alla colonna A si riferiscono ai siti ad uso “*verde pubblico, privato e residenziale*”, i limiti di cui alla colonna B sono validi per i “*siti ad uso commerciale ed industriale*”. Il D.Lgs 152/06 non definisce i limiti di riferimento per i siti a destinazione agricola, rinviandone (art.241 del D.Lgs 152/06 e ss.mm.ii.) la loro definizione ad un successivo decreto.

In assenza di indicazioni normative circa i limiti di riferimento da utilizzare per i siti a destinazione agricola, era prassi consolidata utilizzare i limiti più restrittivi definiti dalla norma per i siti a verde (colonne A, Tabella 1, Allegato 5, Titolo V, Parte quarta, del D.lgs 152/06 e ss.mm.ii.).

In tale contesto, il ripristino del sito di C.na Romanellotta, classificato dal vigente P.R.G.C. “Zona E – Aree per attività agricole”, è stato eseguito, sino ad oggi, mediante l’impiego di materiale

GENERAL CONTRACTOR  Consorzio Collegamenti Integrati Veloci	ALTA SORVEGLIANZA  GRUPPO FERROVIE DELLO STATO ITALIANE
	IG51-02-E-CV-RH-DP22-00-003-A00
	Foglio 4 di 15

da scavo conforme ai limiti, più restrittivi, di colonna A, Tabella 1, Allegato 5, Titolo V, Parte quarta, del D.lgs 152/06 e ss.mm.ii.

Come descritto in dettaglio nel prosieguo del documento, in data 22 giugno 2019 è entrato in vigore il DM 46 del 1 marzo 2019 recante il *“Regolamento relativo agli interventi di bonifica, di ripristino ambientale e di messa in sicurezza, d'emergenza, operativa e permanente, delle aree destinate alla produzione agricola e all'allevamento, ai sensi dell'art.241 del decreto legislativo 3 aprile 2006, n.152”* che ha definito, in attuazione all'art.241 del D.lgs 152/06 e s.m.i., i limiti da applicare ai siti a destinazione agricola e lo spessore di terreno interessato dalle attività (per il quale devono essere verificati detti limiti), colmando il vuoto normativo esistente e superando, conseguentemente, la prassi di utilizzare, anche per i siti ad uso agricolo, i limiti di colonna A previsti per i siti a verde.

La definizione, introdotta dal DM n.46/2019, dello strato di suolo da indagare ai fini della tutela delle colture e della salute umana, e la distinzione con il sottosuolo si aggiunge a quanto già definito dal D.M. n. 161/2012 rispetto alla tutela delle acque sotterranee, ove nell'allegato 4 per i ritombamenti delle aree di cava viene specificato che *“al fine di salvaguardare le acque sotterranee ed assicurare un elevato grado di tutela ambientale si dovrà utilizzare dal fondo sino alla quota di massima escursione della falda più un metro di franco materiale da scavo per il quale sia stato verificato il rispetto dei limiti di cui alla colonna A della Tabella 1, allegato 5, al Titolo V, parte IV, del decreto legislativo n. 152 del 2006 e s.m.i.”*.

Alla luce del mutato quadro normativo, il presente documento descrive le attività di riqualifica che si intendono adottare, in linea con le previsioni del DM n.46/2019, per il sito di C.na Romanellotta e verifica l'ottemperanza alle prescrizioni CIPE (prescrizione 3.b della Delibera CIPE 80/2006 e prescrizione 12.1 della Delibera CIPE 82/2017) ed agli altri atti autorizzativi. Ciò anche in considerazione del rinvenimento, nel corso degli scavi in meccanizzato, di materiale contenente elementi naturali (prevalentemente Cromo totale e Nichel) in concentrazioni superiori alle Concentrazioni Soglia di Contaminazione di cui alla colonna A (ma inferiori alla colonna B) della Tabella 1, Allegato 5, Titolo V, Parte quarta, del D.Lgs 151/06 e ss.mm.ii. Come noto la presenza di tali elementi è riconducibile alle caratteristiche naturali del terreno e non a contaminazioni di tipo antropico, come attestato anche dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare nell'ambito della Verifica di attuazione (ai sensi dell'art. 185 del D. Lgs. n. 163/2006 e s.m.i.) del 1° Lotto Costruttivo (rif. Parere CTVA n.2726 del 11/05/2018: *“[...] le indagini e gli studi dell' Arpa Piemonte documentano che le elevate concentrazioni di metalli pesanti quali Cromo e Nichel,*

GENERAL CONTRACTOR 	ALTA SORVEGLIANZA 
	IG51-02-E-CV-RH-DP22-00-003-A00 Foglio 5 di 15

riscontrate nelle zone del Canavese, Torinese e arco alpino Alessandrino, sono attribuibili in prevalenza al substrato litologico e/o ai sedimenti che hanno contribuito alla formazione del suolo. Alla luce di quanto sopra, si ritiene che i superamenti siano imputabili a condizioni naturali (composizione geochimica del substrato litologico))”.

Si fa presente che la compatibilità ambientale della riqualifica proposta, sotto il profilo tecnico, è stata valutata positivamente nel corso della seduta dell’Osservatorio Ambientale del 24 luglio 2019, in particolar modo dai rappresentanti dell’ISS e dell’ARPA Piemonte, anche alla luce degli studi specifici condotti per valutare gli eventuali impatti sulle colture e sulle acque sotterranee connesse al riutilizzo dei materiali da scavo contenenti elementi di origine naturale (rif. nota del Presidente dell’Osservatorio Ambientale prot. 49301 del 25/07/2019).

A tal proposito si allega la “Relazione attestante la compatibilità ambientale, tecnica ed amministrativa sul ritombamento del sito “DP22 – C.na Romanellotta” con materiale da scavo proveniente dal Terzo Valico contenente elementi di origine naturale in concentrazioni superiori alle CSC di cui alla Colonna A, ma entro i limiti di Colonna B, della Tabella 1, Allegato 5 alla Parte IV, Titolo V del D.Lgs 152/06.

2. INQUADRAMENTO AUTORIZZATIVO E NORMATIVO DEL SITO

Il Progetto della cava apri/chiodi denominata “DP22 C.na Romanellotta”, parte integrante del Progetto definitivo del Terzo Valico, prevede il ripristino dell’area all’originario uso agricolo. A tal fine devono essere rispettate le seguenti prescrizioni autorizzative:

- Delibera CIPE n. 80/2006 di approvazione del Progetto definitivo del Terzo Valico, prescrizione 3.b): “In riferimento al sito di prelievo inerti in loc. Romanellotta (comune di Pozzolo Formigaro) [...] a fine intervento il sito conservi dal punto di vista ambientale la sua piena vocazione agraria/naturale; [...]”
- Determina n.5 del 2 marzo 2015 del Comune di Pozzolo Formigaro di approvazione dell’attività di coltivazione ai sensi della LL.RR. 69/78 e 30/99:
 - o prescrizione 8.3: “la massima profondità di scavo, deve essere mantenuta almeno 1 metro sopra il livello di massima escursione della falda [...]”
 - o prescrizione 8.11: “il materiale da utilizzare per il ritombamento dovrà essere

GENERAL CONTRACTOR 	ALTA SORVEGLIANZA 
	IG51-02-E-CV-RH-DP22-00-003-A00 Foglio 6 di 15

conforme a quanto prescritto nel Piano di Utilizzo (PUT) approvato dal competente Ministero, e costituito da terre e rocce naturali non inquinate e non pericolose derivanti da scavi e lavori connessi all'opera primaria [...]

- *prescrizione 9.5: “i lavori di ripristino morfologico e ambientale devono garantire il ripristino all'uso agrario preesistente in ottemperanza alla deliberazione CIPE n. 80/2006”;*
- *prescrizione 9.6: “i lavori di ripristino pedo-ambientale prevedano in sequenza:*
 - *9.6.1. il riporto di un primo strato di terre e rocce da scavo di potenza massima pari a circa 5,50 m costituite da materiali provenienti dagli sbancamenti per la realizzazione della tratta piemontese dell'infrastruttura strategica AV/AC Terzo Valico dei Giovi come da PUT approvato;*
 - *9.6.2. il riporto di un secondo strato di circa 0,40 – 0,50 m di spessore di terreno derivante dai cumuli dell'orizzonte Bw asportato e accumulato in sito;*
 - *9.6.3. il riporto dello strato di terreno fertile superficiale precedentemente accantonato di potenza minima 0,50 m.”*
- *Delibera CIPE n. 82/2017 di approvazione del Progetto di Variante dell'Interconnessione di Novi alternativa allo Shunt, prescrizione 12.1): “Rivedere le modalità di conferimento dei materiali nei siti di destinazione. Prevedere il conferimento ai 2 siti di destinazione finali individuati (Cascina Romanellotta e Cascina Opera Pia) delle sole terre e rocce da scavo conformi alla Colonna A della Tabella 1, Allegato 5 alla Parte IV Titolo V del d.lgs. 152/2006, in considerazione della destinazione e del fatto che i siti, anche se attualmente oggetto di attività estrattive o di cantiere, avranno una destinazione d'uso finale al termine della coltivazione con riuso naturalistico/agricolo; il tutto fatti salvi eventuali superamenti naturali dei valori delle CSC da individuarsi con apposito piano di accertamento secondo le modalità previste dal d.m. 161/2012. Prevedere il conferimento a Cascina Romanellotta delle terre conformi a Colonna B solo in regime di deposito intermedio, come peraltro previsto dal parere della Commissione Tecnica Verifica Impatto Ambientale n. 1859 del 1/12/2015”*

Da un punto di vista normativo, in applicazione al DM 161/2012 i materiali da scavo possano essere gestiti in qualità di sottoprodotto, ove rispettino le Concentrazioni Soglia di Contaminazione

GENERAL CONTRACTOR 	ALTA SORVEGLIANZA 
	IG51-02-E-CV-RH-DP22-00-003-A00 Foglio 7 di 15

(CSC) di cui alle colonne A e B, Tabella 1, Allegato 5, Titolo V, Parte quarta, del D.lgs 152/06 e ss.mm.ii., con riferimento alla specifica destinazione d'uso urbanistica. In particolare i limiti di cui alla colonna A si riferiscono ai siti ad uso “*verde pubblico, privato e residenziale*”, i limiti di cui alla colonna B sono validi per i “*siti ad uso commerciale ed industriale*”.

Come noto il D.Lgs 152/06 e s.m.i. non definisce i limiti di riferimento da adottare per i siti ad uso agricolo, rinviando la loro adozione ad un successivo decreto del Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare (art. 241).

In data 07/06/2019, in attuazione all'art.241 del D.lgs 152/06 e s.m.i., è stato pubblicato il Decreto del Ministero dell'ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare n.46 del 1° marzo 2019 recante “*Regolamento relativo agli interventi di bonifica, di ripristino ambientale e di messa in sicurezza, d'emergenza, operativa e permanente, delle aree destinate alla produzione agricola e all'allevamento, ai sensi dell'articolo 241 del decreto legislativo 3 aprile 2006, n.152*”.

A completamento di quanto già previsto dal D.Lgs 152/06 e s.m.i., tale Decreto definisce (Allegato 2 al Decreto) le Concentrazioni Soglia di Contaminazione (CSC) per i **suoli delle aree agricole** e le modalità di campionamento da adottare (Allegato 1 al Decreto) per il prelievo di campioni di suolo da sottoporre alle verifiche analitiche di laboratorio per l'accertamento del rispetto di detti limiti. In particolare, il decreto prevede il prelievo di campioni sino alla profondità di **0-30 o 0-50 cm per le colture erbacee** (profondità di rimescolamento o rivoltamento) e **0-80 cm per le colture arboree**, disciplinando in modo puntuale le modalità di indagine degli strati superficiali del suolo per verificare se in essi siano o meno presenti determinate sostanze che, ove eccedenti i limiti tabellari, potrebbero essere assorbite dalle colture ed entrare quindi nella catena alimentare. È il caso di evidenziare come il Decreto definisca, per il parametro amianto, il rispetto di un limite più restrittivo per il suolo ad uso agricolo (pari a 100 mg/kg) rispetto a quello previsto per i siti ad uso verde e commerciale/industriale (pari a 1000 mg/kg).

Quanto alla tutela delle acque sotterranee, nel caso di ritombamenti di aree di cava, il DM 161/2012 nell'allegato 4 prescrive inoltre di impiegare, dal fondo scavo sino alla quota di massima escursione della falda più un metro di franco, materiale da scavo conforme alle CSC di colonna A, Tabella 1, Allegato 5, Titolo V, Parte quarta, del D.lgs 152/06 e ss.mm.ii.

GENERAL CONTRACTOR 	ALTA SORVEGLIANZA 
	IG51-02-E-CV-RH-DP22-00-003-A00 Foglio 8 di 15

3. DESCRIZIONE DELLA RIQUALIFICA DEL SITO

Il progetto di coltivazione e ripristino della cava prevede la coltivazione di due lotti estrattivi (Lotto 1 e Lotto 2) prelevando circa 2.000.000 m³ di inerti, per poi ricolmare il vuoto di cava con un pari volume di terre da scavo, al fine di restituire il sito all'uso agricolo.

Sino ad oggi, in linea con quanto previsto dal Progetto approvato, in ottemperanza alle prescrizioni impartite dagli atti autorizzativi riportati al capitolo precedente ed in mancanza di riferimenti normativi sui suoli agricoli, il ripristino del sito di Cascina Romanellotta, classificato dal vigente P.R.G.C. "Zona E – Aree per attività agricole", è stato eseguito, mediante l'impiego di materiale da scavo conforme ai limiti (più restrittivi) di colonna A del D.Lgs 152/2006 e s.m.i.

Prima del DM 46/2019, infatti, in assenza di indicazioni normative circa i limiti di riferimento da utilizzare per i siti a destinazione agricola, era prassi consolidata utilizzare i limiti più restrittivi definiti dalla norma per i siti a verde pubblico/residenziale (colonna A, Tabella 1, Allegato 5, Titolo V, Parte quarta, del D.lgs 152/06 e ss.mm.ii.).

Il nuovo DM 46/2019, in attuazione all'art.241 del D.lgs 152/06 e s.m.i., ha definito i limiti da applicare ai siti a destinazione agricola e lo spessore di terreno (0,50 m) interessato dalle attività (per il quale devono essere verificati detti limiti), colmando il vuoto normativo esistente e superando, conseguentemente, la prassi di utilizzare, anche per i siti ad uso agricolo, i limiti di colonna A previsti per i siti a verde.

Alla luce del recente Decreto n.46 del 1° marzo 2019, si prevede quindi di riqualificare il sito mediante riempimento per strati successivi, ed in particolare:

- **strato profondo** (dal fondo scavo per uno spessore di ritombamento di potenza pari a 5,50 m): riporto di materiale da scavo per un volume utile pari a circa 1.600.000 m³ (quantità al netto dei limi di lavaggio da ricollocare comunque nella fossa di cava, come già previsto ed espressamente approvato dalle autorizzazioni rilasciate) conforme alle:
 - o **CSC di cui alla colonna B** Tabella 1 dell'allegato 5, alla Parte quarta, del D.lgs 152/06 e ss.mm.ii. per i parametri Cromo totale e Nichel, o eventuali ulteriori parametri che si dovessero rinvenire nel prosieguo delle lavorazioni, purché riconducibili alle naturali condizioni dei terreni scavati; al fine di salvaguardare l'acquifero, in linea con le previsioni del DM 161/2012, sino alla quota di massima escursione della falda più un metro di franco, sarà garantito il rispetto delle CSC di

GENERAL CONTRACTOR  Consorzio Collegamenti Integrati Veloci	ALTA SORVEGLIANZA  GRUPPO FERROVIE DELLO STATO ITALIANE	
	IG51-02-E-CV-RH-DP22-00-003-A00	Foglio 9 di 15

cui alla colonna A, Tabella 1, Allegato 5, Titolo V, Parte quarta, del D.lgs 152/06 e ss.mm.ii.:

- **CSC di cui alla colonna A** Tabella 1 dell'Allegato 5, Titolo V, Parte quarta, del D.lgs 152/06 e ss.mm.ii. per tutti gli altri parametri previsti dalla tabella 4.1 dell'Allegato 4 del DM 161/2012;
- **strato intermedio** (secondo strato di spessore 0,5 m): ricollocazione del terreno sterile rimosso in fase di coltivazione;
- **strato finale** (strato superficiale di spessore di 0,5 m): ricollocazione del terreno vegetale rimosso nella precedente fase di scotico; tale strato dovrà rispettare i valori limite di concentrazione previsti dal Decreto 46/2019.

Si riporta di seguito la sezione tipologica della riqualifica proposta in cui è riportata anche la minima soggiacenza della falda, posta a quota più bassa dal fondo scavo di 1,5 metri circa.

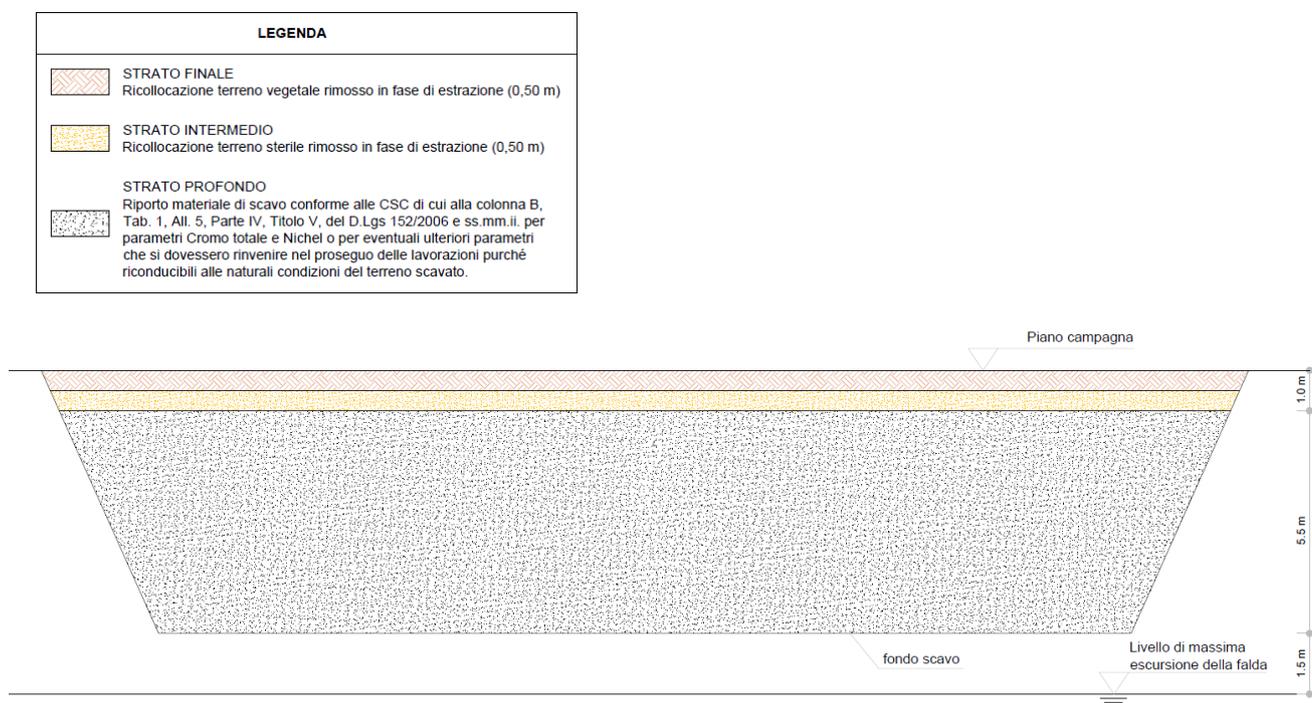


Figura 1 – Sezione tipologica della riqualifica

Tale riqualifica risulta conforme alle disposizioni legislative in materia ed ottempera alle prescrizioni previste dagli atti autorizzativi in quanto:

<p>GENERAL CONTRACTOR</p> 	<p>ALTA SORVEGLIANZA</p> 
	<p style="text-align: center;">IG51-02-E-CV-RH-DP22-00-003-A00</p> <p style="text-align: right;">Foglio 10 di 15</p>

- consente il ripristino all'uso agricolo preesistente (prescrizione 3.b) della Delibera CIPE 80/2006 e prescrizione 9.5 della determina Comunale n.5 del 2 marzo 2015;
- utilizza, per il ritombamento del vuoto di cava, materiale da scavo non inquinato e non pericoloso prodotto nell'ambito dei lavori del Terzo Valico, conformemente a quanto previsto nel Piano di Utilizzo approvato (prescrizione 8.11 di cui al Disciplinare Tecnico della determina Comunale n.5 del 2 marzo 2015);
- esegue il riempimento del vuoto di cava per strati successivi (prescrizione 9.6 di cui al Disciplinare Tecnico della determina Comunale n.5 del 2 marzo 2015): un primo strato, dello spessore di 5,50 m, costituito da materiale da scavo proveniente dai lavori del Terzo Valico, un secondo strato dello spessore di 0,50 m costituito dal materiale sterile asportato in fase di coltivazione e uno strato finale costituito dallo strato originario di terreno fertile superficiale, dello spessore di 0,50 m, anch'esso rimosso prima della coltivazione;
- al fine di garantire la tutela delle acque sotterranee, prevede comunque il rispetto dei limiti della colonna A, Tabella 1, Allegato 5, Titolo V, Parte quarta, del D.lgs 152/06 e ss.mm.ii. sino alla quota di massima escursione della falda più un metro di franco (come previsto dall'Allegato 4 del DM 161/2012). In particolare, come evidenziato nella sezione tipologica soprariportata, il livello di massima escursione della falda si attesta a circa 1,5 m al di sotto della quota di scavo autorizzata (nel rispetto anche della prescrizione 8.3 della Determina n.5 del 2 marzo 2015);

La qualifica proposta risulta conforme anche al recente DM 46/2019 in quanto gli atti autorizzativi del sito, ancorchè emanati antecedentemente allo stesso Decreto, già prevedono, a tutela delle future attività agricole (coltivazione cerealicola), la realizzazione di uno strato superficiale, dello spessore di 0,50 m (coincidente con lo spessore massimo previsto dal DM 46/2019 per le colture erbacee), mediante ricollocazione del terreno vegetale rimosso preliminarmente alla coltivazione. Perdi più detti provvedimenti prevedono la realizzazione, al di sotto dello strato superficiale, di un ulteriore strato, dello spessore di 0,50 m, mediante ricollocazione del terreno sterile originariamente presente nel sito e rimosso in fase di coltivazione; ciò garantisce una netta separazione fra lo strato superficiale (primi 0,50 m), che sarà interessato dalle colture previste sul sito, ed il materiale da scavo dello strato profondo proveniente dai lavori del Terzo Valico. Non potrà pertanto verificarsi nessun contatto fra l'apparato radicale delle colture ed il materiale da scavo utilizzato nello strato profondo. In definitiva la riqualifica proposta è conforme alle nuove

GENERAL CONTRACTOR 	ALTA SORVEGLIANZA 
	IG51-02-E-CV-RH-DP22-00-003-A00 Foglio 11 di 15

disposizioni del DM n.46/2019 e prevede misure anche più cautelative di quelle previste dallo stesso decreto, non solo nel caso delle colture erbacee (come del caso di specie), ma anche nel caso delle colture arboree (per le quali il decreto prevede uno spessore di 0-80 cm).

Per quanto sopra la riqualifica proposta, nel rispettare le nuove condizioni definite dal recente DM n.46/2019, ai fini della tutela dell'ambiente e della salute umana, **ottempera anche alla prescrizione 12.1 della Delibera CIPE n.82/2017 che, antecedentemente all'entrata in vigore del DM 46/2019, aveva prescritto il rispetto dei limiti di cui alla colonna A, Tabella 1, Allegato 5, Titolo V, Parte quarta, del D.lgs 152/06 e ss.mm.ii.**

4. VALUTAZIONE DELLA COMPATIBILITA' AMBIENTALE

Per quanto espresso in precedenza, le modalità di ritombamento illustrate al precedente capitolo risultano conformi sia alla vigente normativa in materia che ai relativi provvedimenti autorizzativi.

Ad ulteriore conferma della compatibilità ambientale della riqualifica illustrata, sono stati effettuati studi specialistici al fine di valutare gli eventuali impatti, sulle colture e sulle acque sotterranee, dovuti all'utilizzo di materiale da scavo contenente Cromo totale e Nichel, di origine naturale, in concentrazioni superiori ai limiti di cui alla colonna A, Tabella 1, Allegato 5, Titolo V, Parte quarta, del D.lgs 152/06 e ss.mm.ii, ma entro i limiti di cui alla Colonna B.

Quanto alla salvaguardia delle acque sotterranee, il rischio ambientale è stato valutato attraverso uno studio idrogeologico-geochimico. I risultati ottenuti escludono episodi di contaminazione delle acque sotterranee derivanti dalla loro lisciviazione per effetto della percolazione di acque meteoriche attraverso i materiali di scavo che verranno depositati presso il sito di C.na Romanellotta.

Con riferimento agli impatti sulle colture, la valutazione del potenziale rischio sanitario connesso alla riqualifica del sito ha evidenziato che le modalità di riqualifica previste garantiscono la netta separazione fra lo strato superficiale (primi 0,50 m), interessato dalle future attività di coltivazione ed il materiale da scavo proveniente dai lavori del Terzo Valico, utilizzato per la realizzazione dello strato profondo, escludendo pertanto che si possa verificare un assorbimento, da parte delle colture, degli elementi di origine naturale presenti nel materiale da scavo utilizzato per lo

GENERAL CONTRACTOR 	ALTA SORVEGLIANZA 
	IG51-02-E-CV-RH-DP22-00-003-A00 <div style="float: right;">Foglio 12 di 15</div>

strato profondo. Tale separazione è garantita, come descritto in precedenza, dalla presenza di uno spessore di terreno sterile di 50 cm (originariamente presente nel sito e rimosso in fase di coltivazione), che viene interposto in fase di riqualifica dell'area di cava tra il materiale da scavo del Terzo Valico e lo strato superficiale di terreno vegetale . Ciò consente pertanto di escludere rischi per le colture e la salute umana.

In ultimo sono stati stimati i benefici, in termini di riduzione dei flussi di traffico, delle relative emissioni in atmosfera e dell'impiego di pubblica viabilità derivanti dall'utilizzo presso il sito di C.na Romanellotta di materiale da scavo contenente elementi di origine naturale in concentrazioni superiori ai limiti di cui alla Colonna A della Tabella 1 dell'allegato 5, alla Parte quarta, del D.lgs 152/06 e ss.mm.ii, ma entro i limiti di cui alla Colonna B.

La riqualifica prevista consente infatti di allocare volumi significativi di materiali provenienti dallo scavo meccanizzato con TBM (cantieri COP20 – Radimero “Galleria di Valico” e COP7 – Novi Ligure “Galleria di Serravalle”), in transito al Deposito Intermedio di C.na Romanellotta, nell'adiacente fossa di cava, senza essere nuovamente immesse su viabilità pubblica per il conferimento agli altri siti di destinazione finale. Si tratta quindi di una importante riduzione dei flussi di traffico originati dalla ripartenza del materiale da scavo dal Deposito Intermedio di Romanellotta verso i siti di deposito finale, che alleggerirebbe dal traffico di cantiere il nodo del Casello A7 di Serravalle Scrivia e tratti delle viabilità SP35, SP35 Bis ed SP35 Ter.

Si fa inoltre presente che la compatibilità ambientale della riqualifica proposta, sotto il profilo tecnico, è stata valutata positivamente nel corso della seduta dell'Osservatorio Ambientale del 24 luglio 2019, in particolar modo dai rappresentanti dell'ISS e dell'ARPA Piemonte, anche alla luce dei suddetti studi.

A tal proposito si allega la “Relazione attestante la compatibilità ambientale, tecnica ed amministrativa sul ritombamento del sito “DP22 – C.na Romanellotta” con materiale da scavo proveniente dal Terzo Valico contenente elementi di origine naturale in concentrazioni superiori alle CSC di cui alla Colonna A, ma entro i limiti di Colonna B, della Tabella 1, Allegato 5 alla Parte IV, Titolo V del D.Lgs 152/06 e nota del Presidente dell'Osservatorio Ambientale prot. 49301 del 25/07/2019.

<p>GENERAL CONTRACTOR</p> 	<p>ALTA SORVEGLIANZA</p> 
	<p style="text-align: center;">IG51-02-E-CV-RH-DP22-00-003-A00</p> <p style="text-align: right;">Foglio 13 di 15</p>

5. CONCLUSIONI

La presente relazione tecnica è stata redatta a supporto della verifica di ottemperanza alla prescrizione 12.1 della Delibera Delibera CIPE 82/2017 di approvazione del progetto di Variante dell'Interconnessione di Novi alternativa allo Shunt, relativa al conferimento di materiale da scavo presso il sito di C.na Romanellotta. Ciò anche in considerazione della prescrizione 3.b della Delibera CIPE 80/2006 di approvazione del progetto definitivo del Terzo Valico, nonché in conformità agli atti autorizzativi in essere sul sito e alla vigente normativa in materia, da ultimo al DM n.46/2019.

Le modalità di riqualifica presentate consentono di riutilizzare, presso il cantiere “DP22 - Cascina Romanellotta”, materiale da scavo, prodotto nell'ambito dei lavori di realizzazione del Terzo Valico, contenente elementi, di origine naturale, in concentrazioni superiori ai limiti di cui alla Colonna A (ma inferiori alla colonna B) dell'allegato 5, alla Parte quarta, Titolo V, del D.lgs 152/06 e ss.mm.ii.

La presenza di tali elementi, peraltro già attestata dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, nell'ambito della Verifica di attuazione (ai sensi dell'art. 185 del D. Lgs. n. 163/2006 e s.m.i.) del 1° Lotto Costruttivo dell'Opera, è riconducibile alle caratteristiche naturali del terreno del territorio del Basso Piemonte, caratterizzato dalla presenza, in affioramento, di litologie di tipo ofiolitico, che determinano, nei suoli e nelle acque, l'arricchimento di alcuni metalli, particolarmente abbondanti nelle litologie ofiolitiche.

Le attività di riqualifica descritte risultano rispondere a tutti gli obblighi di conformità applicabili al cantiere (derivanti sia dalle vigenti disposizioni legislative che dai relativi procedimenti autorizzativi del progetto). In particolare si garantisce quanto previsto dal DM 161/2012 per la tutela delle acque sotterranee in quanto il livello di massima escursione della falda si attesta a circa 1,5 m al di sotto della quota di scavo; viene quindi rispettato il metro di franco dalla quota di massima escursione della falda previsto dal Decreto per il conferimento di materiale conforme ai limiti di cui alla colonna A, Tabella 1, Allegato 5, Titolo V, Parte quarta, del D.lgs 152/06 e ss.mm.ii.

Le modalità di riqualifica illustrate risultano conformi anche al recente DM 46/2019 in quanto gli atti autorizzativi del sito, ancorchè emanati antecedentemente allo stesso decreto, già prevedono, a tutela delle future attività agricole (coltivazione cerealicola), la realizzazione di uno strato superficiale, dello spessore di 0,50 m (coincidente con lo spessore massimo previsto dal DM 46/2019 per le colture erbacee), mediante ricollocazione del terreno vegetale rimosso preliminarmente alla

GENERAL CONTRACTOR 	ALTA SORVEGLIANZA 
	IG51-02-E-CV-RH-DP22-00-003-A00 Foglio 14 di 15

coltivazione. Per di più detti provvedimenti prevedono la realizzazione, al di sotto dello strato superficiale, di un ulteriore strato, dello spessore di 0,50 m, mediante ricollocazione del terreno sterile originariamente presente nel sito e rimosso in fase di coltivazione; ciò garantisce una netta separazione fra lo strato superficiale (primi 0,50 m), che sarà interessato dalle colture previste sul sito, ed il materiale da scavo dello strato profondo proveniente dai lavori del Terzo Valico. Non potrà pertanto verificarsi nessun contatto fra l'apparato radicale delle colture ed il materiale da scavo utilizzato nello strato profondo. In definitiva la riqualifica proposta è conforme alle nuove disposizioni del DM n.46/2019 e prevede misure anche più cautelative di quelle previste dallo stesso DM n.46/2019, non solo nel caso delle colture erbacee (come del caso di specie), ma anche nel caso delle colture arboree (per le quali il decreto prevede uno spessore di 0-80 cm).

Posto quanto sopra, la riqualifica proposta, nel rispettare le condizioni definite dal recente DM n.46/2019, ai fini della tutela dell'ambiente e della salute umana, ottempera anche alla prescrizione 12.1 della Delibera CIPE n.82/2017, che, antecedentemente all'entrata in vigore del DM 46/2019, aveva prescritto il rispetto dei limiti di cui alla colonna A, Tabella 1, Allegato 5, Titolo V, Parte Quarta, del D.lgs 152/06 e ss.mm.ii.

Ad ulteriore conferma della compatibilità ambientale della riqualifica illustrata, sono stati effettuati studi specialistici al fine di valutare gli eventuali impatti, sulle colture e sulle acque sotterranee (rischio sanitario e ambientale), dovuti all'utilizzo di materiale da scavo contenente Cromo totale e Nichel, di origine naturale, in concentrazioni superiori ai limiti di cui alla colonna A, Tabella 1, Allegato 5, Titolo V, Parte quarta, del D.lgs 152/06 e ss.mm.ii, ma entro i limiti di cui alla Colonna B. Gli esiti di tali studi hanno consentito di escludere qualsiasi impatto sulle acque sotterranee e sulle colture, e quindi rischi per la salute umana e per l'ambiente. La compatibilità ambientale della riqualifica proposta, sotto il profilo tecnico, è stata attestata anche dall'Osservatorio Ambientale dei lavori del Terzo Valico nel corso della seduta del 24 luglio 2019.

In ultimo sono stati stimati i benefici, in termini di riduzione dei flussi di traffico, delle relative emissioni in atmosfera e dell'impiego di pubblica viabilità prodotti dalla riqualifica del sito, posto che consente di allocare il materiale da scavo in meccanizzato, in transito al Deposito Intermedio di C.na Romanellotta per le operazioni di normale pratica industriale, nell'adiacente fossa di cava, senza impegnare nuovamente la viabilità pubblica per il conferimento agli altri siti di destinazione finale.

GENERAL CONTRACTOR 	ALTA SORVEGLIANZA 	
	IG51-02-E-CV-RH-DP22-00-003-A00	Foglio 15 di 15

6. ALLEGATI

COMMITTENTE:



ALTA SORVEGLIANZA:



GENERAL CONTRACTOR:



INFRASTRUTTURE FERROVIARIE STRATEGICHE DEFINITE DALLA LEGGE OBIETTIVO N. 443/01

TRATTA A.V./A.C. TERZO VALICO DEI GIOVI PROGETTO ESECUTIVO

Cantiere DP22: cava apri e chiudi "Cascina Romanellotta"

Modifica non sostanziale per il riutilizzo interno all'Opera del materiale da scavo presso il cantiere "DP22 – Cascina Romanellotta"

Relazione attestante la compatibilità ambientale, tecnica ed amministrativa sul ritombamento del sito "DP22 – C.na Romanellotta" con materiale da scavo proveniente dal Terzo Valico contenente elementi di origine naturale in concentrazioni superiori alle CSC di cui alla Colonna A, ma entro i limiti di Colonna B, della Tab. 1, All. 5 alla Parte IV, Titolo V, del D.lgs. 152/06. (DVA-DEC-0000309 del 31/10/2017)

GENERAL CONTRACTOR	DIRETTORE DEI LAVORI	
Consorzio Cociv		

COMMESSA	LOTTO	FASE	ENTE	TIPO DOC.	OPERA/DISCIPLINA	PROGR.	REV.
I G 5 1	0 2	E	C V	R H	D P 2 2 0 0	0 0 2	A

Progettazione :

Rev	Descrizione	Redatto	Data	Verificato	Data	Progettista Integratore	Data	IL PROGETTISTA
A00	Prima emissione	Al Eng. Lorenzo Morra	04/07/19	C. Zippo	04/07/19	A. Mancarella 	04/07/19	 Consorzio Collegamenti Integrati Veloci Dott. Ing. Aldo Mancarella Ordine Ingegneri Prov. TO n. 6271 R

<p>GENERAL CONTRACTOR</p> 	<p>ALTA SORVEGLIANZA</p> 
	<p style="text-align: center;">IG51-02-E-CV-RH-DP22-00-002-A00</p> <p style="text-align: right;">Foglio 2 di 24</p>

Sommario

1. PREMESSA.....	3
2. INQUADRAMENTO AUTORIZZATIVO E NORMATIVO	4
3. VALUTAZIONE CIRCA L'ORIGINE DEI METALLI RINVENUTI NEI MATERIALI DA SCAVO	6
4. DESCRIZIONE DELLA RIQUALIFICA DEL SITO	10
5. VALUTAZIONE DELLA COMPATIBILITA' AMBIENTALE	13
6. VALUTAZIONE DEI BENEFICI IN TERMINI DI RIDUZIONE DEI FLUSSI DI TRAFFICO , DELLE EMISSIONI IN ATMOSFERA E DELL'IMPIEGO DI PUBBLICA VIABILITA.....	15
7. CONCLUSIONI.....	21

Allegato 1 – Sezione tipologica della riqualifica ambientale

Allegato 2 - Valutazione del potenziale rischio sanitario connesso alla riqualifica del sito

Allegato 3 – Studio di approfondimento sulla lisciviazione dei metalli pesanti in falda acquifera

GENERAL CONTRACTOR  Consorzio Collegamenti Integrati Veloci	ALTA SORVEGLIANZA  GRUPPO FERROVIE DELLO STATO ITALIANE
	IG51-02-E-CV-RH-DP22-00-002-A00

Foglio
3 di 24

1. PREMESSA

Il presente documento rappresenta lo studio di compatibilità ambientale inerente il riutilizzo interno all’Opera, presso il cantiere “DP22-Cascina Romanellotta”, di materiale da scavo, prodotto nell’ambito dei lavori del Terzo Valico, contenente elementi, riconducibili alle naturali condizioni dei terreni (quali ad esempio Cromo totale e Nichel), in concentrazioni anche superiori alle Concentrazioni Soglia di Contaminazione di cui alla Colonna A (ma inferiori alla colonna B), Tabella 1, Allegato 5, Titolo V, Parte quarta, del D.lgs 152/06 e ss.mm.ii.

Tale presenza naturale è stata già accertata da alcuni studi condotti da ARPA Piemonte e dallo stesso Ministero dell’Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, nell’ambito della Verifica di attuazione (ai sensi dell’art. 185 del D. Lgs. n. 163/2006 e s.m.i.) del 1° Lotto Costruttivo dell’Opera.

In particolare il materiale è prodotto dagli scavi in meccanizzato (sito di scavo COP 7 e/o sito di scavo COP 20), per un volume totale di circa 1.280.000 m³.

Il presente documento descrive le attività di riqualifica che si intendono adottare presso il sito “DP22- Cascina Romanellotta” valutandone la relativa conformità alla normativa vigente ed agli atti autorizzativi in essere (Delibera CIPE 80/06 e Determina n.5/2015 del Comune di Pozzolo Formigaro e in ultimo la D.D. Regione Piemonte n. 700 del 22.12.2017) che prevedono il ripristino del sito all’uso agricolo preesistente. Ciò anche alla luce della recente pubblicazione del DM n.46/2019 recante “Regolamento relativo agli interventi di bonifica, di ripristino ambientale e di messa in sicurezza, d’emergenza, operativa e permanente, delle aree destinate alla produzione agricola e all’allevamento, ai sensi dell’art.241 del decreto legislativo 3 aprile 2006, n.152”, in vigore dal 22/06/2019.

Sono stati valutati gli eventuali impatti sulle colture e sulle acque sotterranee, connessi all’utilizzo di detto materiale da scavo, ed i benefici, rispetto ai vigenti PdU e Piano Cave (DGR 1-5386/2017), in termini di riduzione dei flussi di traffico, delle relative emissioni in atmosfera e dell’impiego di pubblica viabilità. Infatti volumi significativi di materiali da scavo con TBM, in transito al Deposito Intermedio di C.na Romanellotta, troverebbero collocazione definitiva nella fossa di cava adiacente al Deposito Intermedio, senza essere nuovamente immesse su viabilità pubblica verso altri siti di destinazione finale.

GENERAL CONTRACTOR  Consorzio Collegamenti Integrati Veloci	ALTA SORVEGLIANZA  GRUPPO FERROVIE DELLO STATO ITALIANE
	IG51-02-E-CV-RH-DP22-00-002-A00
	Foglio 4 di 24

2. INQUADRAMENTO AUTORIZZATIVO E NORMATIVO

La cava apri/chiodi denominata “DP22 C.na Romanellotta” costituisce parte integrante del Progetto definitivo del Terzo Valico, approvato con Delibera CIPE n. 80/2006.

L’attività di coltivazione è stata approvata, ai sensi della LL.RR. 69/78 e 30/99, dal Comune di Pozzolo Formigaro con Determina n.5 del 2 marzo 2015. Il Progetto approvato prevede il ripristino dell’area all’originario **uso agricolo**. A tal fine dovranno essere rispettate le seguenti prescrizioni autorizzative:

- CIPE 80/2006, prescrizione 3.b): *“In riferimento al sito di prelievo inerti in loc. Romanellotta (comune di Pozzolo Formigaro) [...] a fine intervento il sito conservi dal punto di vista ambientale la sua piena vocazione agraria/naturale; [...]”*
- Determina Comunale n.5 del 2 marzo 2015:
 - 8.3: *“la massima profondità di scavo, deve essere mantenuta almeno 1 metro sopra il livello di massima escursione della falda [...]”*
 - 8.11: *“il materiale da utilizzare per il ritombamento dovrà essere conforme a quanto prescritto nel Piano di Utilizzo (PUT) approvato dal competente Ministero, e costituito da terre e rocce naturali non inquinate e non pericolose derivanti da scavi e lavori connessi all’opera primaria [...]”*
 - 9.5: *“i lavori di ripristino morfologico e ambientale devono garantire il ripristino all’uso agrario preesistente in ottemperanza alla deliberazione CIPE n. 80/2006”;*
 - 9.6: *“i lavori di ripristino pedo-ambientale prevedano in sequenza:*
 - *9.6.1. il riporto di un primo strato di terre e rocce da scavo di potenza massima pari a circa 5,50 m costituite da materiali provenienti dagli sbancamenti per la realizzazione della tratta piemontese dell’infrastruttura strategica AV/AC Terzo Valico dei Giovi come da PUT approvato;*
 - *9.6.2. il riporto di un secondo strato di circa 0,40 – 0,50 m di spessore di terreno derivante dai cumuli dell’orizzonte Bw asportato e accumulato in sito;*
 - *9.6.3. il riporto dello strato di terreno fertile superficiale precedentemente accantonato di potenza minima 0,50 m.”*

GENERAL CONTRACTOR  Consorzio Collegamenti Integrati Veloci	ALTA SORVEGLIANZA  GRUPPO FERROVIE DELLO STATO ITALIANE
	IG51-02-E-CV-RH-DP22-00-002-A00 Foglio 5 di 24

In ottemperanza alle suddette prescrizioni, il sito deve essere ripristinato all'uso **agricolo** mediante l'utilizzo di materiale da scavo non inquinato e non pericoloso, proveniente dalla realizzazione dell'Opera, in qualità di sottoprodotto, secondo le previsioni del Piano di Utilizzo del Terzo Valico approvato ai sensi del DM 161/2012.

Il DM 161/2012 prevede che i materiali da scavo possano essere gestiti in qualità di sottoprodotto, ove rispettino le Concentrazioni Soglia di Contaminazione (CSC) di cui alle colonne A e B, Tabella 1, Allegato 5, Titolo V, Parte quarta, del D.lgs 152/06 e ss.mm.ii., con riferimento alla specifica destinazione d'uso urbanistica. In particolare i limiti di cui alla colonna A si riferiscono ai siti ad uso "verde pubblico, privato e residenziale", i limiti di cui alla colonna B sono validi per i "siti ad uso commerciale ed industriale".

Come noto il D.Lgs 152/06 e s.m.i. non definisce i limiti di riferimento da adottare per i siti ad uso agricolo, rinviando la loro adozione ad un successivo decreto del Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare (art. 241).

In data 7/6/2019, in attuazione all'art.241 del D.lgs 152/06 e s.m.i., è stato pubblicato il Decreto del Ministero dell'ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare n.46 del 1° marzo 2019 recante "Regolamento relativo agli interventi di bonifica, di ripristino ambientale e di messa in sicurezza, d'emergenza, operativa e permanente, delle aree destinate alla produzione agricola e all'allevamento, ai sensi dell'articolo 241 del decreto legislativo 3 aprile 2006, n.152".

A completamento di quanto già previsto dal D.Lgs 152/06 e s.m.i., tale Decreto definisce (Allegato 2 al Decreto) le Concentrazioni Soglia di Contaminazione (CSC) per i **suoli delle aree agricole** e le modalità di campionamento da adottare (Allegato 1 al Decreto) per il prelievo di campioni di suolo da sottoporre alle verifiche analitiche di laboratorio per l'accertamento del rispetto di detti limiti. In particolare, il decreto prevede il prelievo di campioni sino alla profondità di **0-30 o 0-50 cm per le colture erbacee** (profondità di rimescolamento o rivoltamento) e **0-80 cm per le colture arboree**, disciplinando in modo puntuale le modalità di indagine degli strati superficiali del suolo per verificare se in essi siano o meno presenti determinate sostanze che, ove eccedenti i limiti tabellari, potrebbero essere assorbite dalle colture ed entrare quindi nella catena alimentare.

Quanto alla tutela delle acque sotterranee, nel caso di ritombamenti di aree di cava, il DM 161/2012 nell'allegato 4 prescrive inoltre di impiegare, dal fondo scavo sino alla quota di massima escursione della falda più un metro di franco, materiale da scavo conforme alle CSC di colonna A, Tabella 1, Allegato 5, Titolo V, Parte quarta, del D.lgs 152/06 e ss.mm.ii.

3. VALUTAZIONE CIRCA L'ORIGINE DEI METALLI RINVENUTI NEI MATERIALI DA SCAVO

Nel corso dei lavori del Terzo Valico si stanno rinvenendo materiali da scavo contenenti elementi di origine naturale (quali ad esempio Cromo totale e Nichel) in concentrazioni superiori alle CSC di cui alla colonna A, Tabella 1, Allegato 5, Titolo V, Parte quarta, del D.lgs 152/06 e ss.mm.ii.

È noto come tale presenza sia riconducibile alle caratteristiche naturali del terreno e non a contaminazioni di tipo antropico. Il territorio del Basso Piemonte, nell'area montana, è infatti caratterizzato dalla presenza, in affioramento, di litologie di tipo ofiolitico, tipiche delle Alpi Liguri: serpentiniti, peridotiti, eclogiti, metagabbri, metabasalti e prasiniti, come si può apprezzare dallo stralcio della carta geologica-strutturale riportato nel seguito (Figura 1).

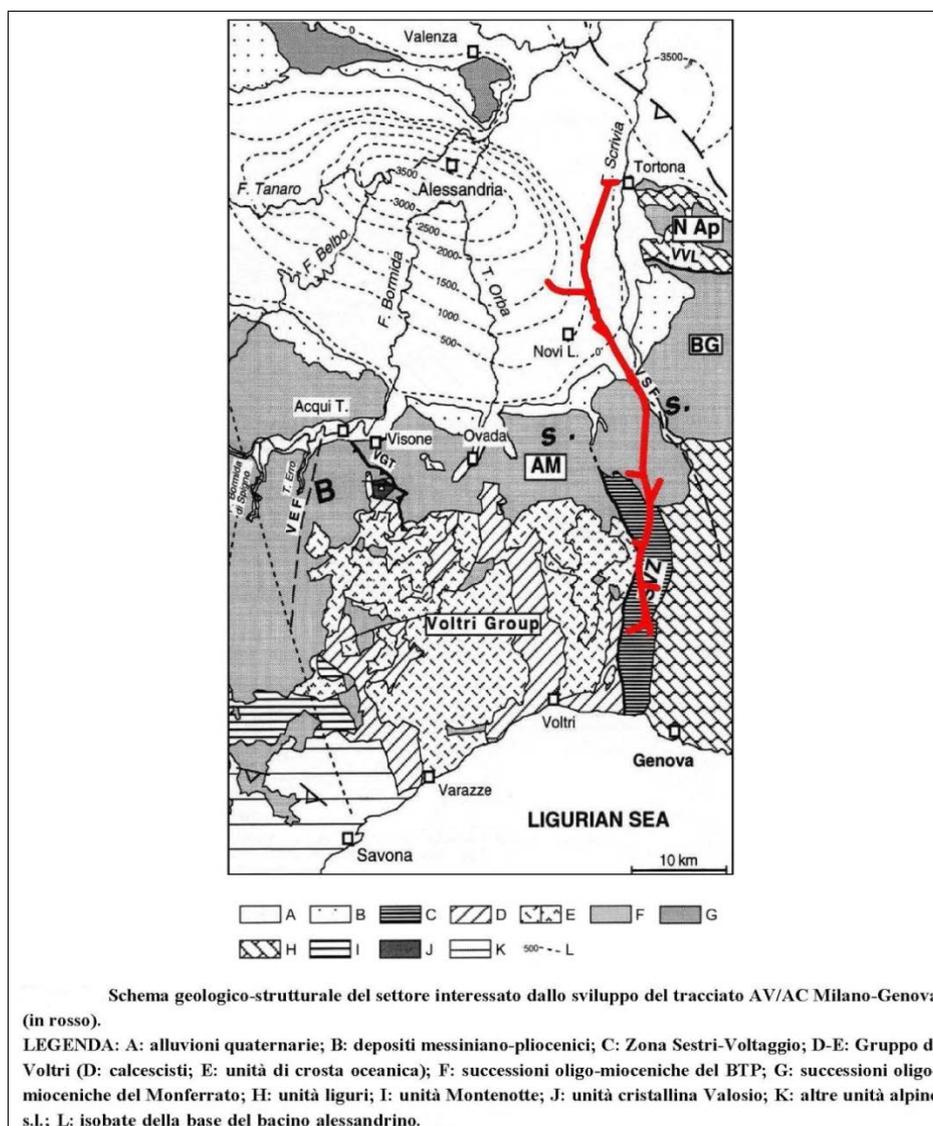


Figura 1 – Schema geologico strutturale del settore interessato dalla realizzazione del Terzo Valico

La presenza di tali litotipi determina, nei suoli e nelle acque di quei territori, l'arricchimento di alcuni metalli, particolarmente abbondanti nelle litologie ofiolitiche. Anche i depositi alluvionali di pianura dell'area alessandrina risentono di tale fenomeno essendo in buona parte costituiti da clasti di derivazione ofiolitica.

Peraltro la presenza di metalli, come fondo naturale, era stata già accertata da ARPA Piemonte, mediante uno studio (*"Implementazione della rete di monitoraggio ambientale del suolo per la valutazione della contaminazione da fonti diffuse e la determinazione dei valori di fondo"* - ARPA Piemonte 2014), condotto su area molto più vasta, circa la distribuzione di alcuni metalli sull'intero territorio Piemontese. Si riportano di seguito (Figg. 2 e 3) le cartografie delle aree omogenee per concentrazione di Cromo totale e Nichel, redatte da ARPA Piemonte nell'ambito di detto studio.

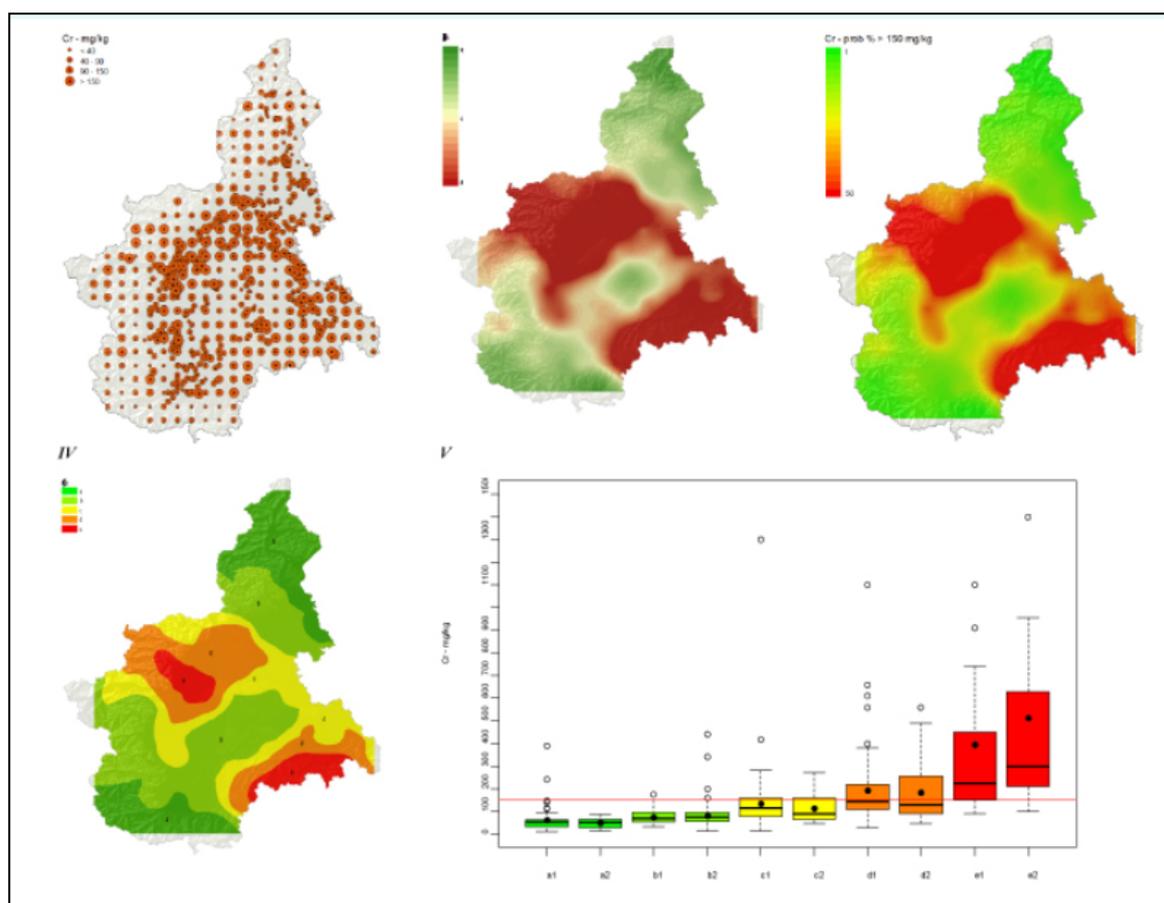


Figura 2 - Spazializzazione della concentrazione di Cromo (Cr) nei suoli del territorio piemontese ed individuazione di aree omogenee di concentrazione. I – Stazioni di monitoraggio per classi di concentrazione in mg/kg. II – Stima della concentrazione in mg/kg. III - Stima delle probabilità (%) di superamento dei limiti di legge . IV – Aree omogenee di concentrazione (a, b, c) ed aree critiche (d, e) con probabilità elevate di superamento dei limiti di legge.

Fonte: Arpa Piemonte - Rete di monitoraggio ambientale dei suoli (Dati aggiornati – Aprile 2014).

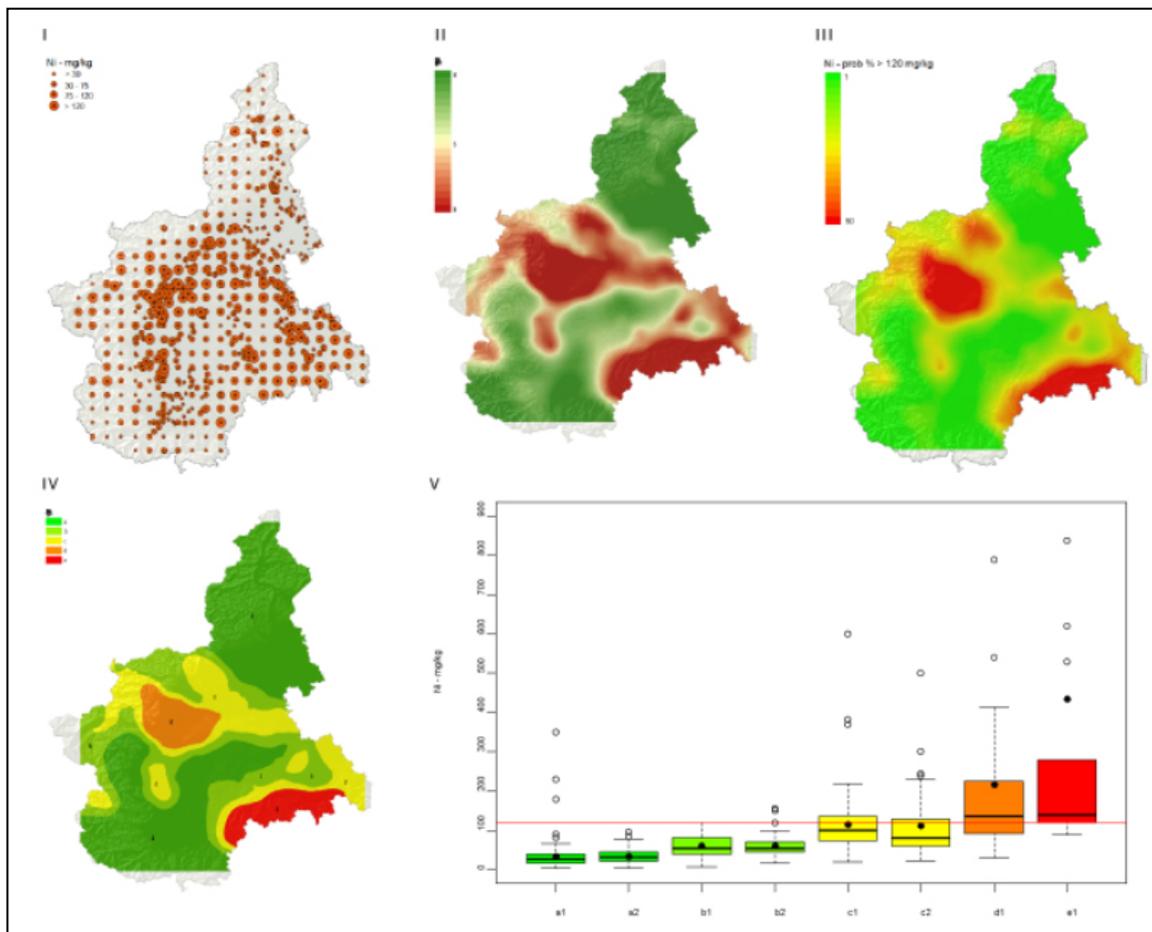


Figura 3 Spazializzazione della concentrazione di Nichel (Ni) nei suoli del territorio piemontese ed individuazione di aree omogenee di concentrazione. I – Stazioni di monitoraggio per classi di concentrazione in mg/kg. II – Stima della concentrazione in mg/kg. III - Stima delle probabilità (%) di superamento dei limiti di legge IV – Aree omogenee di concentrazione (a, b, c) ed aree critiche (d, e) con probabilità elevate di superamento dei limiti di legge.

Fonte: Arpa Piemonte - Rete di monitoraggio ambientale dei suoli (Dati aggiornati – Aprile 2014).

Come si può osservare dalle sovrapposizioni riportate in Figura 4 ed in Figura 5, il tracciato piemontese dell'Opera attraversa aree con presenza di tali parametri in concentrazioni superiori ai limiti definiti dalla Tabella 1, allegato 5 al titolo V, parte IV, del D.Lgs. 152/06 e s.m.i.

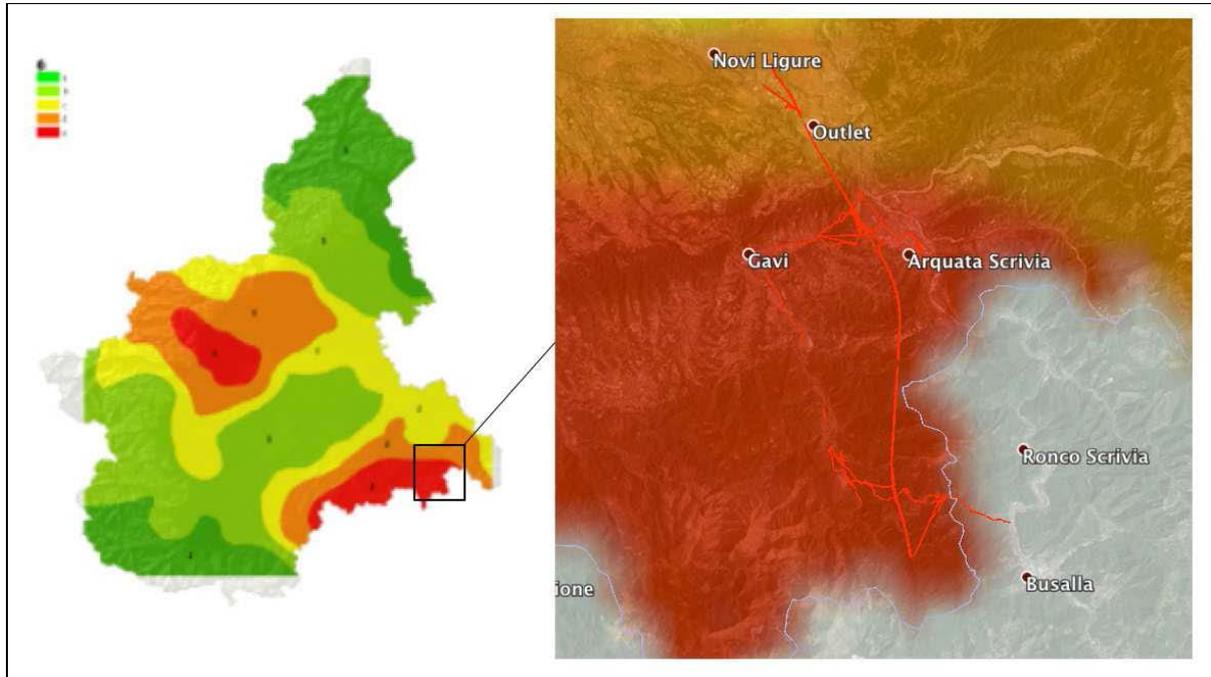


Figura 4– Spazializzazione concentrazione Cromo totale e tracciato dell'opera

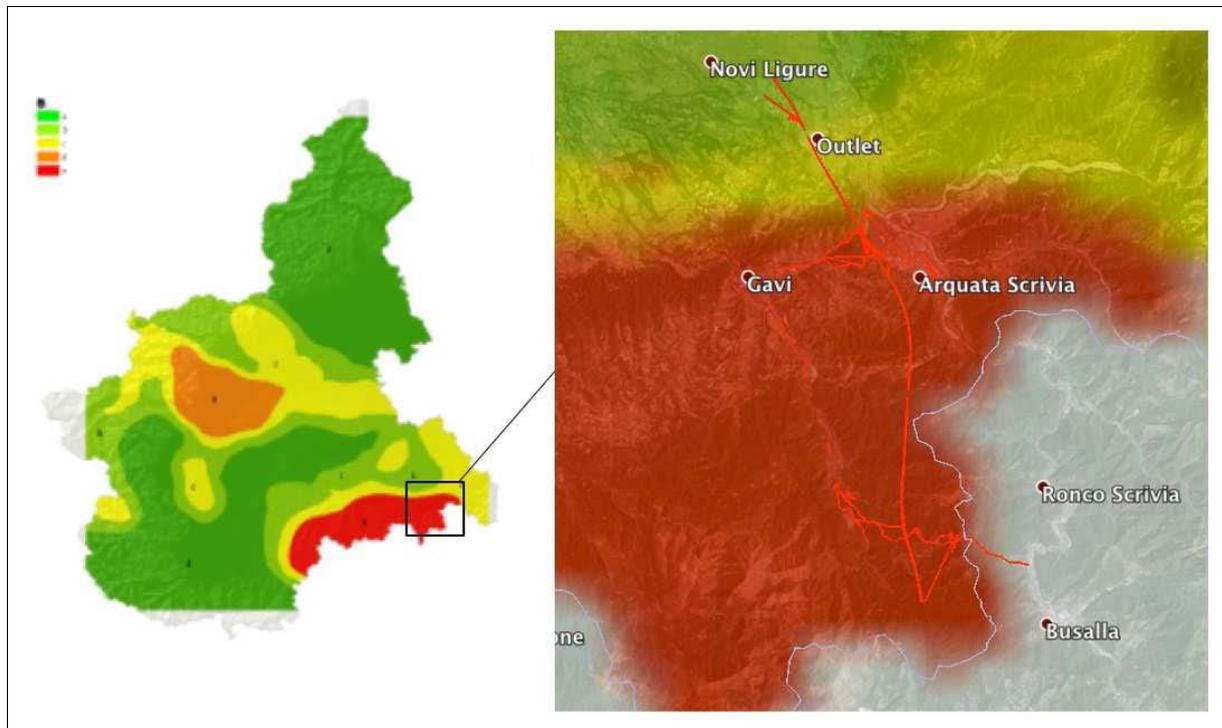


Figura 5 – Spazializzazione concentrazione Nichel e tracciato dell'opera

L'origine naturale di questi superamenti di metalli Nichel e Cromo è stata altresì attestata, nell'area vasta interessata dall'opera (comprendente il cantiere Romanellotta) anche dal Ministero

GENERAL CONTRACTOR 	ALTA SORVEGLIANZA 
	IG51-02-E-CV-RH-DP22-00-002-A00 Foglio 10 di 24

dell’Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare nell’ambito della Verifica di attuazione (ai sensi dell’art. 185 del D. Lgs. n. 163/2006 e s.m.i.) del 1° Lotto Costruttivo a seguito delle indagini di approfondimento eseguito dal Consorzio COCIV in ottemperanza alla specifica prescrizione n.6 lett. q) della Delibera CIPE 80/2006: *“si dovrà approfondire l’indagine finalizzata alla individuazione delle cause del superamento dei limiti di Cromo, Nichel e Manganese nei siti individuati in Provincia di Alessandria. Lo studio dovrà indicare se tale superamento sia imputabile a condizioni naturali (valori di fondo naturale) o ad altre cause e in tal caso attivare i procedimenti di bonifica.”*

A seguito di detti approfondimenti la Commissione Tecnica VIA, con parere n.2726 del 11/05/2018, ha attestato che : *“[...] le indagini e gli studi dell’ Arpa Piemonte documentano che le elevate concentrazioni di metalli pesanti quali Cromo e Nichel, riscontrate nelle zone del Canavese, Torinese e arco alpino Alessandrino, sono attribuibili in prevalenza al substrato litologico e/o ai sedimenti che hanno contribuito alla formazione del suolo. Alla luce di quanto sopra, si ritiene che i superamenti siano imputabili a condizioni naturali (composizione geochimica del substrato litologico)”*.

4. DESCRIZIONE DELLA RIQUALIFICA DEL SITO

Il progetto di coltivazione e ripristino della cava prevede la coltivazione di due lotti estrattivi (Lotto 1 e Lotto 2) prelevando circa 2.000.000 m³ di inerti, per poi ricolmare il vuoto di cava con un pari volume di terre da scavo, al fine di restituire il sito all’uso agricolo.

Attualmente, l’attività di coltivazione ha interessato i lotti 1A e 1B ed è in corso l’escavazione del lotto 1C, mentre si sta ultimando il riporto di materiali da scavo nel lotto 1A. In mancanza di riferimenti normativi sui suoli agricoli, sino ad oggi, il ripristino del sito di Cascina Romanellotta, classificato dal vigente P.R.G.C. *“Zona E – Aree per attività agricole”*, è stato eseguito, mediante l’impiego di materiale da scavo conforme ai limiti (più restrittivi) di colonna A del D.Lgs 152/2006 e s.m.i.

Il volume residuo disponibile (previa estrazione inerti) per la collocazione di materiali da scavo è quantificabile in circa 1.600.000 m³.

In linea con quanto previsto dal Progetto approvato ed in ottemperanza alla prescrizione 9.6 della determina n.5 del 2 marzo 2015 del Comune di Pozzolo Formigaro, con la presente modifica

GENERAL CONTRACTOR 	ALTA SORVEGLIANZA 
	IG51-02-E-CV-RH-DP22-00-002-A00 Foglio 11 di 24

non sostanziale si prevede di riqualificare il sito mediante riempimento per strati successivi, ed in particolare:

- **strato profondo** (dal fondo scavo per uno spessore di ritombamento di potenza pari a 5,50 m): riporto di materiale da scavo per un volume utile pari a circa 1.600.000 m³ (quantità al netto dei limi di lavaggio da ricollocare comunque nella fossa di cava, come già previsto ed espressamente approvato dalle autorizzazioni rilasciate) conforme alle:
 - o **CSC di cui alla colonna B** Tabella 1 dell'allegato 5, alla Parte quarta, del D.lgs 152/06 e ss.mm.ii. per i parametri **Cromo totale e Nichel**, o eventuali ulteriori parametri che si dovessero rinvenire nel prosieguo delle lavorazioni, purché riconducibili alle naturali condizioni dei terreni scavati; al fine di salvaguardare l'acquifero, in linea con le previsioni del DM 161/2012, sino alla quota di massima escursione della falda più un metro di franco, sarà riportato esclusivamente materiale da scavo conforme alle CSC di cui alla colonna A, Tabella 1, Allegato 5, Titolo V, Parte quarta, del D.lgs 152/06 e ss.mm.ii.;
 - o **CSC di cui alla colonna A** Tabella 1 dell'Allegato 5, Titolo V, Parte quarta, del D.lgs 152/06 e ss.mm.ii. per tutti gli altri parametri previsti dalla tabella 4.1 dell'Allegato 4 del DM 161/2012;
- **strato intermedio** (secondo strato di spessore 0,5 m): ricollocazione del terreno sterile rimosso in fase di coltivazione;
- **strato finale** (strato superficiale di spessore di 0,5 m): ricollocazione del terreno vegetale rimosso nella precedente fase di scotico.

Si allega la sezione tipologica della riqualifica proposta in cui è riportata anche la minima soggiacenza della falda, posta a quota più bassa dal fondo scavo di 1,5 metri circa.

Si ritiene che tale riqualifica sia conforme alle disposizioni legislative in materia ed ottemperi alle prescrizioni previste dagli atti autorizzativi in quanto:

- consente il ripristino all'uso agricolo preesistente (prescrizione 3.b) della Delibera CIPE 80/2006 e prescrizione 9.5 della determina Comunale n.5 del 2 marzo 2015;
- utilizza per il ritombamento del vuoto di cava materiale da scavo non inquinato e non pericoloso prodotto nell'ambito dei lavori del Terzo Valico, conformemente a quanto previsto nel Piano di Utilizzo approvato (prescrizione 8.11 di cui al Disciplinare Tecnico

GENERAL CONTRACTOR 	ALTA SORVEGLIANZA 
	IG51-02-E-CV-RH-DP22-00-002-A00 Foglio 12 di 24

- della determina Comunale n.5 del 2 marzo 2015);
- esegue il riempimento del vuoto di cava per strati successivi (prescrizione 9.6 di cui al Disciplinare Tecnico della determina Comunale n.5 del 2 marzo 2015): un primo strato, dello spessore di 5,50 m, costituito da materiale da scavo proveniente dai lavori del Terzo Valico, un secondo strato dello spessore di 0,50 m costituito dal materiale sterile asportato in fase di coltivazione e uno strato finale costituito dallo strato originario di terreno fertile superficiale, dello spessore di 0,50 m, anch'esso rimosso prima della coltivazione;
 - al fine di garantire la tutela delle acque sotterranee, prevede comunque il rispetto dei limiti della colonna A, Tabella 1, Allegato 5, Titolo V, Parte quarta, del D.lgs 152/06 e ss.mm.ii. sino alla quota di massima escursione della falda più un metro di franco (come previsto dall'Allegato 4 del DM 161/2012). In particolare, come evidenziato nella sezione tipologica allegata, il livello di massima escursione della falda si attesta a circa 1,5 m al di sotto della quota di scavo autorizzata (nel rispetto anche della prescrizione 8.3 della Determina n.5 del 2 marzo 2015);

La sostenibilità della riqualifica proposta trova conferma anche alla luce della recente pubblicazione del DM n.46 del 1° marzo 2019 recante *“Regolamento relativo agli interventi di bonifica, di ripristino ambientale e di messa in sicurezza, d'emergenza, operativa e permanente, delle aree destinate alla produzione agricola e all'allevamento, ai sensi dell'articolo 241 del decreto legislativo 3 aprile 2006, n.152”*, in attuazione all'art.241 del D.lgs 152/06 e s.m.i.

Ciò in quanto, gli atti autorizzativi del sito, ancorchè emanati antecedentemente al decreto n. 46/2019, già prevedono, a tutela delle future attività agricole (coltivazione cerealicola), la realizzazione di uno strato superficiale, dello spessore di 0,50 m (coincidente con lo spessore massimo previsto dal DM 46/2019 per le colture erbacee), mediante ricollocazione del terreno vegetale rimosso preliminarmente alla coltivazione.

Inoltre, gli stessi provvedimenti autorizzativi prevedono la realizzazione, al di sotto dello strato superficiale, di un ulteriore strato, dello spessore di 0,50 m, mediante ricollocazione del terreno sterile originariamente presente nel sito e rimosso in fase di coltivazione. Ciò garantisce una netta separazione fra lo strato superficiale (primi 0,50 m), che sarà interessato dalle colture previste sul sito, ed il materiale da scavo dello strato profondo proveniente dai lavori del Terzo Valico. Non potrà pertanto verificarsi nessun contatto fra l'apparato radicale delle colture ed il materiale da scavo utilizzato nello strato profondo.

GENERAL CONTRACTOR 	ALTA SORVEGLIANZA 
	IG51-02-E-CV-RH-DP22-00-002-A00 <div style="float: right;">Foglio 13 di 24</div>

È evidente come la riqualifica oggetto della presente modifica non sostanziale, conforme per quanto detto ai provvedimenti autorizzativi del sito, sia più cautelativa di quanto previsto dallo stesso DM n.46/2019, non solo nel caso delle colture erbacee (come del caso di specie), ma anche nel caso delle colture arboree (per le quali il decreto prevede uno spessore di 0-80 cm).

5. VALUTAZIONE DELLA COMPATIBILITA' AMBIENTALE

Per quanto espresso in precedenza, le modalità di ritombamento illustrate al paragrafo 4 risultano conformi sia alla vigente normativa in materia che ai relativi provvedimenti autorizzativi.

Ad ulteriore conferma della compatibilità ambientale della soluzione illustrata, sono stati effettuati studi specialistici al fine di valutare gli eventuali impatti, sulle colture e sulle acque sotterranee, dovuti all'utilizzo di materiale da scavo contenente Cromo totale e Nichel, di origine naturale, in concentrazioni superiori ai limiti di cui alla colonna A, Tabella 1, Allegato 5, Titolo V, Parte quarta, del D.lgs 152/06 e ss.mm.ii, ma entro i limiti di cui alla Colonna B.

Infatti in relazione ai contenuti della presente modifica non sostanziale, si ritiene che le componenti/fattori principali per le quali sia necessario verificare l'assenza di ricadute dal punto di vista ambientale siano la componente idrogeologica e quelli legati alle colture agricole che si attueranno sull'area successivamente al ripristino del sito.

Quanto alla salvaguardia delle acque sotterranee, il rischio ambientale è stato valutato attraverso uno studio idrogeologico-geochimico articolato in varie fasi che hanno contemplato l'acquisizione dei dati idrogeologici disponibili, la ricostruzione del modello idrogeologico concettuale, l'analisi chimica delle componenti delle matrici solide dei materiali da scavo che saranno abbancati e dell'acqua di falda sottostante il sito di deposito. L'elaborazione dei dati chimici delle matrici solide e liquide ha consentito di definire le tipologie di inquinanti e le concentrazioni con le quali essi potranno percolare dal sito di deposito di C.na Romanellotta fino eventualmente in falda. I risultati dell'elaborazione chimica e del modello idrogeologico concettuale sono stati utilizzati per l'implementazione di modelli numerici nella porzione insatura dell'acquifero e di flusso di falda e di trasporto di massa al fine di valutare il rischio di inquinamento della falda da parte di metalli pesanti lisciviati dai materiali di scavo portati presso il sito di deposito di C.na Romanellotta. I risultati ottenuti consentono di escludere la possibilità che avvengano episodi di contaminazione

<p>GENERAL CONTRACTOR</p> 	<p>ALTA SORVEGLIANZA</p> 
	<p style="text-align: center;">IG51-02-E-CV-RH-DP22-00-002-A00</p> <p style="text-align: right;">Foglio 14 di 24</p>

delle acque sotterranee derivanti dalla loro lisciviazione per effetto della percolazione di acque meteoriche attraverso i materiali di scavo che verranno depositati presso il sito di C.na Romanellotta.

Con riferimento agli impatti sulle colture, la valutazione del potenziale rischio sanitario connesso alla riqualifica del sito di cui alla presente modifica non sostanziale, è stato eseguito, sulla base della letteratura disponibile in materia, dall'Università di Scienze Agrarie, Alimentari e Ambientali di Piacenza - Dipartimento di Scienze e Tecnologie Alimentari per una filiera agro-alimentare Sostenibile (DiSTAS). Come affrontato nel dettaglio in detto studio, la riqualifica di cui alla presente modifica non sostanziale, garantisce la netta separazione fra lo strato superficiale (primi 0,50 m), interessato dalle future attività di coltivazione, ed il materiale da scavo proveniente dai lavori del Terzo Valico, utilizzato per la realizzazione dello strato profondo escludendo pertanto che si possa verificare un assorbimento, da parte delle colture, degli elementi di origine naturale presenti nel materiale da scavo utilizzato per lo strato profondo. Tale separazione è garantita, come descritto in precedenza, dalla presenza di uno spessore di terreno sterile di 50 cm (originariamente presente nel sito e rimosso in fase di coltivazione), che viene interposto in fase di riqualifica dell'area di cava tra il materiale da scavo del Terzo Valico e lo strato superficiale di terreno vegetale. Ciò consente pertanto di escludere rischi per le colture e la salute umana.

In ultimo sono stati stimati i benefici, rispetto ai vigenti Piano di Utilizzo e Piano Cave (DGR 1-5386/2017), in termini di riduzione dei flussi di traffico, delle relative emissioni in atmosfera e dell'impiego di pubblica viabilità. Infatti volumi significativi di materiali provenienti dallo scavo meccanizzato con TBM, in transito al Deposito Intermedio di C.na Romanellotta, troverebbero collocazione definitiva già nell'adiacente fossa di cava, senza essere nuovamente immesse su viabilità pubblica per essere trasportati verso altri siti di destinazione finale. Si tratta quindi di una importante riduzione dei flussi di traffico originati dalla ripartenza del materiale da scavo dal Deposito Intermedio di Romanellotta verso i siti di deposito finale, che alleggerirebbe dal traffico di cantiere il nodo del Casello A7 di Serravalle Scrivia e tratti delle viabilità SP35, SP35 Bis ed SP35 Ter.

Per ogni ulteriore dettaglio si rimanda agli studi specialistici allegati con riferimento agli impatti sulle acque sotterranee e sulle colture ed al successivo capitolo 6 in merito ai benefici relativi al traffico e connesse emissioni in atmosfera.

GENERAL CONTRACTOR  Consorzio Collegamenti Integrati Veloci	ALTA SORVEGLIANZA  GRUPPO FERROVIE DELLO STATO ITALIANE
	IG51-02-E-CV-RH-DP22-00-002-A00
	Foglio 15 di 24

6. VALUTAZIONE DEI BENEFICI IN TERMINI DI RIDUZIONE DEI FLUSSI DI TRAFFICO , DELLE EMISSIONI IN ATMOSFERA E DELL'IMPIEGO DI PUBBLICA VIABILITA

La possibilità di conferire presso il sito di C.na Romanellotta volumetrie di materiale da scavo contenente elementi di origine naturale in concentrazioni superiori ai limiti di cui alla Colonna A della Tabella 1 dell'allegato 5, alla Parte quarta, del D.lgs 152/06 e ss.mm.ii, ma entro i limiti di cui alla Colonna B, determina una rimodulazione, positiva in termini ambientali, di alcuni traffici indotti così come definiti nel Piano delle Percorrenze del Piano di Utilizzo e nel Piano del Traffico (di cui al Piano Cave D.G.R. n. 1-5386/2017).

Ci si riferisce in particolare al materiale scavato con TBM dai cantieri COP20 – Radimero (Galleria di Valico) e COP 7 – Novi (Galleria di Serravalle) e alla relativa logistica di trasporto. Le necessità di condizionamento del materiale scavato con TBM rendono obbligatorio il trasferimento di tutte le volumetrie scavate da questi siti di produzione al Deposito Intermedio di C.na Romanellotta. Trascorso il periodo di condizionamento il materiale viene ricaricato sui camion per essere trasportato ai siti di deposito definitivo (distanti diversi chilometri).

Con la presente proposta di modifica non sostanziale il materiale estratto dai siti di scavo COP20 e COP 7 viene trasportato al Deposito Intermedio di C.na Romanellotta per il condizionamento, e una volta trascorso tale periodo viene utilizzato definitivamente per la riqualifica dell'adiacente fossa estrattiva della cava “apri e chiudi” di C.na Romanellotta, evitando quindi il trasporto presso altri siti di deposito.

Nel prospetto che segue si propone un confronto tra le diverse soluzioni.

ITEM	TRAGITTO / ATTIVITA'	SCENARIO ATTUALE	SCENARIO DI “MODIFICA NON SOSTANZIALE”
1	Da a COP 20 e COP 7 a Deposito Intermedio di C.na Romanellotta	Tragitto previsto dal Piano del Traffico	Tragitto previsto
2	Condizionamento presso il sito di C.na Romanellotta	Attività prevista	Attività prevista
3	Carico su camion e trasporto presso altri siti di deposito definitivo	Tragitto previsto dal Piano del Traffico	Tragitto non più effettuato in quanto il materiale verrebbe utilizzato definitivamente per la riqualifica ambientale della stessa di C.na Romanellotta

L'azione di progetto di cui all'Item 3 è quella che determina le differenze tra la configurazione attuale e quella di cui alla presente modifica non sostanziale.

GENERAL CONTRACTOR  Consorzio Collegamenti Integrati Veloci	ALTA SORVEGLIANZA  GRUPPO FERROVIE DELLO STATO ITALIANE	
	IG51-02-E-CV-RH-DP22-00-002-A00	Foglio 16 di 24

Nello specifico, saranno risparmiati tutti i tragitti che sarebbero necessari per conferire il materiale dal Deposito Intermedio di C.na Romanellotta ai siti di destinazione finale che dovrebbero essere raggiunti tramite Autostrada A7 a partire dal casello di Serravalle Scrivia e viabilità locale.

Ai fini della valutazione dei minori impatti in termini emissivi generati dalla proposta di modifica non sostanziale in oggetto, occorre unicamente considerare il tragitto che dal Deposito Intermedio di C.na Romanellotta porta all'autostrada A7, attraverso la SP35 ter, la SP35 e lo svincolo di Serravalle Scrivia.

Tale percorso, evidenziato in giallo nell'immagine che segue ha una lunghezza pari a 15,4 km.

Parte del tracciato (pari a circa 8,5 km) si sviluppa, a partire dal Deposito Intermedio di C.na Romanellotta, lungo la pista di cantiere appositamente realizzata da COCIV con l'obiettivo di non generare interferenze con la viabilità locale. La pista di cantiere termina il suo percorso in corrispondenza del cantiere COP 7 di Novi Ligure punto in cui i mezzi di cantiere si immettono sulla SP35ter e, dopo un tragitto di 6,9 km percorrendo anche un tratto della SP3,5 arrivano allo svincolo di Serravalle Scrivia per immettersi sull'Autostrada A7 – Direzione Milano.

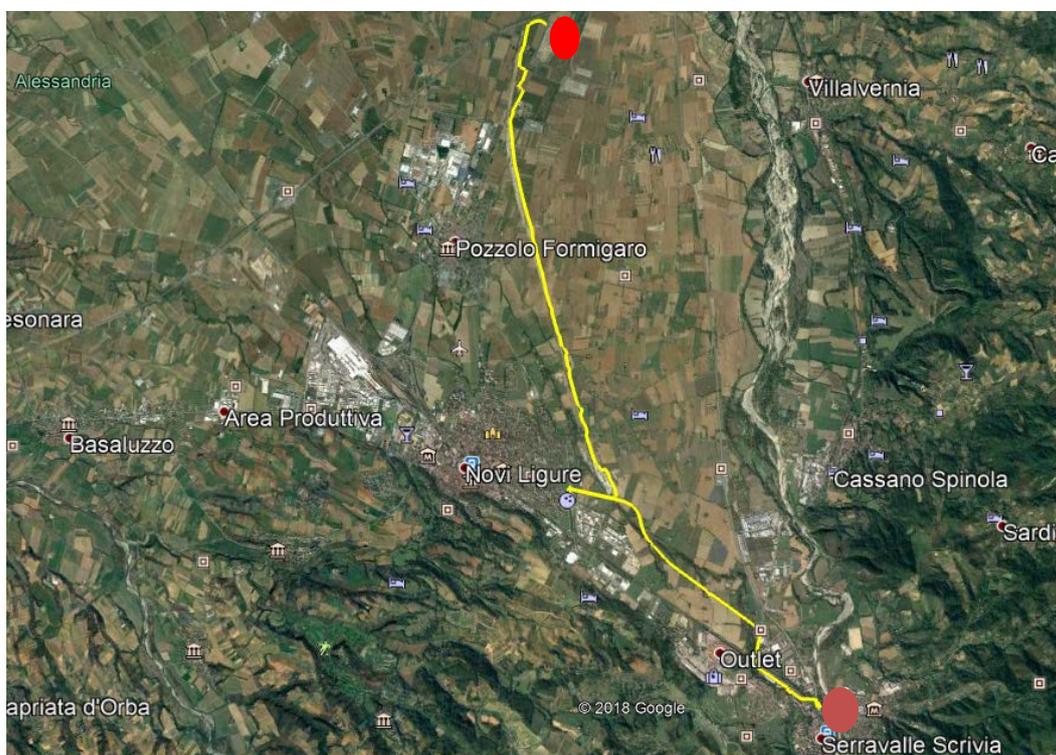


Figura 6 – In giallo il tragitto che dal Deposito Intermedio di C.na Romanellotta (evidenziato in rosso) porta allo svincolo di Serravalle Scrivia (evidenziato in arancione)

Volendo quantificare in termini numerici lo scenario attuale e quello della modifica non sostanziale in oggetto, ne deriva il prospetto di confronto di seguito rappresentato

GENERAL CONTRACTOR 	ALTA SORVEGLIANZA 	
IG51-02-E-CV-RH-DP22-00-002-A00		Foglio 17 di 24

ITEM		SCENARIO ATTUALE	SCENARIO DI “MODIFICA NON SOSTANZIALE”
1	Volumi in ingresso al Deposito Intermedio di C.na Romanellotta	1.280.000 m ³	1.280.000 m ³
2	Volumi in uscita dal Deposito Intermedio di C.na Romanellotta dopo il condizionamento del materiale	980.000 m ³	0
	Viaggi in ingresso e uscita per attività di cui agli Item 1 e 2	162.500 viaggi	92.000 viaggi
3	Volumi da abbancare definitivamente nella C.na Romanellotta	300.000 m ³	1.280.000 m ³

Pertanto la presente modifica non sostanziale produrrebbe una notevole riduzione dei transiti sul percorso di cui al paragrafo precedente per un totale di circa 70.500 viaggi (162.500 – 92.000), corrispondente al 43% circa del totale previsto per la gestione dei materiali scavati con TBM.

Essendo che le terre da scavo con TBM transiteranno al Deposito Intermedio di Romanellotta, per poi essere abbancate definitivamente nell’adiacente fossa estrattiva, le stesse non impegneranno nuovamente la pubblica viabilità per raggiungere diverse destinazioni finali. Il nuovo assetto trasportistico determinato a seguito della presente “modifica non sostanziale” consente quindi di alleggerire in modo consistente il settore di Serravalle Scrivia; vedi tratti evidenziati in rosso nell’immagine su foto aerea che segue, con conseguente diminuzione del rischio di incidentalità stradale e dei disagi alle comunità locali.

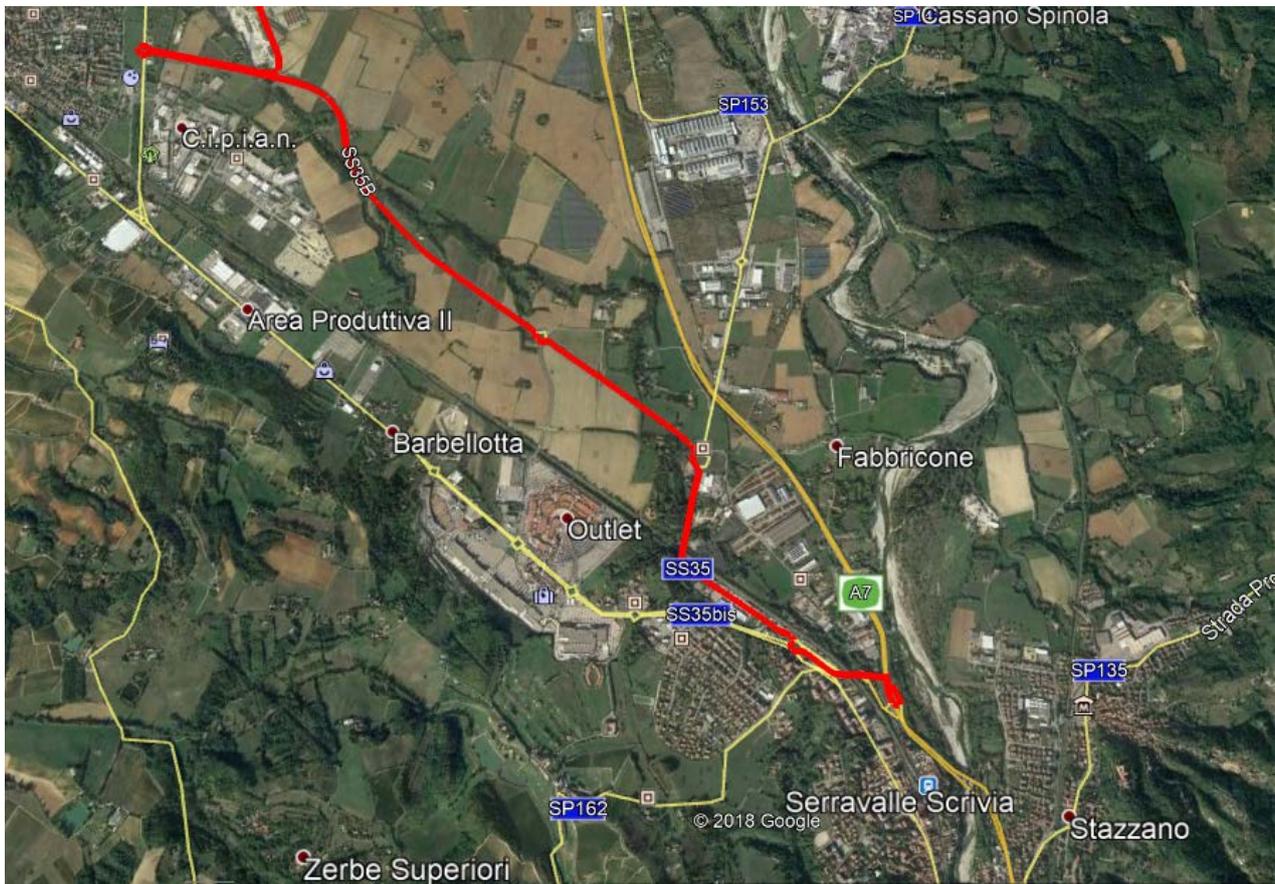


Figura 7 – In rosso il tracciato viabilistico interessato dalla diminuzione dei traffici a seguito della modifica non sostanziale in oggetto

Il nodo viabilistico di che trattasi risulta interessato da un sistema insediativo localizzato a sud – est dell'Outlet in prossimità del casello della A7 (cfr dettaglio su foto aerea seguente).

GENERAL CONTRACTOR 	ALTA SORVEGLIANZA 	
	IG51-02-E-CV-RH-DP22-00-002-A00	Foglio 19 di 24

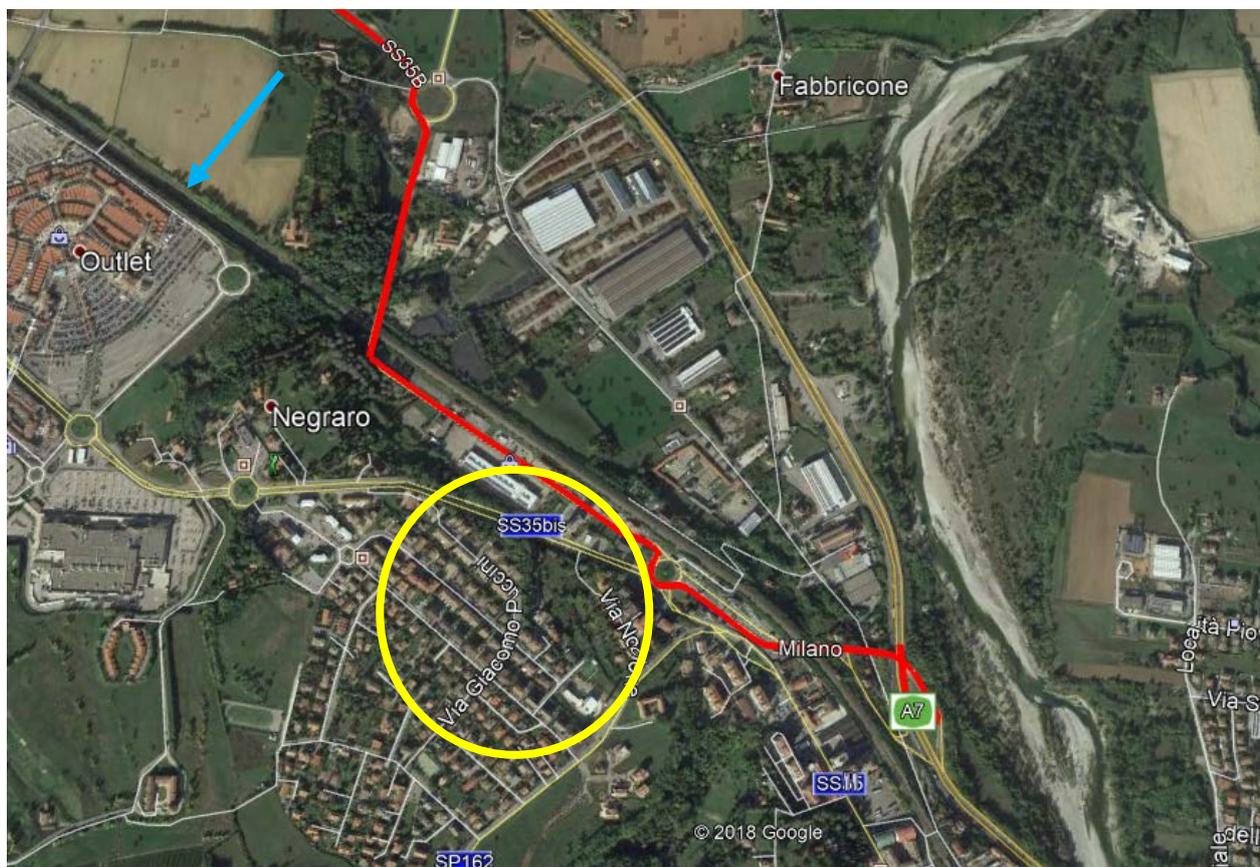


Figura 8 – La freccia azzurra indica l’Outlet, il cerchio giallo evidenzia l’insediamento residenziale localizzato tra l’Outlet e il casello della A7

Si evidenzia che, con riferimento allo Studio sulle emissioni in atmosfera – Aggiornamento del Piano di Reperimento dei Materiali Litoidi – LR 30/99 e s.m.i. (2017), il nodo di Serravalle Scrivia era uno di quelli oggetto di approfondimento in quanto i flussi generati dal sistema di logistica dell’opera si andavano ad inserire in un contesto antropico particolarmente ricco di ricettori. Ne deriva pertanto che l’alleggerimento dal punto di vista trasportistico di tale nodo, conseguente alla modifica non sostanziale in oggetto, rappresenta un elemento estremamente positivo.

Nella tabella che segue sono calcolate le riduzioni delle emissioni di Pm 10, Pm 2,5 e NOx .

I coefficienti di emissione sono calcolati in relazione ai più recenti aggiornamenti tramite COPERT V versione 5.2.2. Le emissioni Pm10 e Pm 2,5 considerano in base a Inventario Emissioni EEA il contributo di usura strade, freni e pneumatici. Si sono considerati ovviamente i transiti in assenza e a pieno carico con i coefficienti di emissioni di mezzi Euro V corrispondenti al parco veicoli in dotazione a COCIV.

GENERAL CONTRACTOR 	ALTA SORVEGLIANZA 	
IG51-02-E-CV-RH-DP22-00-002-A00		Foglio 20 di 24

Inquinante	Lunghezza [km]	Numero transiti	Coeff. Emissione [g/km*veic]	Emissioni totali [Tonnellate]
NOx transito ritorno assenza di carico	15,4	70.500	4,754	5,161
NOx transito andata pieno carico	15,4	70.500	6,577	7,141
Pm10 transito ritorno assenza di carico	15,4	70.500	0,133	0,144
Pm10 transito andata pieno carico	15,4	70.500	0,146	0,159
Pm2.5 transito ritorno assenza di carico	15,4	70.500	0,088	0,096
Pm2.5 transito andata pieno carico	15,4	70.500	0,101	0,110

Considerando quindi l'andata e ritorno, la modifica non sostanziale determina le seguenti riduzioni di emissioni :

- circa 12,3 Tonnellate di NOx;
- circa 0,3 Tonnellate di Pm 10;
- circa 0,2 Tonnellate di Pm 2,5.

Si consideri che, per il trasporto dei materiali scavati con TBM, lo scenario attuale produrrebbe nel medesimo tratto viabilistico le seguenti emissioni:

- circa 28,4 Tonnellate di NOx;
- circa 0,8 Tonnellate di Pm 10;
- circa 0,6 Tonnellate di Pm 2,5

Infine si evidenzia che la diminuzione di traffico determinata dallo scenario di "modifica non sostanziale" genererà un risparmio stimato di circa 876.160 litri di gasolio per il funzionamento dei camion adibiti al trasporto delle terre.

Oltre alla riduzione degli emissioni degli inquinanti in atmosfera, è del tutto evidente come la diminuzione dei transiti determini ulteriori benefici anche in termini di riduzione delle emissioni acustiche, soprattutto nei settori di viabilità pubblica.

GENERAL CONTRACTOR  Consorzio Collegamenti Integrati Veloci	ALTA SORVEGLIANZA  GRUPPO FERROVIE DELLO STATO ITALIANE
	IG51-02-E-CV-RH-DP22-00-002-A00

Foglio
21 di 24

7. CONCLUSIONI

La presente relazione tecnica è stata redatta a supporto della modifica non sostanziale per il riutilizzo interno all’Opera, presso il cantiere “DP22 - Cascina Romanellotta”, di materiale da scavo, prodotto nell’ambito dei lavori di realizzazione del Terzo Valico, contenente elementi di origine naturale in concentrazioni superiori ai limiti di cui alla Colonna A (ma inferiori alla colonna B) dell’allegato 5, alla Parte quarta, Titolo V, del D.lgs 152/06 e ss.mm.ii.

La presenza di tali elementi, peraltro già accertata da alcuni studi condotti da ARPA Piemonte e attestata anche dal Ministero dell’Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, nell’ambito della Verifica di attuazione (ai sensi dell’art. 185 del D. Lgs. n. 163/2006 e s.m.i.) del 1° Lotto Costruttivo dell’Opera, è riconducibile alle caratteristiche naturali del terreno del territorio del Basso Piemonte, caratterizzato dalla presenza, in affioramento, di litologie di tipo ofiolitico. Tali litologie determinano, nei suoli e nelle acque, l’arricchimento di alcuni metalli, particolarmente abbondanti nelle litologie ofiolitiche.

La riqualifica del sito prevede:

- i) la formazione di uno **strato profondo** mediante materiale da scavo conforme alle **CSC di cui alla colonna B**, Tabella 1, Allegato 5, Titolo V, Parte quarta, del D.lgs 152/06 e ss.mm.ii. per i parametri quali **Cromo totale e Nichel**, o eventuali ulteriori parametri che si dovessero rinvenire nel prosieguo delle lavorazioni, purché riconducibili alle naturali condizioni dei terreni scavati, ed alle **CSC di cui alla colonna A**, Tabella 1, Allegato 5, Titolo V, Parte quarta, del D.lgs 152/06 e ss.mm.ii. per tutti gli altri parametri previsti dalla tabella 4.1 dell’Allegato 4 del DM 161/2012;
- ii) la realizzazione di uno **strato intermedio** mediante riporto del terreno sterile rimosso in fase di coltivazione;
- iii) la realizzazione e di uno **strato finale mediante** riporto del terreno vegetale originario, anch’esso rimosso precedentemente all’estrazione del materiale di cava.

Tale riqualifica è rispondente a tutti gli obblighi di conformità applicabili al cantiere (derivanti sia dalle vigenti disposizioni legislative che dai relativi procedimenti autorizzativi del progetto), in quanto:

- consente il ripristino all’uso agricolo preesistente (prescrizione 3.b) della Delibera CIPE 80/2006 e prescrizione 9.5 della determina Comunale n.5 del 2 marzo 2015;
- utilizza per il ritombamento del vuoto di cava materiale da scavo non inquinato e non

<p>GENERAL CONTRACTOR</p> 	<p>ALTA SORVEGLIANZA</p> 
	<p>IG51-02-E-CV-RH-DP22-00-002-A00</p> <p style="text-align: right;">Foglio 22 di 24</p>

pericoloso prodotto nell'ambito dei lavori del Terzo Valico, conformemente a quanto previsto nel Piano di Utilizzo approvato (prescrizione 8.11 di cui al Disciplinare Tecnico della determina Comunale n.5 del 2 marzo 2015);

- esegue il riempimento del vuoto di cava per strati successivi (prescrizione 9.6 di cui al Disciplinare Tecnico della determina Comunale n.5 del 2 marzo 2015): un primo strato, dello spessore di 5,50 m, costituito da materiale da scavo proveniente dai lavori del Terzo Valico, un secondo strato dello spessore di 0,50 m costituito dal materiale sterile asportato in fase di coltivazione e dallo strato originario di terreno fertile superficiale, dello spessore di 0,50 m, anch'esso rimosso prima della coltivazione.

Ai fine della salvaguardia dell'acquifero, considerato che il livello di massima escursione della falda valutato in progetto si attesta a circa 1,5 m al di sotto della quota di scavo autorizzata (prescrizione 8.3 della determina n.5 del 2 marzo 2015), la riqualifica proposta è conforme anche alle previsioni del DM 161/2012 circa la tutela delle acque sotterranee. Il decreto prevede infatti, in caso di ritombamento, sino alla quota di massima escursione della falda più un metro di franco, l'impiego di materiale conforme ai limiti di cui alla colonna A, Tabella 1, Allegato 5, Titolo V, Parte quarta, del D.lgs 152/06 e ss.mm.ii.

La sostenibilità della riqualifica proposta trova conferma anche alla luce della recente pubblicazione del DM n.46 del 1° marzo 2019 sui suoli agricoli. Ciò in quanto, gli atti autorizzativi del sito, ancorchè emanati antecedentemente al decreto n. 46/2019, già prevedono, a tutela delle future attività agricole (coltivazione cerealicola), la realizzazione di uno strato superficiale, dello spessore di 0,50 m (coincidente con lo spessore massimo previsto dal DM 46/2019 per le colture erbacee), mediante ricollocazione del terreno vegetale rimosso preliminarmente alla coltivazione.

Inoltre, gli studi specialistici eseguiti hanno confermato l'assenza di impatti sulle colture e sulle acque sotterranee.

Quanto alla salvaguardia delle acque sotterranee, in funzione dei risultati ottenuti dallo studio specialistico, è possibile escludere eventi di contaminazione delle acque sotterranee derivanti dalla lisciviazione per effetto della percolazione di acque meteoriche attraverso i materiali di scavo che verranno depositati presso il sito di C.na Romanellotta.

Con riferimento alla valutazione del potenziale rischio sanitario, eseguito dall'Università di Scienze Agrarie, Alimentari e Ambientali di Piacenza - Dipartimento di Scienze e Tecnologie Alimentari per una filiera agro-alimentare Sostenibile (DiSTAS), considerato che la riqualifica per strati successivi, di cui alla presente modifica non sostanziale, consente di escludere l'assorbimento

<p>GENERAL CONTRACTOR</p> 	<p>ALTA SORVEGLIANZA</p> 
	<p style="text-align: center;">IG51-02-E-CV-RH-DP22-00-002-A00</p> <p style="text-align: right;">Foglio 23 di 24</p>

da parte delle colture (che interesseranno lo strato superficiale – primi 0,50 m) degli elementi di origine naturale presenti nel materiale da scavo utilizzato per lo strato profondo (oltre 1 metro dal piano campagna), è possibile escludere che dette sostanze possano essere assorbite dalle colture ed entrare quindi nella catena alimentare con possibili impatti sulla salute umana.

Per ogni ulteriore dettaglio si rimanda agli studi specialistici allegati alla presente relazione.

Tale riqualifica consente inoltre benefici, rispetto ai vigenti Piano di Utilizzo e Piano Cave (DGR 1-5386/2017), in termini di riduzione dei flussi di traffico, delle relative emissioni in atmosfera e dell'impiego di pubblica viabilità. Infatti volumi significativi di materiali provenienti dallo scavo in meccanizzato con TBM, in transito al Deposito Intermedio di C.na Romanellotta, troverebbero collocazione definitiva già nell'adiacente fossa di cava, senza essere nuovamente immesse su viabilità pubblica verso altri siti di destinazione finale. Nello specifico la presente "modifica non sostanziale" produrrebbe una riduzione dei transiti per un totale di circa 70.500 viaggi, corrispondente al 43% circa del totale dei transiti previsti per il trasporto del materiale scavato con TBM, sulla viabilità pubblica (SP35, SP 35 ter, casello A7), con conseguente diminuzione del rischio di incidentalità stradale e dei disagi alle comunità locali. Inoltre, si avrebbe una riduzione delle emissioni in atmosfera nelle seguenti quantità:

- circa 12,3 Tonnellate di NOx;
- circa 0,3 Tonnellate di Pm 10;
- circa 0,2 Tonnellate di Pm 2,5.

Si consideri che, rispetto allo scenario attuale per il trasporto dei materiali scavati con TBM nel medesimo tratto considerato, si avrebbero le seguenti emissioni:

- circa 28,4 Tonnellate di NOx;
- circa 0,8 Tonnellate di Pm 10;
- circa 0,6 Tonnellate di Pm 2,5

Detta riduzione determina inoltre ulteriori benefici anche in termini di riduzione delle emissioni acustiche, soprattutto nei settori di viabilità pubblica.

Da ultimo si precisa che, ai sensi dell'art. 8 del D.M 161/2012, la presente modifica al Piano di Utilizzo si configura come modifica non sostanziale in quanto:

- non determina un aumento del volume in banco oggetto del Piano di Utilizzo superiore al 20%;
- il sito di destinazione è una parte d'opera del progetto definitivo del Terzo Valico approvato

<p>GENERAL CONTRACTOR</p> 	<p>ALTA SORVEGLIANZA</p> 	
	<p>IG51-02-E-CV-RH-DP22-00-002-A00</p>	<p>Foglio 24 di 24</p>

con Delibera CIPE 80/2006 (WBS DP 07) ed è quindi previsto nel Piano di Utilizzo vigente;

- non è previsto il conferimento ad un sito di deposito intermedio diverso da quello indicato nel Piano di Utilizzo;
- non ci sono modifiche delle tecnologie di scavo.

I conferimenti si svolgeranno impiegando esclusivamente le viabilità già previste nel Piano delle Percorrenze del Piano di Utilizzo e nel Piano del Traffico (di cui al Piano Cave D.G.R. n. 1-5386/2017).

Come di consueto la rimodulazione delle destinazioni e delle relative volumetrie, sarà rendicontata nel prossimo aggiornamento semestrale del quadro origine–destinazioni del Piano di Utilizzo del Terzo Valico, ove verrà aggiornato anche il quadro di compatibilità ambientale dei siti.

COMMITTENTE:



ALTA SORVEGLIANZA:



GENERAL CONTRACTOR:



INFRASTRUTTURE FERROVIARIE STRATEGICHE DEFINITE DALLA
LEGGE OBIETTIVO N. 443/01

TRATTA A.V./A.C. TERZO VALICO DEI GIOVI
PROGETTO ESECUTIVO

Cantiere DP22: cava apri e chiudi "Cascina Romanellotta"

Modifica non sostanziale per il riutilizzo interno all'Opera del materiale da scavo presso il cantiere "DP22 - Cascina Romanellotta" - Relazione attestante la compatibilità ambientale, tecnica ed amministrativa

ALLEGATO 1: SEZIONE TIPOLOGICA DELLA RIQUALIFICA

GENERAL CONTRACTOR	DIRETTORE DEI LAVORI	
Consorzio Cociv		

COMMESSA	LOTTO	FASE	ENTE	TIPO DOC.	OPERA/DISCIPLINA	PROGR.	REV.
I G 5 1	0 2	E	C V	R H	D P 2 2 0 0	0 0 2	A

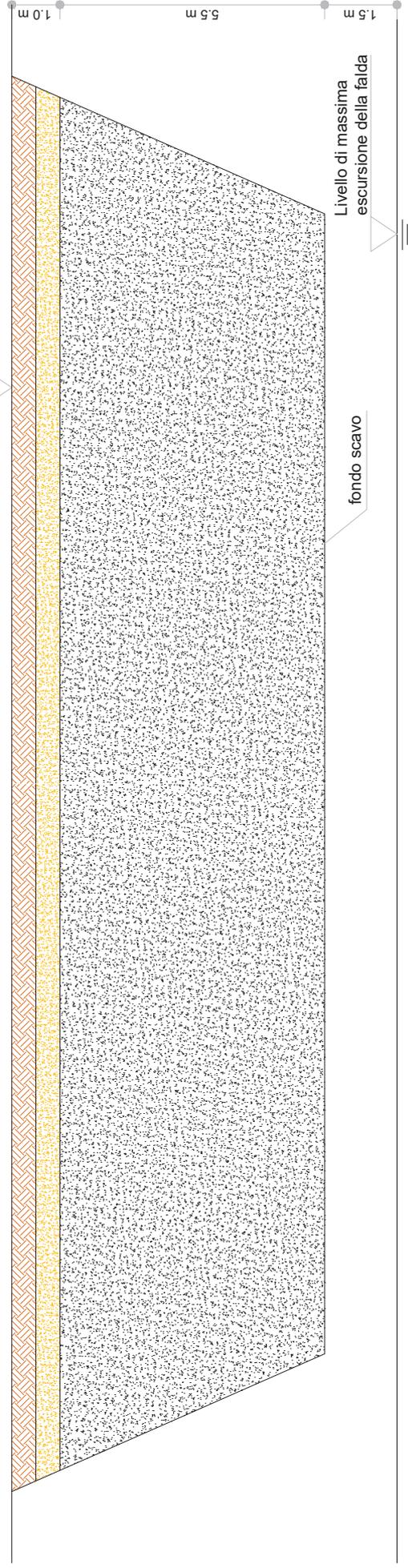
n. Elab.:

File: IG51-02-E-CV-RH-DP22-00-002-A00

CUP: F81H9200000008

LEGENDA	
	STRATO FINALE Ricollocazione terreno vegetale rimosso in fase di estrazione (0.50 m)
	STRATO INTERMEDIO Ricollocazione terreno sterile rimosso in fase di estrazione (0.50 m)
	STRATO PROFONDO Ripporto materiale di scavo conforme alle CSC di cui alla colonna B, Tab. 1, All. 5, Parte IV, Titolo V, del D.Lgs 152/2006 e ss.mm.ii. per parametri Cromo totale e Nichel o per eventuali ulteriori parametri che si dovessero rinvenire nel proseguo delle lavorazioni purché riconducibili alle naturali condizioni del terreno scavato.

Piano campagna



TRATTA A.V./A.C. TERZO VALICO DEI GIOVI

PIANO DI UTILIZZO Terzo Valico dei Giovi

Modifica non sostanziale per il conferimento dei materiali da scavo presso il sito " DP22 - Cascina Romanellotta" con materiale da scavo proveniente dal Terzo Valico contenente elementi di origine naturale in concentrazione superiori alle CSC di cui alla Colonna A, ma entro i limiti di Colonna B, Tabella 1, Allegato 5, Parte IV, Titolo V, del D.Lgs 152/06 e ss. mm.ii.

ALLEGATO ALLA RELAZIONE DI COMPATIBILITA' AMBIENTALE - SEZIONE TIPOLOGICA DI RIQUALIFICA

COMMITTENTE:



ALTA SORVEGLIANZA:



GENERAL CONTRACTOR:



INFRASTRUTTURE FERROVIARIE STRATEGICHE DEFINITE DALLA
LEGGE OBIETTIVO N. 443/01

TRATTA A.V./A.C. TERZO VALICO DEI GIOVI
PROGETTO ESECUTIVO

Cantiere DP22: cava apri e chiudi "Cascina Romanellotta"

Modifica non sostanziale per il riutilizzo interno all'Opera del materiale da scavo presso il cantiere "DP22 - Cascina Romanellotta" - Relazione attestante la compatibilità ambientale, tecnica ed amministrativa

ALLEGATO 2: Valutazione del potenziale rischio sanitario

GENERAL CONTRACTOR	DIRETTORE DEI LAVORI	
Consorzio Cociv		

COMMESSA	LOTTO	FASE	ENTE	TIPO DOC.	OPERA/DISCIPLINA	PROGR.	REV.
I G 5 1	0 2	E	C V	R H	D P 2 2 0 0	0 0 2	A



**UNIVERSITÀ
CATTOLICA**
del Sacro Cuore

Dipartimento di Scienze e Tecnologie Alimentari
per una filiera agro-alimentare Sostenibile - DiSTAS

Area di Chimica agraria, alimentare ed ambientale

**Modifica non sostanziale per il conferimento del materiale da
scavo presso il sito “DP22 – Cascina Romanellotta”**

**La traslocazione di nickel e cromo in colture agrarie
A cura di Marco Trevisan e Claudio Baffi**



Indice

PREMESSA	3
INTRODUZIONE	5
<i>Le ofioliti: caratteristiche e distribuzione geografica.....</i>	<i>5</i>
<i>Le ofioliti: contenuti in metalli pesanti nelle rocce, nel suolo e nei vegetali</i>	<i>7</i>
IL NICKEL	12
<i>Proprietà generali.....</i>	<i>12</i>
<i>Il Nichel in natura.....</i>	<i>12</i>
<i>Il Nichel nei suoli</i>	<i>14</i>
<i>Il Nichel nelle piante.....</i>	<i>16</i>
<i>Effetti ecologici e sulla salute del Nichel</i>	<i>22</i>
<i>Fattori che condizionano la mobilità e la biodisponibilità del Nichel.....</i>	<i>25</i>
<i>La carta del Nichel nei suoli del Piemonte</i>	<i>28</i>
IL CROMO	29
<i>Proprietà generali.....</i>	<i>29</i>
<i>Il Cromo in natura</i>	<i>29</i>
<i>Il Cromo nei suoli</i>	<i>31</i>
<i>Il Cromo nelle piante</i>	<i>37</i>
<i>Effetti sulla salute del Cromo.....</i>	<i>40</i>
<i>La carta del Cromo nei suoli del Piemonte</i>	<i>44</i>
CONSIDERAZIONI SULLA RIQUALIFICA AMBIENTALE DEL DP22	45
Bibliografia consultata	47



PREMESSA

Il presente studio è stato redatto dall'Università di Scienze Agrarie, Alimentari e Ambientali di Piacenza – Dipartimento di Scienze e Tecnologie Alimentari per una filiera agroalimentare sostenibile (DiSTAS) su incarico del Consorzio COCIV, al fine di valutare il rischio per le colture e la salute umana connesso all'utilizzo, nell'ambito del ritombamento del sito di deposito "DP 22 Cascina Romanellotta", di materiale da scavo contenente Cromo e Nichel in concentrazioni superiori alle Concentrazioni Soglia di Contaminazione di cui alla colonna A, ma entro i limiti di colonna B, Tabella 1 dell'Allegato 5, Titolo V, Parte quarta, del D.lgs 152/06 e ss.mm.ii.

Il progetto di coltivazione e ripristino ambientale del sito di cava DP22 C.na Romanellotta prevede la coltivazione di inerti, per poi ricolmare il vuoto di cava con un pari volume di terre da scavo provenienti dai lavori di realizzazione del Terzo Valico.

Il sito sarà riqualificato mediante riempimento per strati successivi, ed in particolare si avrà:

- **Uno strato profondo** (dal fondo scavo per uno spessore di ritombamento di potenza pari a 5,50 m): riporto di materiale da scavo in qualità di sottoprodotto conforme alle:
 - o **CSC di cui alla colonna B** Tabella 1 dell'allegato 5, alla Parte quarta, del D.lgs 152/06 e ss.mm.ii. per i parametri **Cromo totale e Nichel**, o eventuali ulteriori parametri che si dovessero rinvenire nel prosieguo delle lavorazioni, purché riconducibili alle naturali condizioni dei terreni scavati;
 - o **CSC di cui alla colonna A** Tabella 1 dell'Allegato 5, Titolo V, Parte quarta, del D.lgs 152/06 e ss.mm.ii. per tutti gli altri parametri previsti dalla tabella 4.1 dell'Allegato 4 del DM 161/2012;
- **Uno strato intermedio** (secondo strato di spessore 0,50 m): ricollocazione del terreno sterile rimosso in fase di coltivazione;
- **Uno strato finale** (strato superficiale di spessore di 0,50 m): ricollocazione del terreno vegetale rimosso nella precedente fase di scotico.

Si fa sin d'ora presente che detta riqualifica garantisce la netta separazione fra lo strato superficiale (primi 0,50 m), interessato dalle future attività di coltivazione, ed il



materiale da scavo proveniente dai lavori del Terzo Valico, utilizzato per la realizzazione dello strato profondo (a partire dalla profondità di 1 metro dal piano campagna).



INTRODUZIONE

Per la trattazione del tema in questione sembra doveroso fare una breve introduzione sulle ofioliti, e su cosa rappresentano per la formazione dei suoli e per la nutrizione delle piante; è interessante seguire in modo particolare il destino di due elementi geolitici, quali il nichel (Ni) ed il cromo (Cr), abbondantemente presenti in tali rocce, con concentrazioni spesso maggiori di $1000 \mu\text{g g}^{-1}$ (Bettinelli et al 2003) e che a seguito di decomposizione chimica (weathering) possono raggiungere i suoli agricoli, elevandone così le concentrazioni fino a limiti che potrebbero dar adito a ritenere tali suoli non più idonei per utilizzi agricoli.

Aldilà di semplici confronti tabellari è necessario contestualizzare correttamente la natura del problema, considerando, oltre alle concentrazioni dei suddetti due elementi, Nichel e Cromo, anche la loro forma chimica, la mobilità nel suolo, i fattori che la regolano (in primis il pH) e la tossicità delle loro forme chimiche per l'uomo e per l'ambiente in generale.

Le ofioliti: caratteristiche e distribuzione geografica.

Le ofioliti costituiscono un'associazione di rocce comprendenti alcune litologie di origine magmatica affioranti nel territorio Alpino e Appenninico. Le ofioliti rappresentano la più evidente testimonianza dell'esistenza dell'antico "Oceano Tetide".

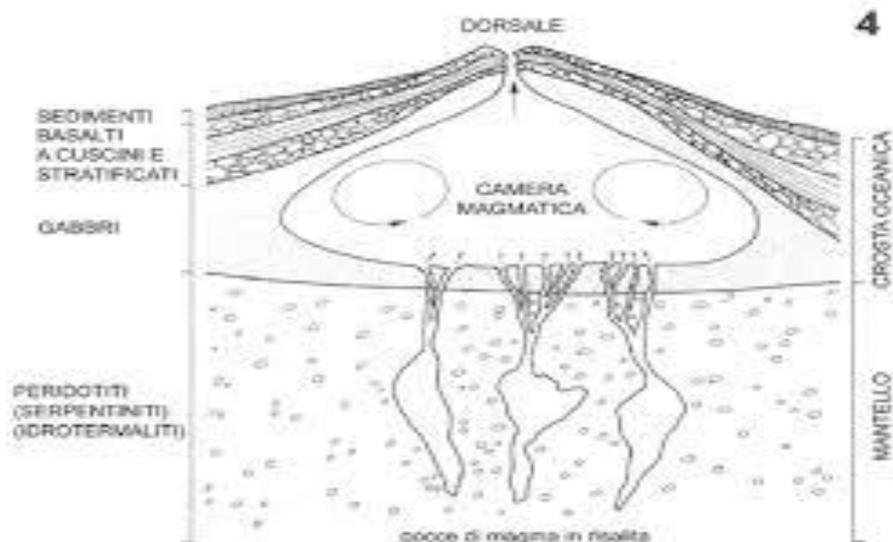


Figura 1. Formazione e composizione delle ofioliti (fonte: Calanchi , 1999)

La classica associazione ofiolitica comprende: serpentiniti, gabbri e basalti ed è nota come "Trinità di Steinmann" dallo studioso che le ha indagate per primo. Questa serie litologica costituisce la "crosta oceanica" e rappresenta il basamento di tutte le aree



oceaniche del pianeta. Pertanto le ofioliti presenti nell'area appenninica ligure-piemontese sono da interpretare come i resti dell'antica crosta oceanica che si sviluppò tra i 170 e 140 milioni di anni fa sul fondo della "Tetide". Alla chiusura dell'oceano della Tetide il fondo oceanico di origine magmatica è stato smembrato, accatastato e ridepositato caoticamente in una profonda fossa oceanica, che è stata successivamente interessata da intensi movimenti orogenici (obduzione) che hanno portato prima alla costruzione della catena alpina e poi a quella appenninica. Questa tipologia di genesi delle ofioliti si riflette su una distribuzione estremamente frammentaria lungo l'arco alpino ed appenninico (Figg 2 e 3).

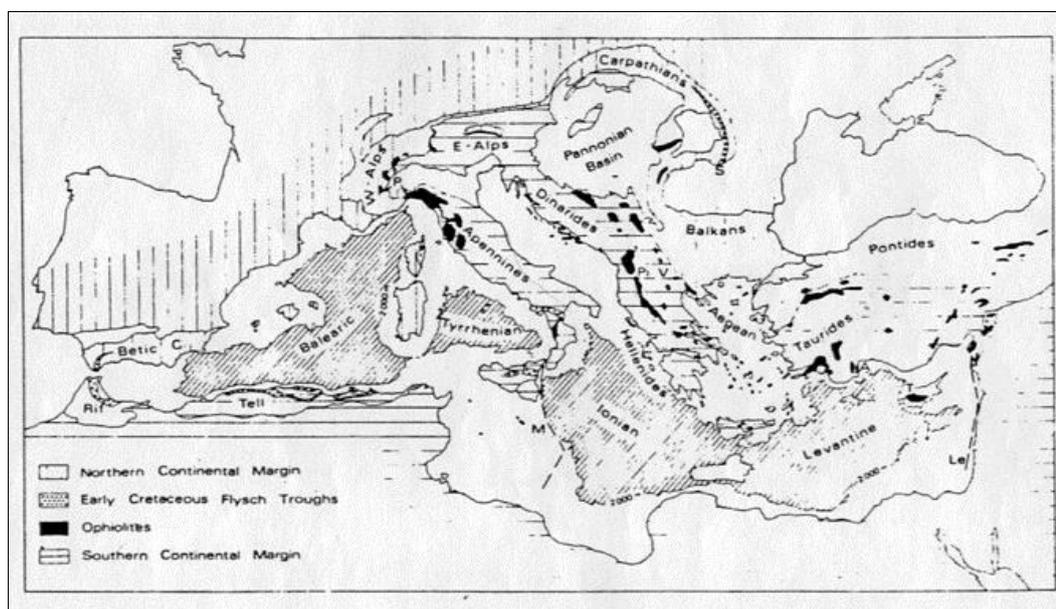


Figura 2. Distribuzione delle ofioliti nell'area del Mediterraneo

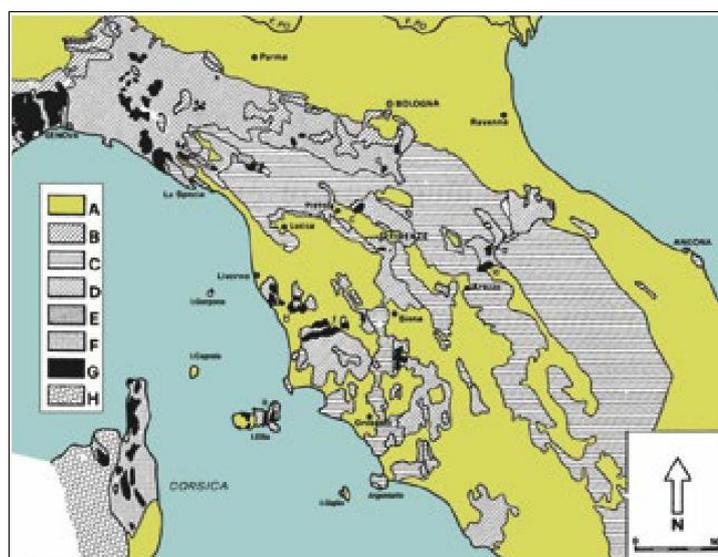


Figura 3. Distribuzione delle ofioliti negli Appennini Ligo-Toscano



Le ofioliti: contenuti in metalli pesanti nelle rocce, nel suolo e nei vegetali

Rocce: qui è presentata un'analisi, condotta con ICP-OES e XRF dei tenori degli elementi di una "roccia ofiolitica" di un sito del Piacentino (Barberino di Bobbio); si può notare che il valore di Ni è di $1840 \mu\text{g g}^{-1}$, mentre quello per il Cr è di $1170 \mu\text{g g}^{-1}$ (Bettinelli et al. 2003).

TABLE X
ICP-OES and XRF Determination of
Major (%) and Minor ($\mu\text{g g}^{-1}$) Elements in
NIM Dunite and in an Ophiolitic Rock Sample

Elements	NIM Dunite			Ophiolitic Rock	
	Certified Values	Found Values		Found Values	
		ICP-OES	XRF	ICP-OES	XRF
Al (%)	0.20	0.21	0.18	0.66	0.75
Ca (%)	0.20	0.22	0.28	1.26	0.67
Fe (%)	11.87	12.15	18.1	8.82	9.08
K (%)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Mg (%)	26.1	24.7	20.1	14.7	13.6
Na (%)	0.04	0.03	0.02	0.02	< DL
Si (%)	18.18	19.0	20.3	19.6	20.1
Ti (%)	0.012	0.011	0.016	0.05	0.07
Ba ($\mu\text{g g}^{-1}$)	10.0	10.8	< DL	55	<DL
Co ($\mu\text{g g}^{-1}$)	210	198	122	103	61.9
Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$)	2900	2760	ND	1170	ND
Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	10.0	12.3	< DL	90.1	28.9
Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1704	1654	1032	799	839
Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	2050	2110	1971	1840	1941
Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	7.00	8.43	< DL	0.70	<DL
Sr ($\mu\text{g g}^{-1}$)	3.00	4.11	< DL	5.90	4.28
V ($\mu\text{g g}^{-1}$)	40.0	43.1	20.9	83.0	90.4
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	90.0	79.7	65.5	47.2	51.7

DL = Detection Limit.

ND = Not Determined.

Tabella 1. Contenuti ($\mu\text{g g}^{-1}$) di elementi maggiori e minori in roccia ofiolitica loc. Barberino (PC);

Suolo: qui è presentata un'analisi eseguita su un "suolo ofiolitico" in località Barberino di Bobbio (PC):

TABLE IX
Concentrations of Cr, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn in Ophiolitic Soil Beneath Botanical Species
Soil/Plant Transfer Factors (TF) for *Alyssum spp.*, *Helicbrysum*, and *Euphorbia*

Element	Soil ($\mu\text{g g}^{-1}$)	TF <i>Alyssum spp.</i>	TF <i>Helicbrysum</i>	TF <i>Euphorbia</i>
Cr	1160 ± 203	0.020	0.002	0.006
Cu	46 ± 1.99	0.087	0.248	0.098
Fe	44252 ± 9575	0.028	0.004	0.008
Mn	1289 ± 268	0.079	0.104	1.261
Ni	1260 ± 306	8.324	0.010	0.018
Zn	114 ± 11	0.319	0.415	0.315



Soils and Sediments ^a

CEM 2000 / Milestone 1200						
Step	1	2	3	4	5 ^b	6
Power (W)	250	400	600	0	300	0
Hold time (min)	8	4	6	2	3	2

^a 250 mg of soil / sediment treated with 2 mL HF, 8 mL aqua regia, and 2 mL H₃BO₃ in each of six vessels.

^b The boric acid-saturated solution was added before step #5.

Tabella 2. Contenuti ($\mu\text{g g}^{-1}$) di elementi maggiori e minori in suolo su ofiolite loc. Barberino (PC)

Si notano valori elevati di Cr ($1160 \mu\text{g g}^{-1}$) e di Ni ($1260 \mu\text{g g}^{-1}$) (Bettinelli et al. 2003). Altri Autori (Vianello 1993) riportano dati sulle concentrazioni di alcuni metalli, tra cui Cr e Ni in suoli località Sasso di S. Zenobi e Sasso della Mantasca, nell'Appennino Bolognese (BO).

Tab. 1 - Contenuti in macro e microelementi totali (espressi in ppm nei vegetali e nei suoli evolutisi su substrati serpentinosi nelle località Sasso di S. Zenobi (Z) e Sasso della Mantasca (M).

Compo- nente	Frazione o orizzonte	Intervallo dal piano campagna da cm a cm	Cr		Ni		Pb		Cu		Zn		Co		Mn		Fe		Al	
			Z	M	Z	M	Z	M	Z	M	Z	M	Z	M	Z	M	Z	M	Z	M
Vegetale	Frazione epigea	15-0	50	39	62	101	18	17	12	12	49	49	7	7	124	94	2447	2512	770	752
	Frazione ipogea primaria	0-20	80	57	146	200	16	46	13	23	63	44	12	22	163	129	5019	3378	2064	1244
	Frazione ipogea secondaria		184		305		26		28		75		22		311		11223		4570	
Suolo rocciamadre	A	0-10	1594	1239	1582	1827	80	77	39	35	126	160	99	111	1015	57484	62345	12570	14433	
	A ₁₂ o AC	10-15	1477	1007	1444	1596	53	66	33	46	119	104	97	111	1409	1218	58310	65432	12890	24747
	C	15-20	1540	1562	1560	2436	42	47	28	36	99	74	98	124	1477	1496	59765	66667	13115	24054
	CD o D	sup. 20	2983	2211	2057	2504	62	—	14	—	68	69	103	129	1549	1512	57927	66900	18794	26100

(L'analisi dei metalli è stata effettuata su campioni di suolo portati a granulometria inferiore ai 150 mesh ed attaccati con acido fluoridrico e HClO₄ concentrati (rapporto 5:1) mediante forno a microonde.

Le determinazioni degli elementi sono state effettuate in spettrofotometria di A.A..

I vegetali sono stati seccati e omogeneizzati mediante macinazione e le analisi sono state effettuate sulla sostanza secca con HNO₃ e HCl concentrati (rapporto 1:7) fino a macerazione totale; sono stati determinati in spettrometria di A.A. gli stessi metalli visti per il suolo.

Tabella 3. Contenuti ($\mu\text{g g}^{-1}$) di metalli pesanti in suolo e in rocce ofiolitiche; loc. Sasso di S.Zenobi e Sasso della Mantasca (BO).

		Ni	Cr
		$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$
Sasso di S.Zenobi (Z)	suolo (media)	1529	1537
	roccia	2057	2983
Sasso della Mantasca (M)	suolo (media)	1953	1269
	roccia	2504	2211

Tabella 4. Contenuti ($\mu\text{g g}^{-1}$) di Cr e Ni in suolo su ofiolite e nella roccia; loc. Sasso di S. Zenobi (BO) e Sasso della Mantasca (BO).

Dall'analisi di questi dati si evince che nelle due località, i valori di Ni nel suolo non sono mai stati inferiori a $1500 \mu\text{g g}^{-1}$ e quelli del Cr mai minori di $1200 \mu\text{g g}^{-1}$; i valori nelle rocce sottostanti, per il Ni mai minori di $2000 \mu\text{g g}^{-1}$ e per il Cr mai minori di $2200 \mu\text{g g}^{-1}$.

Vegetali: Dati sulla dinamica e l'accumulo dei metalli pesanti nelle parti eduli della vegetazione si possono desumere da uno studio condotto sulla distribuzione di alcuni



elementi in suoli a substrato serpentinoso e nella vegetazione presente su essi; lo studio riguarda la distribuzione di metalli pesanti in alcuni profili di suolo relativi a località situate nell'alto Appennino Bolognese (dati Tabelle n. 3 e 4). Dai dati di queste tabelle si vede che l'andamento delle concentrazioni dei metalli pesanti nei suoli evoluti sulle serpentiniti del Sasso della Mantasca e del sasso di S. Zenobi e nei vegetali campionati sia abbastanza confrontabile. L'unica differenza sostanziale si riscontra nel rapporto nichel-cromo in quanto quest'ultimo risulta più elevato nel Sasso della Mantasca rispetto al sasso di S. Zenobi. Ciò è da ascrivere alle particolari caratteristiche litologiche e geochimiche della roccia madre, in quanto la formazione del Sasso della Mantasca è un serpentinite s.s. al contrario di quelle del Sasso di S. Zenobi, nel quale il processo metamorfico non ha completamente modificato l'antica struttura della roccia eruttiva intrusiva originaria (gabbri eufotidi) (Bocchi et al. 1976).

In generale lungo il profilo pedologico Ni e Cr mostrano un decremento dagli orizzonti più profondi a quelli superficiali; nel caso particolare del Sasso della Mantasca si assiste ad un ulteriore incremento negli orizzonti più superficiali, dove si osservano incrementi superficiali di Cr e Ni. Per il contenuto di Cr e Ni nei suoli le elevate concentrazioni riscontrate sono da imputarsi alla natura dei substrati serpentinosi; in ambedue i profili l'incremento dei tenori nell'orizzonte A è legato, probabilmente, alla maggior presenza di sostanza organica.

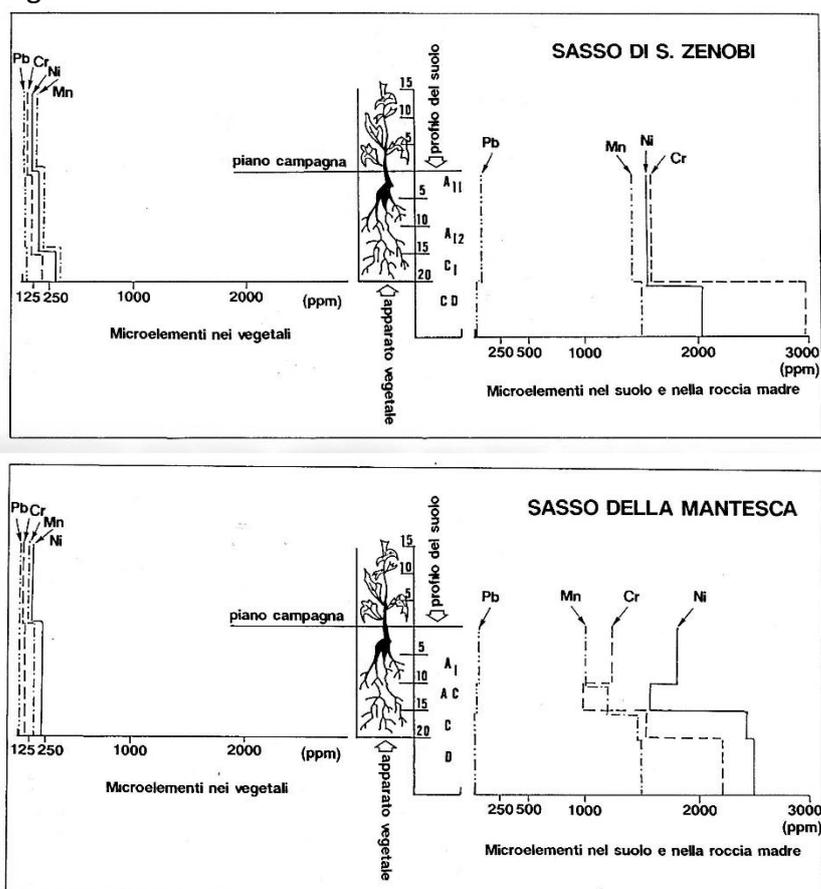


Figura 4. Distribuzione di alcuni microelementi (Pb, Cr, Ni, Mn) negli apparati vegetali e lungo il profilo dei suoli evolutisi su substrati serpentinosi del sasso di S.Zenobi e del Sasso della Mantasca.

La migrazione dei metalli pesanti dalla roccia madre al suolo (alterazione/weathering) e dal suolo ai vegetali (assimilazione/uptake), acquista un particolare interesse per



l'eventuale accumulo di alcuni metalli pesanti nei vegetali, specie se utilizzati come foraggio. Infatti la presenza di questi elementi anche a basse concentrazioni in vegetali ad uso alimentare può risultare tossico o dannoso per l'uomo.

Nei vegetali le concentrazioni dei metalli pesanti, pur risentendo delle diverse aliquote presenti nel suolo, non sempre rispecchiano in proporzione queste differenze. Infatti se per Pb e Zn si riscontrano valori nei vegetali di 20-50 ppm contro una concentrazione nel suolo di 80-150 ppm, per Ni e Cr nei vegetali si osservano concentrazioni fino a 200 ppm contro concentrazioni nel suolo di 1500 -2500 ppm (Tabella 3).

Osserviamo ora alcuni dati ottenuti in loc. Barberino (Bobbio) su 3 specie botaniche.

TABLE VIII
Alyssum spp., Helichrysum, and Euphorbia Leaves
ICP-OES Determination of Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni and Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)
After Microwave Digestion With HF/HNO₃/H₂O₂
Determination of Ca/Mg Ratio

Element	<i>Alyssum spp.</i> ($\mu\text{g g}^{-1}$)	<i>Helichrysum</i> ($\mu\text{g g}^{-1}$)	<i>Euphorbia</i> ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Cr	23 ± 2.83	1.89 ± 0.23	7.14 ± 0.13
Cu	4.0 ± 1.41	11.4 ± 0.20	4.52 ± 0.05
Fe	1221 ± 210	197 ± 4.15	344 ± 3.21
Mn	102 ± 24.7	134 ± 1.72	1626 ± 14.8
Ni	10375 ± 1711	13.3 ± 0.31	22.9 ± 0.22
Zn	37 ± 16.3	79.2 ± 8.73	36 ± 0.83
Ca/Mg	0.050	0.82	0.81

TABLE IX
Concentrations of Cr, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn in Ophiolitic Soil Beneath Botanical Species
Soil/Plant Transfer Factors (TF) for *Alyssum spp.*, *Helichrysum*, and *Euphorbia*

Element	Soil ($\mu\text{g g}^{-1}$)	TF <i>Alyssum spp.</i>	TF <i>Helichrysum</i>	TF <i>Euphorbia</i>
Cr	1160 ± 203	0.020	0.002	0.006
Cu	46 ± 1.99	0.087	0.248	0.098
Fe	44252 ± 9575	0.028	0.004	0.008
Mn	1289 ± 268	0.079	0.104	1.261
Ni	1260 ± 306	8.324	0.010	0.018
Zn	114 ± 11	0.319	0.415	0.315

Tabella 5. Contenuti ($\mu\text{g g}^{-1}$) di metalli pesanti in 3 specie botaniche su suolo loc. Barberino (Bobbio-PC); sotto, il confronto con i valori nel suolo ed i fattori di trasferimento dei metalli dal suolo ai vegetali.

Si possono fare le seguenti osservazioni in merito ai fattori di trasferimento (TF) suolo/pianta:

- 1) **Per il Cromo** si osservano valori di TF di 0,002 (*Helichrisum*), 0,006 (*Euphorbia*) e 0,020 (*Alyssum spp.*) che sono di completa tutela; l'elemento viene traslocato pochissimo nel vegetale, che se fosse oggetto di pabulum animale non ne risentirebbe;
- 2) **Per il Nichel** si osservano valori di TF di 0,010 (*Helichrisum*), 0,018 (*Euphorbia*) e 8,324 (*Alyssum spp.*), ma l' *Alyssum* è noto essere il più grande accumulatore di Nickel, pianta spia della presenza del Nichel nell'ambiente. .

Ci sono piante indicatrici o accumulatrici che bioaccumulano il Ni di solito ad alti livelli. Gli accumulatori sono piante il cui contenuto medio di un particolare elemento è più grande del contenuto dello stesso elemento nel substrato (Brooks et al., 1974).



Severne (1974) molto ampiamente definisce accumulatori le piante che hanno concentrazioni elementari sul peso secco maggiori sia del substrato associato o delle normali piante. Poiché ci sono piante insolite i cui contenuti di Nichel possono eccedere di un fattore 10 persino i più alti valori osservati per piante crescenti su substrati ultramafici nichiliferi, Brooks et al (1977) alla fine hanno usato il termine “*hyperaccumulatore*” per denotare tali specie. Alcune di queste specie sono indicate in Figura 5. Gli iperaccumulatori non sono sempre ristretti a substrati ultrabasici, ricchi di Nichel ma sono sempre associati con loro quando i livelli nei tessuti superano i 1000 ppm.

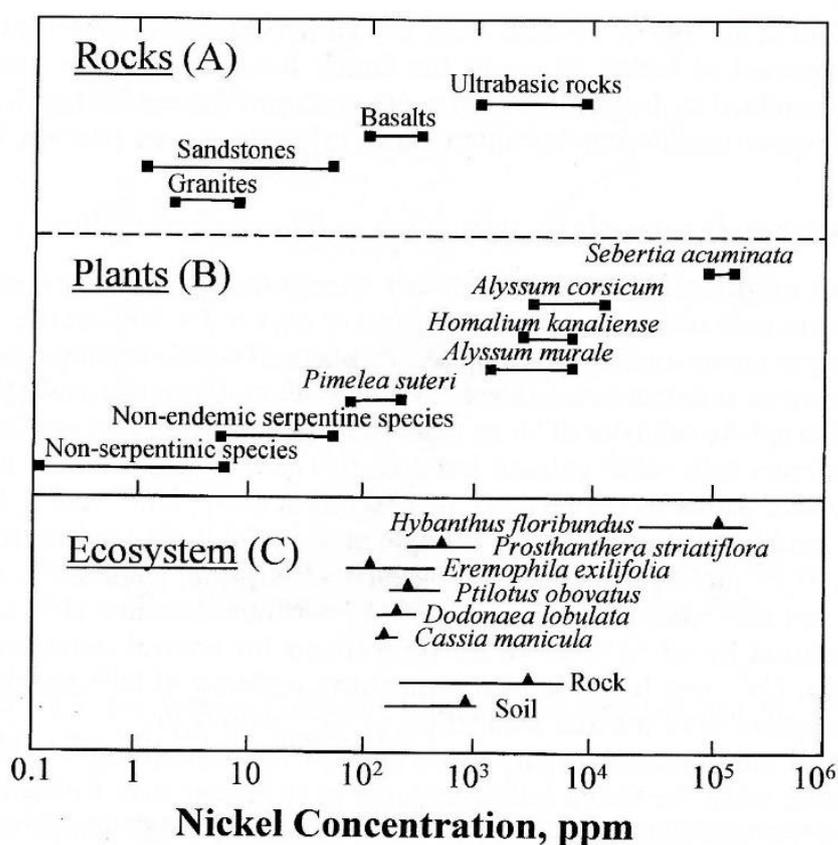


Figura 5. Intervalli di livelli di Nichel (ppm) in A) rocce; B) piante e C) arbusti/cespugli, rocce e suoli da Goldfiels dell' Australia occidentale (modificato da Brookes 1980; Severne e Brooks, 1972).



IL NICKEL

Proprietà generali

Il Nichel (n° atomico 28) appartiene al Gruppo VIII della tavola periodica; ha peso atomico di 58,71, gravità specifica di 8,9 e punto di fusione di 1453°C. Il Nichel ha 5 isotopi stabili in natura: ^{58}Ni (68,27%), ^{60}Ni (26,10%), ^{61}Ni (1,13%), ^{62}Ni (3,59%), e ^{64}Ni (0,91%). Sotto condizioni anaerobiche, il solfuro può controllare la solubilità del Ni. Normalmente il Ni si riscontra negli stati d'ossidazione 0 e II, sebbene gli stati I e III possano esistere sotto certe condizioni. Questi ultimi ioni non sono stabili in soluzione acquosa. Il Nichel è presente come Ni^{2+} in normali composti di Ni solubili in acqua come sali di acetato, cloruro, solfato, bromuro, fluoruro e nitrato. Il Ni è strettamente collegato al Co sia per quanto riguarda le sue proprietà chimiche che biochimiche. Il Nichel può sostituire i metalli essenziali nei metallo-enzimi e può causare distruzione dei percorsi metabolici.

Il Nichel in natura

Il Nichel, con un contenuto medio di 80 ppm nella crosta terrestre, costituisce il 23° elemento tra i più comuni. Molto di esso è contenuto nelle rocce ignee, dove il Ni compare con concentrazioni di 100 ppm. Si può dire che il Ni sia ubiquitario nell'ambiente. La Tabella 6 riporta le concentrazioni di Nichel in ambiente. Le rocce serpentinitiche, oltre ad elevate quantità di Nichel contengono alte concentrazioni di Cr, Mg e Fe ma basse concentrazioni di Ca con un rapporto $\text{Mg}/\text{Ca} = 200.000/15$, che non consente l'uptake del Ca; pertanto i suoli su questi substrati sono poveri come fertilità e non idonei all'uso agricolo. I più importanti depositi minerari di importanza commerciale di Ni sono minerali a base di solfuro di Ni associati con rocce ignee mafiche e ultramafiche. I contenuti di Nichel nel suolo sono variabili (vedere Tabella 6), con una media mondiale di circa 20 ppm (vedi Tabella 7); i suoli normali contengono da 5 a 500 ppm di Nichel (Swaine, 1955). Relativamente al Ni i suoli possono essere raggruppati in due categorie:

- 1) Quelli derivati da arenarie, calcari o rocce acide ignee, contenenti < 50 ppm di Nichel;
- 2) Quelli derivati da sedimenti argillosi o rocce ignee basiche, contenenti da 5 a oltre 500 ppm di Nichel. Non è infrequente per suoli derivati da rocce ignee ultrabasiche che essi contengano 5000 ppm o più di Nichel totale.



TABLE 17.1. Commonly observed nickel concentrations (ppm) in various environmental media.

Material	Average concentration	Range
Igneous rocks ^a	75	2–3600
Limestone ^a	20	—
Sandstone ^a	2	—
Shales and clays ^a	68	20–250
Black shales ^a	50	10–500
Sedimentary rocks ^b	20	—
Coal ^{c,d}	15	3–50
Coal ash ^d		
Fly ash	141	23–353
Bottom ash	216	<10–1067
FGD sludge	40	<5–145
Oil ash ^d	10,186	6180–13,750
Petroleum ^e	10	—
Soils (world)	20 (17–50) ^f	5–500 ^e
Plants ^h	—	0.01–5
Herbaceous vegetables ^e	—	0.02–4
Common crops ^g	—	<0.1–4.0
Ferns ^e	1.5	—
Fungi ^e	1.8	—
Lichens ^e	—	1.5–3.8
Freshwater ($\mu\text{g L}^{-1}$) ^e	0.5	0.02–27
Seawater ($\mu\text{g L}^{-1}$) ^e	0.56	0.13–43

Sources: Extracted from

^aCannon (1978).

^cBowen (1979).

^bPolemio et al. (1982).

^fMcGrath (1995). Values in parenthesis are range in median.

^eTrudinger et al. (1979).

^gVanselow (1965).

^dAinsworth and Rai (1987).

^hUren (1992).

Tabella 6. Concentrazioni (ppm) di Nichel comunemente osservate in natura.

APPENDIX TABLE A.24. Median (M) or average (A) contents (mg kg^{-1} DW) and ranges in contents reported for elements in soils and other surficial materials.

Element	Bowen (1979) ^a		Shacklette and Boerngen (1984) ^b		Alloway (1995)	Rose et al. (1979) ^c		Kabata-Pendias and Pendias (1992)
	Median	Range	Average	Range		Average or median		
Ag	0.05	0.01–8	—	—	0.01–8	—	—	—
As	6	0.1–40	7.2	<0.1–97	0.1–50	7.5	(M)	0.07–197
B	20	2–270	33	<20–300	—	29	(M)	—
Ba	500	100–3000	580	10–5000	—	300	(M)	—
Be	0.3	0.01–40	0.92	<1–15	—	0.5–4	—	—
Bi	0.2	0.1–13	—	—	—	—	—	—
Cd	0.35	0.01–2	—	—	0.01–2.4	—	—	0.01–2.53
Co	8	0.05–65	9.1	<3–70	1–40	10	(M)	0.1–122
Cr	70	5–1500	54	1–2000	5–1500	6.3	(M)	1–1100
Cs	4	0.3–20	—	—	—	—	—	—
Cu	30	2–250	25	<1–700	2–250	15	(M)	1–323
F	200	20–700	430	<10–3700	—	300	(M)	—
Hg	0.06	0.01–0.5	0.09	<0.01–4.6	0.01–0.3	0.056	(M)	0.0014–5.8
Mn	1000	20–10,000	550	<2–7000	20–10,000	320	(M)	7–8423
Mo	1.2	0.1–40	0.97	<3–15	0.2–5	2.5	(A)	0.2–17
Ni	50	2–750	19	<5–700	2–1000	17	(M)	0.2–450
Pb	35	2–300	19	<10–700	2–300	17	(M)	1.5–286
Sb	1	0.2–10	0.66	<1–8.8	0.05–260	2	(A)	0.05–4
Sc	0.4	0.01–12	0.39	<0.1–4.3	0.01–2	0.3	(M)	0.005–4
Sn	4	1–200	1.3	<0.1–10	1–200	10	(A)	—
Sr	250	4–2000	240	<5–3000	—	67	(M)	—
Ti	5000	150–25,000	2900	70–20,000	—	—	—	—
Tl	0.2	0.1–0.8	—	—	0.03–10	—	—	—
V	90	3–500	80	<7–500	3–500	57	(M)	0.7–500
W	1.5	0.5–83	—	—	0.5–83	—	—	—
Zn	90	1–900	60	<5–2900	10–300	36	(M)	3–770

^aCompilation from numerous sources.

^bFor conterminous USA.

^cElements useful in geochemical prospecting.

Sources: Alloway, B.J. 1995. *Heavy Metals in Soils*. Chapman & Hall, London; Kabata-Pendias, A., and H. Pendias. 1992. *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Pr, Boca Raton, FL.; Shacklette, H.T., and J.G. Boerngen. 1984. In USGS Prof. Paper 1270. USGS Printing Office, Washington, DC; Bowen, H.J.M. 1979. *Environmental Chemistry of the Elements*. Academic Pr, New York; Rose, A.W. et al., 1979. *Geochemistry in Mineral Exploration*. Academic Pr, London.

Tabella 7. Mediana (M) o media (A) e contenuti (mg kg^{-1} SS) o ranges di contenuti per gli elementi nel suolo e altre superfici terrestri.



Il Nichel nei suoli

Il Nichel totale

Le rocce ignee, a seguito di alterazione, sono la sorgente primaria di Ni nei suoli. I valori per il contenuto totale di Nichel sono abbastanza variabili. Questa variazioni sono causate da diversi fattori, incluso il cosiddetto “parent material”. Per i suoli a livello mondiale, una possibile concentrazione media è attorno ai 20 ppm. Infatti la concentrazione media di Ni per i suoli di superficie in USA è di 20 ppm (range da < 5 a 700 ppm) (Shacklette et al., 1971). Un valore di 25 ppm di Ni è stato riportato per suoli di varie parti del mondo (Berrow e Reaves, 1984); un valor medio di 22 ppm è stato riportato per i suoli a risaia tropicali Asiatici (Domingo e Kyuma, 1983). Valori nei vari paesi sono i seguenti : USA = 20ppm; Canada = 20 ppm (range 5-50 ppm); Italia 28 ppm (range 4,0 – 97,5 ppm); Inghilterra e Galles 26 ppm (range 4,4 – 228 ppm); Svezia 8,7 ppm. I valori più recenti delle concentrazioni di Nichel in Inghilterra e Galles sono mostrati in Tabella 8.

TABLE 17.2. Concentrations of total nickel in surface soils of England and Wales according to soil texture.

Soil texture	n	Minimum	Percentile			Maximum
			25th	50th	75th	
Clayey	479	10.5	31.4	38.2	44.5	194.6
Fine loamy	2002	1.6	19.0	25.3	32.8	439.5
Fine silty	1063	2.3	20.7	28.2	36.2	298.8
Coarse silty	184	4.5	17.7	22.4	31.0	89.7
Coarse loamy	1143	0.8	10.8	15.8	21.9	436.4
Sandy	229	0.8	4.5	7.5	12.1	74.3
Peaty	557	0.8	4.5	6.6	12.7	123.9
All soils	5692	0.8	14.0	22.6	32.4	439.5

Source: Extracted from McGrath and Loveland (1992).

Tabella 8. Mediana (M) o media (A) e contenuti (mg kg^{-1} SS) o ranges di contenuti per gli elementi nel suolo e altre superfici terrestri.

Considerevoli variazioni nel contenuto di Ni si riscontrano, soprattutto in suoli serpentinitici, con valori da 100 a 3000 ppm per suoli di Regno Unito e Scandinavia (Proctor, 1971). Altri valori sempre per questi suoli sono: Italia 2600 ppm, ex- Unione Sovietica 5000 ppm; Portogallo 4000 ppm; Zimbabwe 7000 ppm; Nuova Caledonia 5400 ppm; Australia Occidentale 700 ppm; Nuova Zelanda 3300 ppm.

Il Nichel biodisponibile nei suoli

Il contenuto totale di Nichel nel suolo non è un idoneo indice di biodisponibilità e di mobilità dell'elemento per le piante; per questo scopo è comunemente usata la frazione estraibile. Vengono utilizzati diversi estraenti per mettere in relazione il Ni disponibile per la pianta con quello estraibile dal suolo: acidi deboli, sali neutri, e agenti chelanti. Sebbene alcuni ricercatori abbiano evidenziato che una serie di estraenti fosse insoddisfacente nel predire la disponibilità del Ni per le piante (Shewry and Peterson, 1976), alcuni estraenti, come una soluzione di DTPA, potrebbero indicare bene l'uptake del Nichel da parte della pianta (Valdares et al. 1983). In aggiunta questi ultimi ricercatori hanno riscontrato un'eccellente correlazione tra il Ni



estratto in DTPA e la quantità totale di questo elemento aggiunta al suolo. L'estraibilità del Ni è simile nei suoli acidi (pH 5,5) e neutri (pH 7,0), ma è considerevolmente più bassa in un suolo calcareo (pH 7,7).

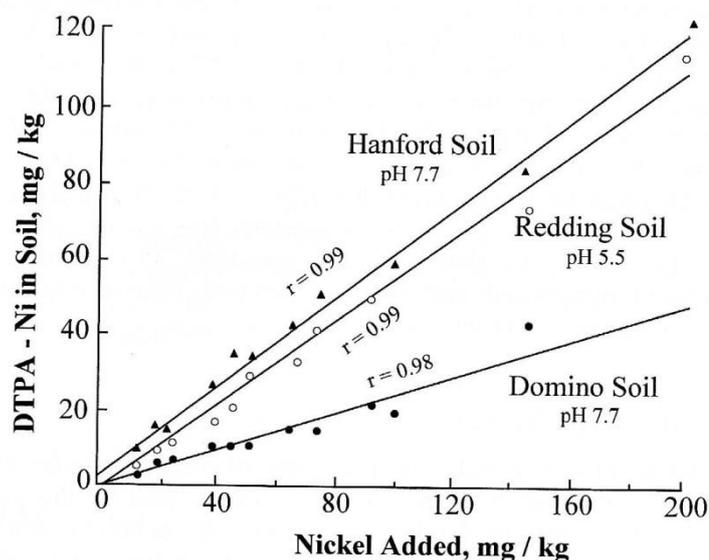


Figura 6. Relazione tra Ni estraibile in DTPA e Ni totale nei suoli. L'arricchimento di Ni fu fatto con aggiunta di fanghi di depurazione di acque reflue a varie dosi fino al 4% (sulla SS). I suoli furono utilizzati per successive colture di lattuga e di Swiss chard, dopo le quali il Ni estraibile fu determinato (fonte: Valdares et al. 1983).

Forme e speciazione chimica del Nichel nei suoli

Il Nichel nella fase solida dei suoli si riscontra in diverse forme chimiche, includendo la presenza di siti di scambio, siti specifici di adsorbimento, adsorbiti o occlusi nei sesquiossidi, fissati all'interno del reticolo argilloso, o legati in residui organici e microrganismi. Nella fase acquosa (es. nella soluzione del suolo) il Ni si riscontra in forma ionica libera (Ni^{2+}) e forma complessata (es. con ligandi organici e inorganici).

La tecnica più comune per identificare frazioni o forme operazionalmente definite dei metalli nei suoli è di usare estrazioni sequenziali con l'uso di reagenti chimici selettivi. Una quota di circa il 50% del Ni nei suoli può essere associato con la frazione residua (solubile in HF o in HClO_4) e circa il 20% nella frazione degli ossi di Fe-Mn, con gran parte della restante parte nella frazione dei carbonati, e solo una piccola frazione nelle frazioni scambiabile e organica (Hickey e Kittrick, 1984).

Sposito e Page (1984) hanno enfatizzato l'importanza dei bicarbonati (come NiHCO_3^+) e dei carbonati (come NiCO_3^0) nella speciazione del Nichel specialmente in suoli alcalini, calcarei.

Comunque la forma scambiabile del Ni può costituire una porzione significativa del Ni totale per certi suoli, come nel caso dei suoli su serpentino.

Sorption e complessazione del nichel nei suoli

Poiché il Ni (II) è stabile su un ampio range di pH e di condizioni redox, questa è la specie di Ni attesa nella maggior parte dei suoli. Il Nichel è noto complessarsi facilmente con una varietà di ligandi inorganici ed organici. Nichel-halides e sali di



ossiacidi sono generalmente solubili in acqua, mentre i carbonati di Ni sono leggermente insolubili. Nell'esaminare suoli, Bowman et al (1981) hanno trovato che la sorption del Nichel da 0,01N CaCl₂ era estensiva per tutti i campioni; > 99% del Ni aggiunto era in alcuni casi oggetto di sorption. A dispetto di questa quasi completa sorption, la sorption del Ni non era completamente irreversibile, poiché un pò di Ni era desorbito dall'agente chelante DTPA. Comunque, in presenza di alti livelli di ioni Ca²⁺ e piccole quantità dell'agente chelante EDTA nella soluzione equilibrante, la sorption del Ni da parte del suolo era minimizzata. In questo caso la competizione tra ioni Ca²⁺ e Ni²⁺ per i siti di adsorbimento prevaleva sopra la formazione di complessi Ni-Cl, mentre l' EDTA complessato con il Ni, mantenendolo in una forma solubile nella fase acquosa. In alcuni casi, la complessazione inorganica del Ni può essere significativa nell'influenzare la sua mobilità. L'accresciuta mobilità del Ni o la diminuita sorption del Ni in presenza degli ioni Cl⁻, chiaramente dovuto alla formazione del complesso Cl⁻, è stato osservato da Bowman e O'Connor, 1982 e da Doner, 1978. In modo simile SO₄²⁻ ed NO₃⁻ possono anche avere un effetto complessante sul Nichel.

Il Nichel è trattenuto in certi suoli primariamente da specifici meccanismi di adsorbimento a basse concentrazioni (≤10 ppm). L'isoterma si conforma all'equazione di Freundlich fino a circa le concentrazioni iniziali della soluzione di 10 ppm di Ni. In funzione delle capacità di sorption, l'equazione di Freundlich può descrivere l'adsorbimento del Ni a concentrazioni ben sopra i 10 ppm di Ni. Comunque la sorption del Ni da parte del suolo mostra un'isoterma complessa (es. multifasico) (Harter , 1983). L'adsorbimento dei metalli nei suoli (pH da 3,8 a 7,1) tende ad essere: Cd ≤ Ni ≤ Zn >> Cu (Tyler and Mc Bride, 1982). In generale differenze in sorption o mobilità dei metalli sono condizionate da differenze in proprietà fisico-chimiche del suolo. ***La sorption del Nichel nei suoli è largamente dipendente dal valore del pH.***

Il Nichel nelle piante

Essenzialità del Nichel nelle piante

Sebbene il Nichel sia tossico per gli organismi a livelli elevati, quantità in tracce di questo elemento sono richieste per diversi processi biologici. Per esempio il Nichel è un costituente in 4 enzimi: ureasi, reductasi M metil coenzima, idrogenasi, e idrogenasi monossido di carbonio (Hausinger, 1992). Altri ruoli biologici essenziali per il Ni nelle piante, animali e microrganismi sono noti. L'essenzialità del Nichel per le piante superiori è stata ormai acclarata (Brown et al., 1987a,b; Eskew et al. 1983). Sebbene poco sia noto circa le funzioni essenziali del Ni nelle piante, il suo ruolo come componente essenziale dell'enzima ureasi è ben stabilito. Carenze di Ni potrebbero dare origine a perdite di azoto, così come alla soppressione del metabolismo ammino acidico nelle piante.

La carenza di Nichel è stata mostrata produrre una varietà di effetti fisiologici nelle piante. Nella soia l'urea si accumula a livelli tossici nelle punte delle foglioline di piante Ni-carenti come risultato di livelli depressi dell'attività dell'ureasi (Eskew et al. 1983). In modo simile, quando cresciuto sotto condizione di bassi apporti di Nichel, le piante di pomodoro svilupparono clorosi, nelle foglie più giovani portando a necrosi i loro tessuti meristemati. Alcuni degli effetti più evidenti della carenza di Nichel sono stati osservati nei cereali (frumento, avena e orzo) con conseguenti riduzioni di crescita,



prematura senescenza, diminuiti livelli di Fe nei tessuti e inibizione dello sviluppo delle granelle (Brown et al. 1987).

Uptake e traslocazione del Nichel nelle piante

Poiché il Nichel è ubiquitario nell'ambiente, è un normale costituente dei tessuti vegetali. Il contenuto di Ni di colture cresciute in campo e della vegetazione naturale varia da 0,05 a 5,0 ppm nella sostanza secca (Vanselow, 1965). Valori medi di circa 0,20 a 4,5 ppm sono stati riscontrati in quasi 2000 campioni di colture di campo a vegetazione naturale cresciuti in USA (Connor et al. 1975). In piante normali, Kabata-Pendias and Pendias 1992. riportano i seguenti ranges di valori :

prato (0,10 – 1,7 ppm su SS)
trifoglio (1,2 – 2,7 ppm su SS)
ortaggi (0,20 – 3,7 ppm su SS)
cereali (valor medio = 0,50 ppm su SS)

Generalmente il livello di Ni nella maggior parte delle specie vegetali che può produrre fitotossicità varia da 10 a 100 ppm su SS.

Il Nichel è di solito assorbito nella forma ionica Ni^{2+} dal suolo o dal mezzo di coltura. Il Nichel è chiaramente più facilmente assorbito dalle piante quando fornito in forma ionica rispetto alla forma chelata (Mishra e Kar, 1974). Una possibile spiegazione è che la carica sulla molecola chelata ne inibisce l'assorbimento da parte delle radici (es. una molecola con nessuna carica o con una leggera carica negativa può essere assorbita, mentre una molecola complessata con forte carica negativa non può essere assorbita). Alti contenuti di Ni nel suolo, particolarmente quando anche la forma scambiabile è elevata, facilitano l'assorbimento di questo elemento da parte delle piante quando anche altre condizioni sono favorevoli.

Recentemente alcuni autori (Yusuf et al 2011) hanno fatto un'interessante rassegna circa l'uptake, l'essenzialità e la tossicità del Nichel per le piante elaborando un grafico sintetico che riassume le principali funzioni metaboliche del Ni nelle piante (vedi Figura 7)

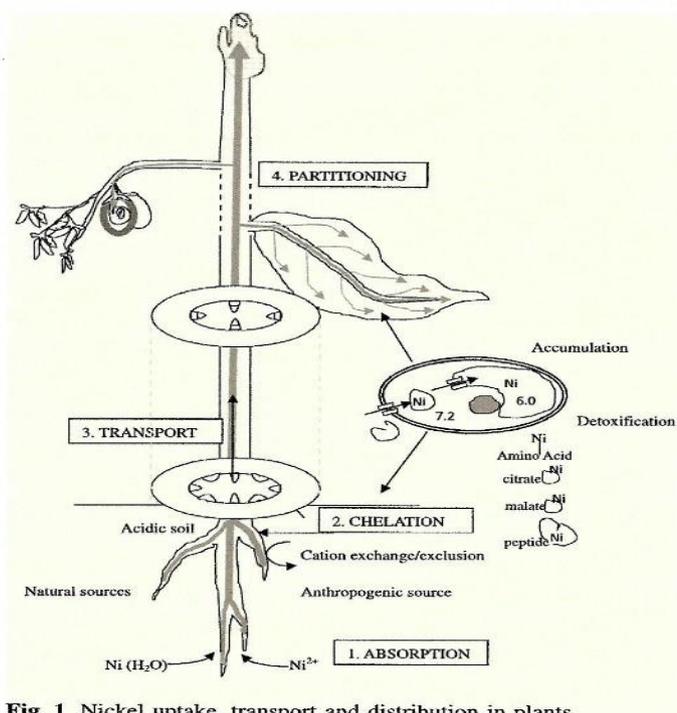


Fig. 1 Nickel uptake, transport and distribution in plants

Figura 7. Nichel uptake, trasporto e distribuzione nelle piante.

Il controllo metabolico dell'uptake del Nichel da parte delle piante è molto probabile (Ashmann and Zasoski, 1987; Cataldo et al., 1978a). A seguito del suo assorbimento da parte delle radici, il Nichel è trasportato all'interno dello xilema come complessi organici ed è altamente mobile nelle piante con le foglie che rappresentano il maggior magazzino nello stelo durante il periodo di crescita vegetativa (Cataldo et al. 1978b). Alla senescenza, più del 70% del Nichel presente nello stelo è rimobilizzato verso il seme. Questo comportamento del Ni è condiviso da un numero di micronutrienti come il Fe, Cu, Mn e Zn. Il Ni che si accumula nei semi è principalmente associato con le cotiledoni. A causa della abbondanza del Ni e del Cr in alcuni suoli, specialmente suoli derivati da serpentino, il loro uptake merita un'attenzione speciale. Il fatto che il Nichel sia più mobile del Cromo nei suoli indica la verosimiglianza per un più grande uptake e traslocazione del Ni nelle piante. Infatti il Nichel viene traslocato molto più rapidamente del Cr dalle radici ad altre parti dove viene accumulato (Ishihara et al. 1968). Il Cromo si accumula nelle radici fini e la sua traslocazione è molto più lenta di quella del Nichel. Si può generalizzare che poiché il Ni si riscontra nelle piante come specie solubile chimicamente stabile, può accumularsi velocemente. Il comportamento del Ni^{2+} nelle piante può essere regolato dagli stessi meccanismi che operano per gli ioni nutrienti come Cu^{2+} e Zn^{2+} , poiché il Ni^{2+} è un competitore per i siti di trasporto radicale per gli altri nutrienti.

Un'interessante paper concernente la biodisponibilità metalli pesanti (tra cui il Nichel) per *Triticum Aestivum L.* è stata pubblicata di recente (2019) da alcuni ricercatori iraniani in collaborazione con un ricercatore greco. Scopo del lavoro era quello di : 1) caratterizzare il livello e la concentrazione di metalli pesanti scelti nei suoli e varie parti della pianta di frumento oggetto di irrigazione con acque reflue trattate; 2) determinare il trasferimento e l'accumulo caratteristici dei metalli pesanti nel sistema



suolo/pianta dopo irrigazione con acque reflue trattate e 3) investigare il rischio di non cancerogenicità del consumo di granella di frumento affetto da trattamento con acque reflue trattate.

Science of the Total Environment 656 (2019) 261–269



Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv



Heavy metal bioavailability and accumulation in winter wheat (*Triticum aestivum* L.) irrigated with treated wastewater in calcareous soils

Salar Rezapour^{a,*}, Behnaz Atashpaz^a, Sina Siavash Moghaddam^b, Christos A. Damalas^{c,*}

^a Soil Science Department, Urmia University, Urmia, Iran

^b Department of Agronomy, Faculty of Agriculture, Urmia University, Urmia, Iran

^c Department of Agricultural Development, Democritus University of Thrace, Orestiada, Greece



I risultati (Figura 8) mostrano la seguente sequenza nei fattori di arricchimento (EF) per il suolo da metalli:

$$\text{Cd} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb}$$

suggerendo che i suoli studiati potevano essere classificati come ad arricchimento minimo (EF = 1-2) fino a moderato (EF = 2-5). Il Nichel è stato osservato avere arricchimento minimo in alcuni siti e moderato in altri. Se si esamina il fattore di traslocazione suolo/pianta (Figura 9) si vede che il Nichel mostra un valor medio di 0,4 (bassa traslocazione). Gli Autori hanno stimato il rischio potenziale che veniva dal consumo di granella di frumento cresciuto su suoli trattati con acque reflue trattate; la Tabella 9 riassume i risultati che, a parte il Cd, sono incoraggianti per tutti gli altri metalli, Nichel compreso, con le seguente sequenza di HQ sia per adulti che per bambini: Cd > Pb > Cu > Ni > Zn. Tali osservazioni confermavano studi precedenti (Tepanosyan et al. 2017; Zhang et al, 2018) con no-cancer risk per il consumo di granelle cresciute su suoli irrigati con questo tipo di acque reflue.

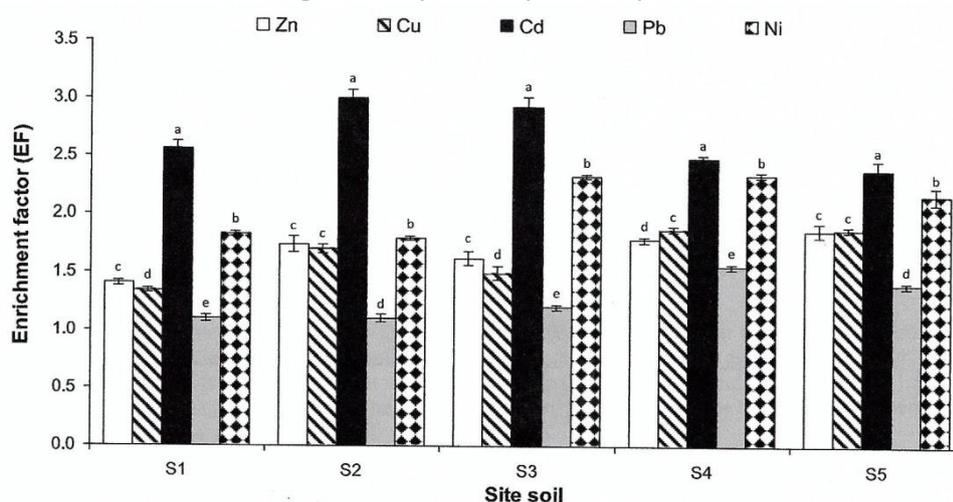


Figura 8. Fattore di arricchimento del suolo (EF) per Zn, Cu, Cd, Pb e Ni estratti in DTPA in ciascun sito della prova.

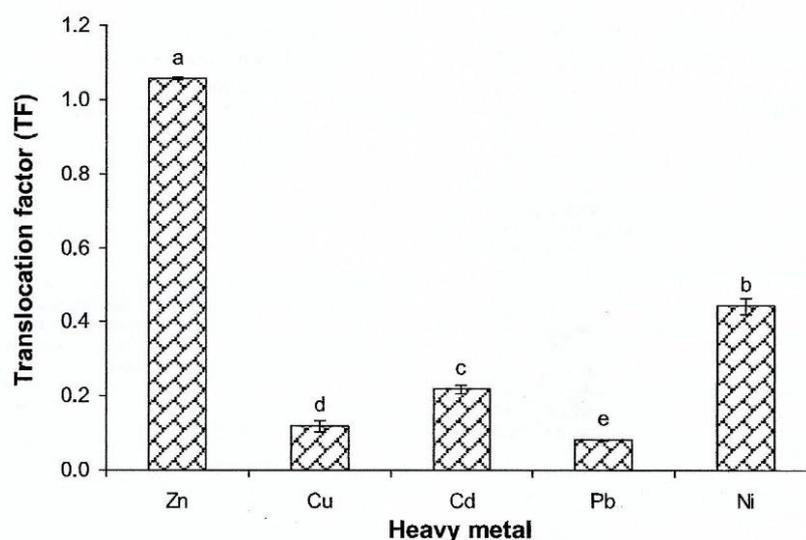


Figura 9. Fattore di traslocazione (TF) per Zn, Cu, Cd, Pb e Ni estratti in DTPA nella pianta di frumento.

Table 5

Daily intake of metals (DIM) and hazard quotients (HQ) for wheat grains grown in treated wastewater-irrigated soils.

Heavy metal	DIM ($\text{mg kg}^{-1} \text{ day}^{-1}$)		HQ	
	Children	Adults	Children	Adults
Zn	0.040	0.018	0.132	0.060
Cu	0.015	0.007	0.375	0.168
Cd	0.004	0.002	3.800	1.740
Pb	0.003	0.001	0.651	0.294
Ni	0.007	0.003	0.323	0.146

Tabella 9. Assunzione giornaliera di metalli (DIM) e quozienti di rischio (HQ) per granelle di frumento cresciute in suoli trattati con acque reflue trattate.

Un altro interessante lavoro è stato prodotto da studiosi della Repubblica Ceca (Kacáľková et al 2014). Scopo era quello di investigare l'accumulo di alcuni metalli pesanti (Cr, Ni, Pb, e Cd) in alcune colture quali mais, girasole, salice e pioppo in una prova condotta in un sito contaminato da metalli e trovare una relazione tra i contaminanti nel suolo e nelle piante. I risultati mostrarono per Cr, Ni e Pb una stessa tendenza a concentrare l'elemento nella radice, più spiccato in mais e girasole che nelle piante arboree. Questo risultato era in accordo con quanto già trovato da Angelova et al et al (2004).

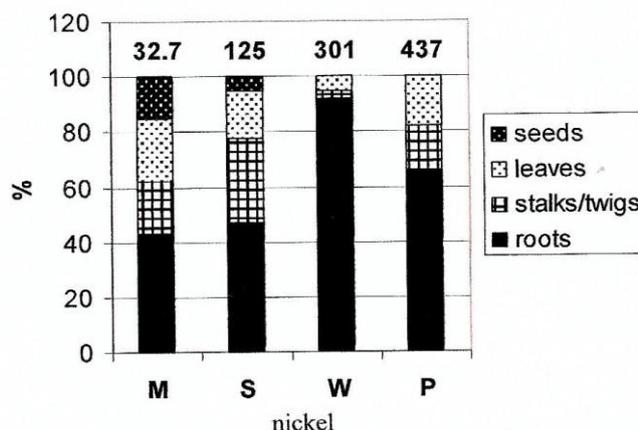


Figura 10. Rimozione percentuale degli elementi a rischio da parte delle colture ($\mu\text{g}/\text{pianta}$); M= mais.

La figura 10 mostra gli esiti per il Nichel rimosso dalle 4 colture; il mais (M) mostra i valori più bassi di assorbimento (43% di accumulo) e i comparti dove è più accumulato il Nichel sono le foglie, rispetto allo stelo e ai semi (23% di Ni). Ricordando che la più importante variabile che governa la biodisponibilità dei metalli nel suolo è il pH (a pH alcalini cala la disponibilità e la mobilità dei metalli), il mais non si è dimostrata una specie idonea per la fitoremediation e molto meglio si sono comportate le specie arboree, come il salice.

Interazioni del Nichel con altri elementi nelle piante

Nella nutrizione vegetale, gli elementi possono interagire in modo sinergico o come antagonisti. I suoli su serpentino di solito hanno elevati livelli di Fe, Co, Cr, Ni e Mg. I loro alti contenuti in Mg possono inibire l'assorbimento del Ca da parte delle piante. Perciò le piante che crescono su suoli serpentinitici possono essere considerate come altamente adattate a basse concentrazioni di Ca disponibile. Poiché il comportamento del Nichel all'uptake da parte delle piante è caratteristico di ioni nutritivi, il Ni può interagire con altri ioni nutrienti. A questo fine è stata misurata, la quantità di Ni^{2+} assorbita per uptake da piante di soia in presenza o assenza di Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} (Cataldo et al. 1978a). Degli ioni investigati Mg^{2+} e Mn^{2+} non inibivano l'assorbimento di Ni^{2+} , mentre Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} e Zn^{2+} lo inibivano. In presenza degli ultimi 4 elementi l'uptake di Ni^{2+} era ridotto del 25 – 42% delle quantità trovate per i trattamenti di controllo. In aggiunta fu trovato che Cu^{2+} è un inibitore competitivo dell'uptake del Ni^{2+} , ed il Cu^{2+} appare essere un competitore del Ni^{2+} , meglio dello Zn^{2+} . Diverse colture cresciute su suolo a serpentino non esibivano nessun sintomo di tossicità da Nichel quando il rapporto Cu/Ni era ≥ 1 o quando il rapporto Fe/Ni era ≥ 5 (Mizuno, 1968). Colture come il fagiolo, la soia, il cavolo e l'erba medica che contenevano bassi rapporti Fe/Ni e Cu/Ni erano estremamente suscettibili alla tossicità da Nichel, mentre colture come patate e mais, che contenevano alti rapporti non ne erano interessate. La severità dei sintomi della tossicità da Nichel nelle piante di mora cresciute su suoli a serpentino può essere alleviata sia con un trattamento di copertura del suolo o con spray fogliare con uso di composti di Fe e Zn (Iizuka, 1975). Le interazioni tra il Cu, Ni e Zn in giovani piante d'orzo furono insignificanti e perciò può



essere ignorato quando si tratta con accumuli sub-tossici (Beckett e Davis, 1978). Comunque ad alte concentrazioni, le interazioni divenivano più grandi e più complesse. A causa del ruolo del Fe nel vincere parte della fitotossicità causata da alcuni metalli, la clorosi indotta da metalli in tracce è considerata come una forma di carenza di Ferro. Infatti è comune osservare che eccessive concentrazioni di metalli applicate ai suoli producono clorosi per carenza di Ferro concomitante con sintomi secondari specifici al metallo in questione, con il Nichel essendo più pronunciato di altri metalli. Il Ni così come il Cu può causare una vera carenza di Ferro inibendo la sua traslocazione dalle radici allo stelo (Foy et al, 1978).

Accresciuti livelli di Fe nella soluzione colturale producevano una riduzione nei sintomi di tossicità del Nichel (Crooke et al., 1954). In più fu notata una correlazione di sintomi necrotici con il contenuto di Nichel e con il rapporto Ni/Fe nella pianta (vedi fig.11). Il Nichel aveva consistentemente ridotto i contenuti di Ferro delle radici e degli steli di piante di avena e di pomodoro (Crooke 1955). In contrasto, un eccesso di Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , e Zn^{2+} riduceva la traslocazione del Ferro allo stelo di orzo, mentre un eccesso di Ni^{2+} , che era il più tossico, non la riduceva (Agarwala et al. 1977).

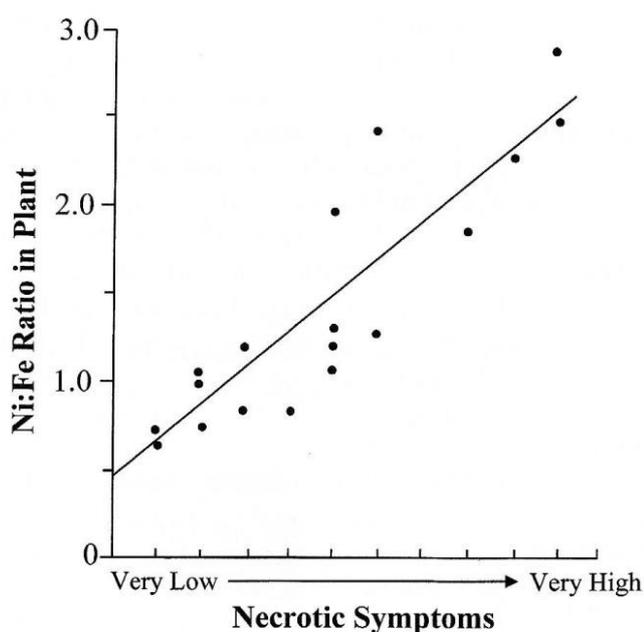


Figura 11. Relazioni tra rapporto Ni/Fe nelle piante e grado di sintomi necrotici (fonte: Crooke, 1955).

Effetti ecologici e sulla salute del Nichel

Fitotossicità del Nichel

In generale quando le concentrazioni di Nichel nei tessuti vegetali delle piante superano i 50 ppm su SS, le piante possono soffrire da eccessi di Ni e manifestano sintomi di tossicità. Eccezioni sono le specie endemiche sui suoli a serpentino o i cosiddetti accumulatori e iperaccumulatori di Nichel, che possono contenere diverse migliaia di ppm di Nichel (vedere figura 5).

Un ampio range di livelli di Ni nei mezzi di crescita e nei tessuti vegetali è stato riportato essere tossico per le piante. Nella soluzione nutritiva, il Ni può essere tossico



per le piante a livelli bassi come < 1 ppm fino ad alti livelli come 300 ppm, a seconda della specie della pianta (Mishra e Kar, 1974). Per un ampio range di colture agronomiche e ortaggi, le seguenti concentrazioni (ppm su SS) nei suoli (a seguito di estrazione con 0,5M HOAc) e tessuti delle piante sono stati riportati come livelli normali e tossici:

nei suoli:	normale (1 – 5 ppm)	tossico (15- 25 ppm)
nelle piante:	normale (15 – 25 ppm)	fitotossico (> 50 ppm)

fonte: Macnicol e Beckett 1985

Per le piante, livelli ≥ 10 ppm di Ni nella soluzione nutriente riducono sostanzialmente la crescita del pino bianco e delle pianticelle di abete bianco (Lozano e Morrison, 1982). Nel suolo, i livelli di Nichel possono essere molto più elevati prima che compaia la fitotossicità. Per esempio in un suolo calcareo non sono stati notati diminuzioni della resa e sintomi clorotici nel loglio fino al raggiungimento di 90 ppm di Ni (Khalid e Tinsley, 1980).

Nelle piante sono stati trovati i seguenti livelli tossici (ppm su SS) nelle foglie:

riso 20 – 50 ppm
loglio 154 ppm
orzo 26 ppm
specie da legno 100 – 1250 ppm
agrumi 55 – 140 ppm

Questi risultati indicano che le piante sono differenti nella loro sensibilità al Nichel. I sintomi di fitotossicità prodotti dal Ni sono simili a quelli prodotti da altri metalli pesanti e consistono di clorosi causata da carenza di Fe indotta dal Nichel, e specifici effetti del metallo stesso. Un tipico sintomo di fitotossicità prodotto dal Nichel è la clorosi o l'ingiallimento delle foglie seguito dalla necrosi. Altri sintomi includono stentata crescita delle radici e degli steli, deformazione di parti delle piante, inusuali chiazze e, in casi severi, la morte della pianta intera. Con il sorgo, i sintomi di eccessivo Nichel sono simili a quelli per eccessivo Co, che a sua volta assomiglia alle carenze di Fe, eccetto che le gialle striature dei sintomi indotti dal Co non si estendono così velocemente alle punte delle foglie come nelle carenze da Ferro (Clark et al., 1981). Le radici erano troncate, corte, sottili, colorate di scuro e fragili. Nel riso la clorosi appare nelle nuove foglie, e il numero di foglie e i polloni sono diminuiti (Chino, 1981). La crescita radicale è severamente depressa. Nella patata e nel pomodoro i sintomi da tossicità di Ni assomigliano a quelli di carenza di Mn. Eccessivo Nichel può causare disturbi mitotici nelle punte delle radici di alcune piante.

Diversi reports hanno confrontato la fitotossicità degli altri metalli con quella del Nichel. Nell'orzo, l'efficacia dei metalli nell'indurre sintomi visibili di tossicità era nell'ordine: Ni>Co>Cu>Mn>Zn (Agarwala et al. 1977). Nel riso l'ordine era: Cu>Ni>Co>Zn>Mn e Hg>Cd>Zn (Chino, 1981); nelle avene l'ordine era: Ni>Cu>Co>Cr>Zn>Mo>Mn (Traynor and Knezek, 1974). In mais e girasole, gli effetti tossici dei metalli sulla fotosintesi e la crescita erano nell'ordine: Tl>Cd>Ni>Pb (Carlson et al. 1975).



Effetti del Nichel sulla salute umana

Non è stato registrato alcun incidente tossicologico dovuto a Nichel ed ai sali di Nichel (Sunderman, 1992). Infatti i Sali di Nichel hanno un qualche valore medicinale per il trattamento di epilessia, chorea (ballo di S.Vito), emicrania e nevralgie. Il Ni è stato anche usato come sedativo e tonico di peculiare ed elettivo potere nel controllo degli effetti dannosi di difetti sessuali sul sistema nervoso. Comunque, dalla Seconda Guerra Mondiale l'uso del Nichel per scopi medicinali è stato completamente abbandonato ed è stato ampiamente riconosciuto che in aggiunta al Nichel – carbonile $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, l'esposizione al nichel e ad altri suoi composti possa avversamente condizionare la salute umana (Vedi tabella 10).

TABLE 17.5. Types of nickel poisoning in humans.

Inhalation $[\text{Ni}(\text{CO})_4, \text{Ni}, \text{Ni}_3\text{S}_2, \text{NiO}, \text{Ni}_2\text{O}_3]$
Acute: Pneumonitis with adrenal cortical insufficiency; hyaline membrane formation; pulmonary edema and hemorrhage; hepatic degeneration; brain and renal congestion
Chronic: Cancer of respiratory tract; pulmonary eosinophilia (Loeffler's syndrome); asthma
Oral
Food and beverages; drugs
Skin contact
Primary irritant dermatitis; allergic dermatitis (nickel itch); eczema
Parenteral (Prosthetic Implantations)
Allergenic reactions; osteomyelitis; osteonecrosis; malignant tumors

Tabella 10. Tipi di avvelenamenti da Nichel in esseri umani. Fonte: Sunderman (1992).

La risposta fisiologica negli esseri umani al Nichel dipende dai seguenti fattori: caratteristiche fisico-chimiche del composto contenente Ni, la concentrazione, la lunghezza ed il tipo di esposizione e la sensibilità e lo star bene dell'individuo esposto. In aggiunta, la via d'esposizione, mostrata in Tabella 9 ed il tessuto bersaglio sono importanti.

Gli individui possono essere esposti al Nichel nel posto di lavoro o attraverso il contatto con articoli quotidiani come gioielli contenenti Ni, utensili da cucina, cucine in acciaio inox, e fermagli per i vestiti. Dermatiti da contatto, consistenti di prurito alle dita, ai polsi e agli avambracci, è il più comune effetto agli esseri umani da cronica (a lungo termine) esposizione al Nichel. Effetti respiratori come l'asma ed un accresciuto rischio di infezioni respiratorie, sono anche state segnalate in umani per esposizione da inalazione di Nichel.

L'esposizione occupazionale al Nichel e ai suoi composti si riscontra sia nelle industrie che producono Nichel sia in quelle che lo usano.

L'inalazione e l'ingestione sono le vie maggiori di Assorbimento di Nichel nel corpo umano (Nieboer et al., 1992). Sebbene l'assorbimento attraverso la pelle non appare essere come le maggior sorgente di Ni negli umani, è di grande importanza nelle dermatiti da Nichel. **Nei luoghi di lavoro la più importante via di assunzione del Nichel è l'assorbimento respiratorio.** Attuali esposizioni industriali sono generalmente ben sotto le linee guida ACGIH di 1 mg m^{-3} per composti limitatamente solubili in acqua (es. nichel metallico, ossidi e solfuri di Nichel) e $0,010 \text{ mg m}^{-3}$ per Sali solubili in acqua.



Studi sull'uomo e sugli animali hanno riportato un accresciuto rischio di cancro al polmone e nasale da esposizioni a polveri di raffinerie di Nichel e a Subsolfo di Ni. L' EPA (Environmental Protection Agency- USA) ha classificato le polveri delle raffinerie di Nichel ed i Nichel subsolfuri come cancerogeni per l'uomo; la US EPA ha calcolato il rischio da inalazione unitaria di $2,4 \times 10^{-4} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ per le polveri delle raffinerie di Nichel e $4,8 \times 10^{-4} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ per il subsolfuro di Nichel (U.S. EPA 1993; ATSDR, 1993). Il Ni carbonile è stato riportato produrre tumori al polmone in studi animali; perciò l'US EPA ha classificato il Ni carbonile come un probabile cancerogeno per gli umani. Il Ni carbonile è la forma più acutamente tossica di Nichel negli umani, con i polmoni ed i reni come organi target. Sintomi come il mal di testa, vomito, dolori al petto, tosse secca, e disturbi visivi sono stati riportati da acuta esposizione all'inalazione in esseri umani.

La US EPA non ha stabilito una concentrazione di riferimento (RfC) per nessuna forma di Nichel, ma ha stabilito una dose di riferimento (RfD) per il nichel (Sali solubili) a 20 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{giorno}$. Lo US EPA stima che il consumo di questa dose o anche meno, su un periodo di tutta l'esistenza, è probabile che non determini eventi di effetti cronici e cancerogeni (U.S. EPA, 1993).

Esposizione attraverso la dieta al Nichel

E' stato dimostrato che il Nichel sia elemento essenziale in alcune specie animali; perciò è stato suggerito che il Nichel possa essere essenziale anche per la nutrizione umana. E' stata stimata una richiesta giornaliera di 50 μg di Nichel (U.S. EPA, 1985).

Le concentrazioni totali di Ni in acque potabili sono generalmente basse ($< 0,05 \text{ mg L}^{-1}$). Il più alto livello riportato per rifornimento di acqua potabile fu di 0,49 mg L^{-1} . Clemente et al (1980) riportarono che il contenuto di Nichel della maggior parte delle acque minerali e di sorgente profonda in Italia era sotto i 10 ppb. Pochi campioni avevano circa 100 ppb.

Il Nichel appare anche nei food in basse concentrazioni. La dieta è la maggior sorgente di esposizione al Nichel nella popolazione in generale, con le acque potabili che danno solo un minimo contributo. La tipica dieta occidentale fornisce da 100 a 990 μg di Nichel/giorno (media da 160 a 500 $\mu\text{g} /\text{giorno}$) per una persona di massa media di 70 kg. Le primarie sorgenti di Nichel nelle diete sono la carne, il pesce e il pollame, seguito da grano e cereali.

Fattori che condizionano la mobilità e la biodisponibilità del Nichel

Concentrazioni biodisponibili e della soluzione del suolo dei metalli dipendono da un numero di fattori che includono i livelli totali dei metalli nel suolo, il pH del suolo, e la capacità di scambio cationico del suolo, che riflette la sostanza organica, il contenuto di ossidi idrati, e la tessitura e la mineralogia di un suolo.

Il pH

La solubilità e la biodisponibilità della maggior parte dei metalli pesanti sono conosciute essere inversamente legate al pH.



Gli effetti del pH sulla chimica del Nichel sono stati già dimostrati nella sorption dei suoli, applicazione di fanghi di depurazione, la bonifica dei suoli su serpentino e gli studi sull'uptake da parte delle piante. Negli studi di sorption la quantità di Ni ritenuta era dipendente dal pH del suolo, con la ritenzione che cresceva con l'aumentare del pH. Per esempio il Nichel estratto con 0.01N HCl mediava su 70 – 80% della quantità trattenuta dai suoli con pH compreso tra < 5,0 e circa 8,0 (Harter, 1983). Comunque l'estraibilità decresceva a < 75% del Ni ritenuto a pH 7,0 o superiore. Inoltre il pH influenza la precipitazione del Nichel con altri composti come i fosfati. Pratt et al (1964b) riportarono che la formazione di complessi Ni-P poteva capitare a valori di pH $\geq 7,0$, riducendo così la tossicità del Nichel per i suoli.

La calcitazione di suoli su serpentino ha anche degli effetti drammatici sull'uptake del Nichel da parte delle piante. L'elevare il pH di questi suoli può ridurre la quantità di Ni scambiabile e perciò la tossicità per le piante. In Figura 11 si vede il drastico effetto di pH aumentati su tali suoli sull'uptake di Ni da parte di patata, erba medica e avena.

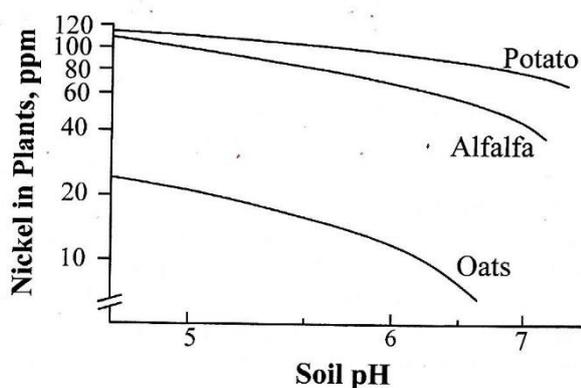


Figura 11. Relazioni tra pH di suolo a serpentini e contenuto di nichel (ppm) in colture scelte. (Modificato da Mizuno, 1968).

Altri hanno anche dimostrato l'effetto del pH sull'uptake di Nichel da parte delle piante. Bingham et al (1976) hanno indicato che la critica concentrazione nel suolo di Nichel era molto più bassa per i suoli acidi che per i suoli calcarei; per esempio, per il frumento, il livello di Nichel nel suolo che produceva un 50% di decremento della resa era di 195 ppm in un suolo acido, confrontato con 510 ppm in un suolo calcareo. Con la lattuga romana i valori erano di 110 e 440 ppm rispettivamente per suolo acido e calcareo. Circa il 20% in più di Nichel era rimosso dall'erba medica dalle parcelle aventi valori di pH < 6,8 che da parcelle aventi più elevati valori di pH (Painter et al. 1953). ***In linea generale una calcitazione del suolo è il mezzo più efficace per mitigare l'uptake di Nichel da parte delle piante.***

La sostanza organica

In funzione della sua natura, la sostanza organica può immobilizzare o mobilizzare i metalli. La sostanza organica solida (es. particolato, chips di sostanza organica) lega il Ni rendendolo meno disponibile alle piante. E' una pratica comune quella di bonificare i suoli su serpentino calcitando o aggiungendo sostanza organica o entrambe le pratiche. Ciò si fa perché la sostanza organica può aggiungersi alla capacità di sorption dei suoli per i metalli. Per esempio nel confrontare l'aggiunta di metalli pesanti al suolo come sali inorganici con l'aggiunta di fango spiked con i metalli Cunningham et al. (1975)



trovarono che Cu, Cr e Zn erano meno biodisponibili alle piante di quando applicati nell'ultima forma.

In contrasto i metalli possono essere complessati dalla sostanza organica dissolta (DOM) e perciò resi più mobili. La capacità di chelazione del Nichel da parte della sostanza organica è circa del 2,2% su peso. Per esempio un suolo con l' 1,0% di sostanza organica potrebbe complessare almeno $220 \mu\text{g Ni g}^{-1}$ (Pratt et al, 1964a). I metalli possono essere mobilizzati in associazione con la sostanza organica umificata colloidale e come complessi solubili nella soluzione del suolo (Bloomfield et al. 1976). Anche durante la decomposizione della sostanza organica, sono prodotti un numero di acidi organici da parte dell'attività microbica. Questi acidi possono agire come agenti chelanti e formare complessi con il Nichel. Gli acidi organici più efficaci nel complessare il Nichel sono gli acidi dicarbossilici e tricarbossilici. Perciò il movimento dei metalli verso gli orizzonti più bassi o gli strati più profondi è facilitato dai composti organici aventi capacità complessante.



La carta del Nichel nei suoli del Piemonte

L' ARPA Piemonte ha prodotto una carta tematica del tenore di Nichel nei suoli superficiali del Piemonte basata su numerose campagne di monitoraggio.

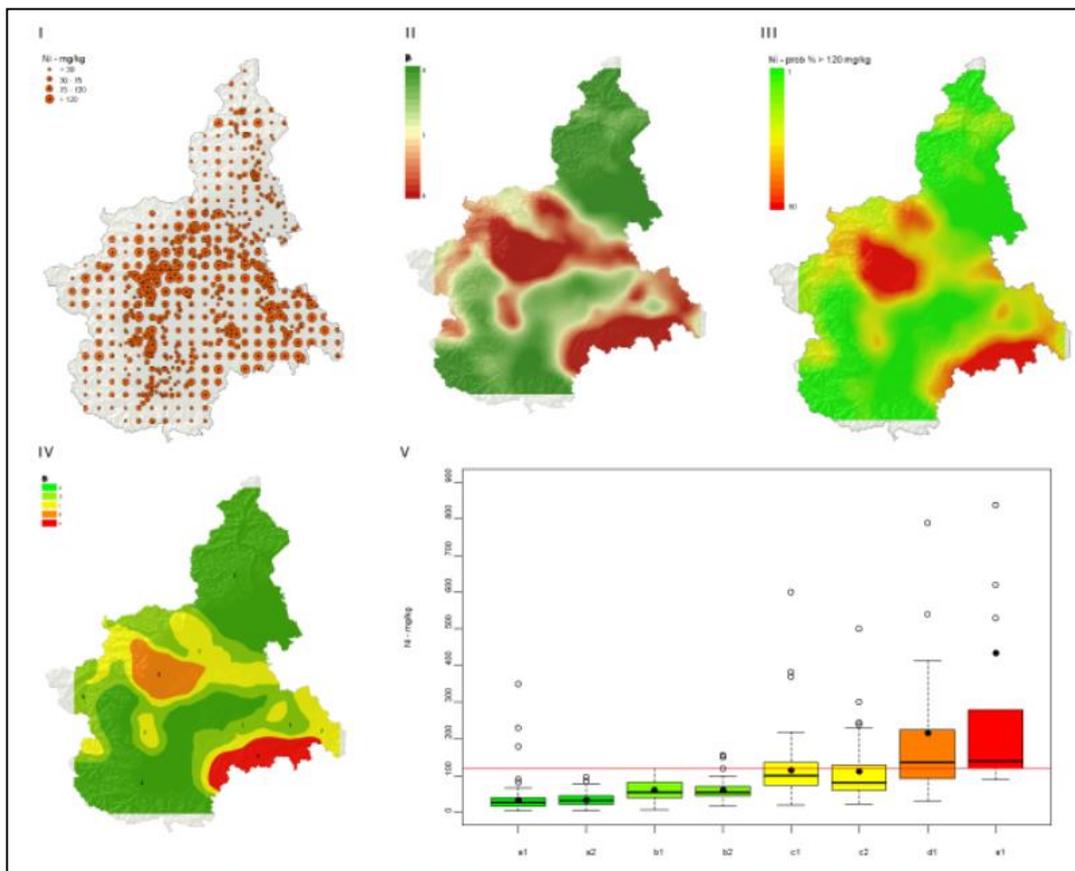


Figura 12 - Spazializzazione della concentrazione di Nichel (Ni) nei suoli del territorio piemontese ed individuazione di aree omogenee di concentrazione. I – Stazioni di monitoraggio per classi di concentrazione in mg/kg. II – Stima della concentrazione in mg/kg. III - Stima delle probabilità (%) di superamento dei limiti di legge IV – Aree omogenee di concentrazione (a, b, c) ed aree critiche (d, e) con probabilità elevate di superamento dei limiti di legge.

Fonte: Arpa Piemonte - Rete di monitoraggio ambientale dei suoli (Dati aggiornati – Aprile 2014).



IL CROMO

Proprietà generali

Il Cromo, un membro del Gruppo VI-B della tavola periodica ha numero atomico 24, peso atomico di 52, gravità specifica di 7,2 a 20°C, punto di fusione di 1857°C, e 4 isotopi stabili con le seguenti percentuali di abbondanza: ^{50}Cr (4,31%); ^{52}Cr (83,76%); ^{53}Cr (9,55%); e ^{54}Cr (2,38%). Ha cinque isotopi radioattivi ma solo il ^{51}Cr con un'emivita di 27,8 giorni è comunemente usato in studi con uso di traccianti. Si dissolve velocemente in acidi minerali nonossidanti ma non in acqua regia fredda o in HNO_3 . Perciò è resistente all'attacco da parte di acidi ossidanti ed un range di altri prodotti chimici, da cui il suo uso in leghe resistenti alla corrosione.

Il cromo può essere presente in ognuno degli stati d'ossidazione da -II a VI, ma non è trovato comunemente in stati d'ossidazione diversi da 0, III e VI, con il III come lo stato più stabile. All'interno del range di pH e potenziali redox trovati nei suoli può esistere in 4 forme – 2 forme trivalenti, il catione Cr^{3+} e l'anione CrO_2^- , e due forme anioniche esavalenti, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e CrO_4^{2-} . La forma trivalente ha una grande tendenza per la coordinazione con i ligandi contenenti ossigeno e azoto. I composti del Cromo con stati d'ossidazione sotto III sono riducenti e quelli con stati d'ossidazione $>$ III sono ossidanti.

La Chimica del cromo di rilevanza per la Biologia, Ecologia e Salute è quella del Cr(III) e del Cr(VI) presenti in vari mezzi ambientali. Delle due forme trovate in natura, la forma trivalente è relativamente benigna mentre la forma esavalente è relativamente tossica. Perciò gli stati di ossidazione III e VI sono importanti in Biologia e per la salute ambientale.

Il Cromo in natura

Il Cromo è onnipresente nell'ambiente, trovandosi in concentrazioni variabili in aria, suoli, acque e tutte le sostanze biologiche (vedi Tabella 11). Il cromo è abbondante (21° elemento) nella crosta terrestre più di Co, Cu, Zn, Mo, Pb Ni e Cd. Le concentrazioni osservate sono di circa 100 ppm nelle rocce; è il 4° elemento tra i metalli biologicamente importanti. I livelli del Cromo nel suolo sono stati riportati variare da tracce a più del 5,23% (NAS, 1974). I suoli derivati da rocce serpentinitiche di solito contengono elevate quantità di Cromo. Nelle rocce il Cromo è spesso presente come cromite (FeOCr_2O_3).



TABLE 9.1. Commonly observed chromium concentrations (ppm) in various environmental media.

Material	Average concentration	Range
Continental crust	125	80-200
Ultramafic igneous ^a	1800	1000-3400
Basaltic igneous ^b	200	40-600
Granitic igneous	20	2-90
Limestone ^a	10	<1-120
Sandstone ^b	35	—
Shales and clays ^a	120	30-590
Black shales ^b	100	26-1000
Petroleum ^c	0.3	—
Coal ^c	20	10-1000
Coal ash ^d		
Fly ash	247	37-651
Bottom ash	585	<40-4710
FGD sludge	73	<40-168
Oil ash ^d	2411	364-4390
Phosphate fertilizers ^a	—	30-3000
Soils ^e (normal)	40	10-150
Herbaceous vegetables ^b	—	<0.05-14
Ferns ^c	1.9	—
Fungi ^c	2.6	—
Lichens ^c	—	0.6-7.3
Freshwater ($\mu\text{g L}^{-1}$) ^e	1	0.1-6
Seawater ($\mu\text{g L}^{-1}$) ^e	0.3	0.2-50

Sources:

^aNRCC (1976).

^bCannon (1978).

^cNAS (1974).

^dAinsworth and Rai (1987).

^eBowen (1979).

Tabella 11. Concentrazioni comunemente osservate (ppm) di Cromo in natura.

APPENDIX TABLE A.24. Median (M) or average (A) contents (mg kg^{-1} DW) and ranges in contents reported for elements in soils and other surficial materials.

Element	Bowen (1979) ^a		Shacklette and Boerngen (1984) ^b		Alloway (1995)	Rose et al. (1979) ^c		Kabata-Pendias and Pendias (1992)
	Median	Range	Average	Range		Average or median		
Ag	0.05	0.01-8	—	—	0.01-8	—	—	—
As	6	0.1-40	7.2	<0.1-97	0.1-50	7.5	(M)	0.07-197
B	20	2-270	33	<20-300	—	29	(M)	—
Ba	500	100-3000	580	10-5000	—	300	(M)	—
Be	0.3	0.01-40	0.92	<1-15	—	0.5-4	—	—
Bi	0.2	0.1-13	—	—	—	—	—	—
Cd	0.35	0.01-2	—	—	0.01-2.4	—	—	0.01-2.53
Co	8	0.05-65	9.1	<3-70	1-40	10	(M)	0.1-122
Cr	70	5-1500	54	1-2000	5-1500	6.3	(M)	1-1100
Cs	4	0.3-20	—	—	—	—	—	—
Cu	30	2-250	25	<1-700	2-250	15	(M)	1-323
F	200	20-700	430	<10-3700	—	300	(M)	—
Hg	0.05	0.01-0.5	0.09	<0.01-4.6	0.01-0.3	0.056	(M)	0.0014-5.8
Mn	1000	20-10,000	550	<2-7000	20-10,000	320	(M)	7-8423
Mo	1.2	0.1-40	0.97	<3-15	0.2-5	2.5	(A)	0.2-17
Ni	50	2-750	19	<5-700	2-1000	17	(M)	0.2-450
Pb	35	2-300	19	<10-700	2-300	17	(M)	1.5-286
Sb	1	0.2-10	0.66	<1-8.8	0.05-260	2	(A)	0.05-4
Se	0.4	0.01-12	0.39	<0.1-4.3	0.01-2	0.3	(M)	0.005-4
Sn	4	1-200	1.3	<0.1-10	1-200	10	(A)	—
Sr	250	4-2000	240	<5-3000	—	67	(M)	—
Ti	5000	150-25,000	2900	70-20,000	—	—	—	—
Tl	0.2	0.1-0.8	—	—	0.03-10	—	—	—
V	90	3-500	80	<7-500	—	57	(M)	0.7-500
W	1.5	0.5-83	—	—	0.5-83	—	—	—
Zn	90	1-900	60	<5-2900	10-300	36	(M)	3-770

^aCompilation from numerous sources.

^bFor conterminous USA.

^cElements useful in geochemical prospecting.

Sources: Alloway, B.J. 1995. *Heavy Metals in Soils*. Chapman & Hall, London; Kabata-Pendias, A., and H. Pendias. 1992. *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Pr, Boca Raton, FL.; Shacklette, H.T., and J.G. Boerngen. 1984. In USGS Prof. Paper 1270. USGS Printing Office, Washington, DC; Bowen, H.J.M. 1979. *Environmental Chemistry of the Elements*. Academic Pr, New York; Rose, A.W. et al., 1979. *Geochemistry in Mineral Exploration*. Academic Pr, London.

Tabella 12. Mediana (M) o media (A) e contenuti (mg kg^{-1} SS) o ranges di contenuti per gli elementi nel suolo e altre superfici terrestri.

I suoli del mondo probabilmente hanno una media di contenuto di Cr di circa 40 ppm, sebbene un sommario della letteratura mondiale produca valori medi di 84 ppm (vedi Tabella 12) (Ure e Berrow, 1982)..



Il Cromo nei suoli

Il Cromo totale nel suolo

Le concentrazioni di Cr nel suolo sono largamente determinate dal parent material. Suoli derivati da rocce ignee ultramafiche ci si aspetta che contengano alti livelli di cromo (vedi tabella 12). Nella sua sintesi della letteratura Mitchell (1964) ha indicato che la maggior parte dei suoli sia attesa contenere tra 5 e 1000 ppm di Cr, ma sono anche conosciuti suoli contenenti <5ppm. Shacklette et al (1971) comunque hanno indicato che la maggioranza dei suoli in USA contengono tra 25 e 85 ppm di Cromo. Un range di 20–125 ppm fu osservato nei suoli Canadesi (Morley, 1975). Una rassegna su 5700 suoli superficiali di Inghilterra e Galles ha evidenziato valori con una media geometrica di 34 ppm di Cromo (McGrath, 1995). Per i suoli del mondo è stato indicato un valor medio di 50 ppm (Berrow e Reaves, 1984), mentre valori ben diversi sono stati osservati per i suoli a risaia tropicali asiatici (valor medio = 136 ppm; range 46 – 467 ppm) (Domingo e Kyuma, 1983).

Il Cromo biodisponibile nel suolo

Il cromo estraibile, così come ogni altro elemento in traccia estraibile, è la forma più comunemente usata per indicare la biodisponibilità del Cr per le piante. Spesso la forma estraibile di un elemento in traccia non è direttamente in relazione al contenuto totale nel suolo (vedi tabella 13).

tipo di suolo	tipo di estraente	% di Cr estratto sul totale	Autori anno
suolo contaminato	1N NH ₄ OAc-0.02M EDTA	0.30	Nakos (1982)
Scottish peaty podzols	HOAc	0.34 - 0.80	Mitchell (1971)
n.d.	1N NH ₄ OAc	< 2.0	Schueneman (1974)
Scottish podzols	2,5% HOAc	<0.03 - 2.5 ppm	Swaine e Mitchell, (1960)

Tabella 13. Valori di Cr estratto con diversi reagenti, espresso come percentuale sul totale.

Il Cromo estratto da diversi strati superficiali di suoli arabili scozzesi è generalmente nei seguenti ranges: <0.01 – 1,0 ppm con 2,5% HOAc ; 0.1 – 4.0 ppm con 0.05 M EDTA (Mitchell, 1964).

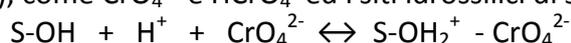
In generale è prudente assumere che la quantità di Cr nel suolo che è biodisponibile alla pianta è relativamente indipendente dalla concentrazione totale del metallo nel suolo.

Sorption del Cromo nel suolo

Il destino del Cr nei suoli dipende da diversi fattori: potenziale redox, presenza di elettroni donatori o accettori, stato d'ossidazione, pH, minerali del suolo, ioni competitori, agenti complessanti e altri. Questi fattori, a turno, controllano i vari processi che determinano la ripartizione del Cr tra le fasi solide e acquose in suoli e mezzi geologici. Questi processi includono l'idrolisi del Cr(III), precipitazione/dissoluzione del Cr(III) e Cr(VI), reazioni redox del Cr(VI) e Cr(III), e adsorbimento/desorbimento del Cr(VI).



Sotto condizioni acide fino a quasi neutre, le concentrazioni del Cr(VI) acquoso sono controllate primariamente dall'adsorbimento. Le specie di Cromo esavalente sono adsorbite dalle fasi solide che hanno esposto i gruppi idrossilici sulle loro superfici, come gli ossidi di Fe, Mn e Al, caolinite e montmorillonite (Davis e Leckie, 1980; Griffin et al 1977; Rai et al., 1986; Zachara et al., 1987, 1988). L'adsorbimento del Cr(VI) su queste superfici aumenta con la diminuzione del pH dovuto alla protonazione dei gruppi idrossilici. Questo suggerisce che l'adsorbimento del Cr(VI) sia favorito quando le superfici adsorbenti diventano positivamente cariche a pH bassi o neutri. Questo adsorbimento può essere descritto come una reazione di complessazione di superficie tra le specie del Cr(VI), come CrO_4^{2-} e HCrO_4^- ed i siti idrossilici di superficie:



Gli adsorbenti che posseggono forte affinità per il Cr(VI) includono gli ossidi di Al e di Fe, caolinite, montmorillonite. Tra questi adsorbenti gli ossidi di Fe esibiscono la più alta affinità per CrO_4^{2-} , seguito da Al_2O_3 , poi da caolinite e montmorillonite. In modo più specifico l'adsorbimento del Cr(VI) era il più grande in materiali con pH basso arricchiti con ossidi di Fe cristallini e caolinite (Zachara et al. 1989).

Come altri metalli cationici Cr(III) è rapidamente e specificatamente adsorbito dagli ossidi di Fe e Mn e dai minerali argillosi (Bartlett e Kimble, 1976b; Griffin et al 1977; Rai et al, 1986). La reazione è abbastanza rapida – circa il 90% del Cr aggiunto è adsorbito dagli ossidi e dai minerali argillosi entro 24 ore. L'adsorbimento del Cr(III) aumenta con l'aumento del pH e del contenuto di sostanza organica del suolo. Esso decresce in presenza di cationi competitivi o di ligandi organici disciolti nella soluzione. Sia le isoterme di Langmuir che quella di Freundlich sono state usate per descrivere l'adsorbimento del Cr su fasi solida (Davis e Olsen, 1995; Griffin et al. 1977).

Gli effetti dello stato d'ossidazione, del pH, e degli agenti complessanti (rappresentati da lisciviato da discarica) sulla sorption del Cr da parte di minerali argillosi sono stati elucidati (Griffin et al., 1977). L'adsorbimento di Cr sia da lisciviato da discarica o soluzioni di sali di Cromo da parte di montmorillonite e caolinite era altamente pH-dipendente. L'adsorbimento di Cr(VI) nella forma HCrO_4^- diminuiva al crescere del pH, con nessuna ulteriore adsorbimento con $\text{pH} > 8.5$.

Nel caso di Cr trivalente, Griffin et al (1977) trovò che l'adsorbimento aumentava al crescere del pH della sospensione. Il Cr trivalente è noto essere estensivamente idrolizzato in soluzioni acide a specie come il $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}_2(\text{OH})_4^{2+}$, oppure $\text{Cr}_6(\text{OH}_{12})^{6+}$. L'aumentato adsorbimento del Cr(III) con l'aumento del pH è dovuto alle reazioni di scambio cationico delle specie idrolizzate. Circa da 30 a 300 volte in più per il Cr(III) rispetto al Cr(VI) fu adsorbito o dalla caolinite o dalla montmorillonite.

La presenza di un eccesso di ortofosfato nella soluzione equilibrante può deprimere l'adsorbimento di Cr (VI) (Bartlett e Kimble, 1976b). Questo può essere attribuito ai fosfati che competono con il Cr(VI) per gli stessi siti di adsorbimento. La sorption del Cr(VI) da parte di certi suoli appare essere di tipo specifico (Gebhardt e Coleman, 1974). Ciò indica che gli ioni cromato sono molto fortemente legati in confronto con anioni tipo il cloruro, nitrato o solfato, ma essi possono essere desorbiti dalla reazione del suolo con altri anioni specificatamente adsorbiti, come i fosfati ed i solfati.

L'adsorbimento da parte della sostanza organica e degli ossidi di Ferro è a spiegazione più probabile per l'immobilizzazione del Cr(III) in alcuni suoli, poiché gli acidi umici hanno un'alta affinità per il Cr(III) (Amacher, 1981). Quando il Cr(III) è aggiunto al



suolo, una larga frazione di Cr aggiunto fu estratto con gli ossidi di Ferro, confermando l'alta affinità del Cr per gli ossidi di Fe (Grove e Ellis, 1980a). Il Cr(III) può essere complessato dai componenti della sostanza organica specialmente gli acidi fulvici (Bartlett e Kimble, 1976 a).

Trasformazione e speciazione chimica del Cromo nei suoli e sedimenti

La speciazione del Cr è essenziale per stimare i rischi ecologici legati a suoli e sedimenti contaminati da Cromo (vedi figura 13)

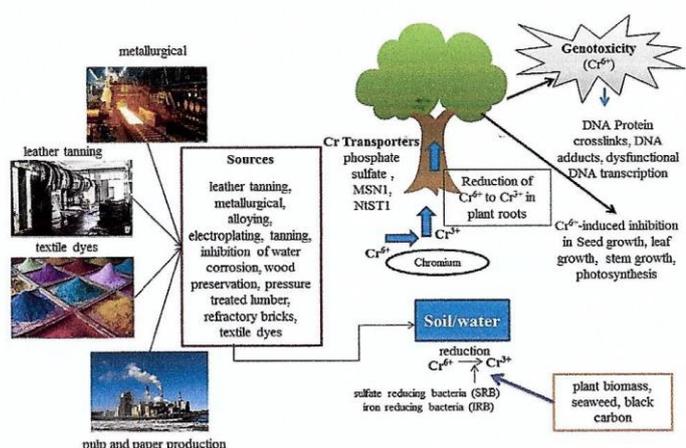


Figura 13. Comportamento biogeochimico del Cr nel sistema suolo/pianta (fonte: Shahid et al 2017)

I due stati di ossidazione più importanti da un punto di vista ambientale del cromo , Cr(III) e Cr(VI) sono sensibili al potenziale redox e al pH. In figura 14 il ciclo biogeochimico del cromo. Reazioni di ossidazione-riduzione possono convertire il Cr(III) a Cr(VI) e viceversa. Nella maggioranza dei suoli la forma Cr(III) relativamente insolubile e immobile predomina, capitando generalmente sotto la forma di idrossidi e ossidi insolubili.

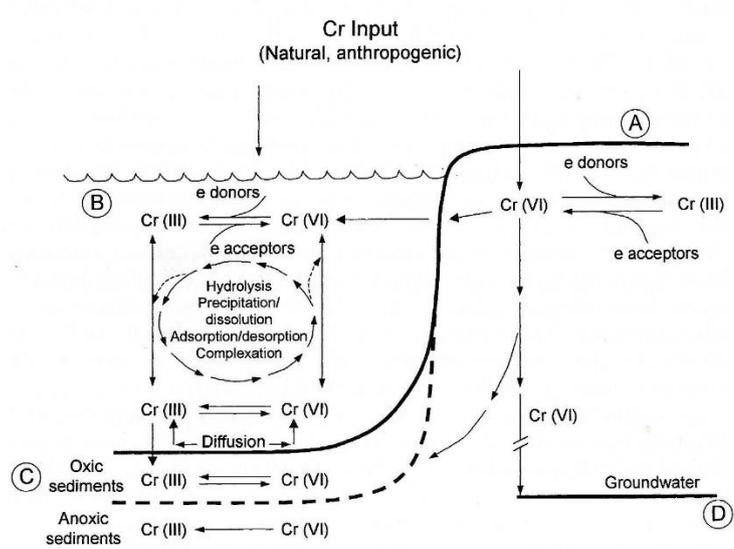
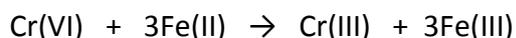


Figura 14. Ciclo biogeochimico del Cromo nell'ambiente. Lo schema mostra l'interconversione del Cr(III) e Cr(VI) in: A) suoli; B) ecosistemi di acqua dolce; C) sedimenti; D) acque profonde.

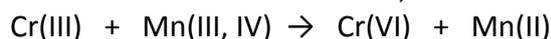


La riduzione del Cr(VI) per mezzo del Fe^{2+} può essere descritta con una reazione generalizzata:



La direzione della conversione è anche largamente dettata dal pH, come variabile dominante. La riduzione del Cr(VI) per mezzo della sostanza organica e altri riducenti è favorita da un $\text{pH} < 6$, e sia la riduzione che l'ossidazione possono essere inibite sotto condizioni di alcalinità (James, 1994). La reazione di riduzione è catalizzata dalla presenza di superfici minerali di suolo ed il prodotto ridotto, Cr(III) è immobilizzato come specie legata alla superficie (adsorbimento e prodotti di precipitazione Cr(OH)_3). Cr(VI) potrebbe essere ridotto a Cr(III) in suoli con un rate di conversione più lento in suoli alcalini che in suoli acidi (Cary et al. 1977b). Le forme insolubili di Cromo avevano le proprietà di ossidi misti idrati di Cr(III) e Fe(III) e c'era una chimica simile per Cr(III) e Fe(III) nel suolo. Nei tipici suoli di superficie, la riduzione può essere favorita da un più alto accumulo di sostanza organica sulla superficie.

L'ossidazione del Cr(III) nei suoli può capitare sotto condizioni di umidità di campo. Bartlett e James (1979) trovarono che perché l'ossidazione del cromo proceda, la presenza nel suolo di ossidi di Mn di alta valenza fosse essenziale poiché essi fungono da accettori di elettroni nella reazione di ossidazione, secondo la reazione:



James e Bartlett (1983b) trovarono che l'ossidazione del Cr(III) in rifiuti di conceria può procedere nonostante gli alti livelli di composti riducenti nel fango, effluente, e il suolo usato. Nel subsuolo ossidato, l'ossidazione del cromo può essere favorita da un basso tenore di sostanza organica e dalla presenza di ossidi superiori di Mn; quando il cromo passa alla forma esavalente nel suolo, diventa più mobile e lisciviabile e difficilmente viene ridotto a causa dei pochi elementi riducenti presenti.

Concludendo, si può dire che nella maggioranza dei suoli la relativamente insolubile e immobile forma di Cr(III) predomina, capitando generalmente come idrossidi e ossidi insolubili. I risultati di molte ricerche indicano che, nonostante il Cr(III) possa essere ossidato a Cr(VI) nel suolo, questa probabilità è molto poco comune.

Effetto del potenziale redox sulla biodisponibilità e speciazione del Cromo nel suolo

Il potenziale redox del suolo (Eh) descrive la sua tendenza a donare o accettare elettroni ed è una misura dello stato di ossidazione e di riduzione dei suoli.

La speciazione del cromo è altamente sensibile ai valori di Eh del suolo (Xiao et al. 2015). L'Eh del suolo può essere fattore dominante che condiziona il compostamento biochimico dei metalli specialmente quelli aventi vari stati d'ossidazione (come il Cromo) nel suolo (van den Berg et al. 1994). Condizioni riducenti del suolo causano conversione della forma tossica Cr(VI) in quella meno tossica Cr(III), così come l'immobilizzazione e la precipitazione del Cr(III) (Rupp et al. 2010; Xiao et al. 2015). Questo processo lo si sta usando come step chiave nel trattamento di suoli contaminati (Pettine, 2000). Generalmente, le specie Cr(VI) predominano in ambienti ricchi di ossigeno a pH neutro o alcalino (Ball e Izbicki, 2004). Il Cr(VI) ha un valore molto alto positivo di Eh (1,38V) in soluzione acida rappresentando così il suo forte potenziale ossidante (Shadreck, 2013).



Effetto del pH del suolo sulla biodisponibilità e speciazione del Cr nel suolo

Il pH del suolo è un fattore importante che controlla il comportamento geochimico dei metalli pesanti nelle fasi solide del suolo e in soluzione. Il pH del suolo governa i processi di sorption/desorption e la speciazione chimica del Cr e altri metalli pesanti nel suolo (Balasoiu et al, 2001; Ashraf et al. 2017). Il pH del suolo condiziona molto il comportamento geochimico del Cromo (Amin e Kassem, 2012) condizionando la sua speciazione chimica.

Diversi fattori contribuiscono all'ossidazione/riduzione del Cr indotta dal pH nel suolo (Choppala et al. 2016). Il Cr(III) ha bassa solubilità solo a $\text{pH} < 5,5$ (Kabata-Pendias, 2010). Tenendo in vista il ruolo del pH del suolo nel controllo della speciazione e biodisponibilità del Cr, i livelli di sicurezza del Cr per la produzione vegetale sono raccomandati con riferimento al pH del suolo:

150, 200 e 250 mg/kg rispettivamente per $\text{pH} < 6,5$, $\text{pH} 6,5 - 7,5$ e $\text{pH} > 7,5$

(State Environmental Protection Administration of China).

Una correlazione negativa tra pH del suolo e mobilità dei metalli pesanti nel suolo e biodisponibilità per le piante è stata ben documentata in letteratura (Shahid et al, 2016 a). ***Un diminuzione del pH del suolo ($\text{pH} < 7$) causa una desorption dei metalli, mentre ad un più alto pH ($\text{pH} > 8$) i metalli precipitano dentro la matrice suolo (Shahid et al. 2012c).*** In questo modo i metalli hanno generalmente un'alta solubilità, mobilità e biodisponibilità a valori di pH più bassi e viceversa.

Zeng et al. (2011b) hanno osservato questa negativa relazione tra pH del suolo e contenuti scambiabili per Cr, Zn, Cu, Mn, Zn e Pb. Essi proposero che il pH controllasse il grado di carica netta negativa legata con la fase solida del suolo: più basso era il pH del suolo più positivamente carica era la fase solida del suolo. A più bassi valori di pH (< 6), la competizione di H^+ per i siti di scambio stimola il rilascio dei metalli dai siti di legame del suolo dentro la soluzione del suolo. Al contrario, l'assenza di protoni a elevati pH rende i siti di scambio della fase solida liberi e disponibili per i cationi metallici.

L'effetto del pH del suolo sulla sorption/desorption del Cr nel suolo varia con la sua forma chimica. Per es, la desorption di Cr(III) dal suolo solido in soluzione è molto significativo a pH bassi, mentre l'adsorbimento di Cr(VI) sulle particelle del suolo migliora con la diminuzione del pH (Dias-Ferreira et al., 2015). L'aggiunta di ammendamenti organici e inorganici ai suoli grandemente condiziona la sorption del Cr(VI e del Cr(III) nei suoli cambiando il pH del suolo e le cariche superficiali del suolo (Taghipour e Jalali, 2016). E' stato osservato che l'aggiunta di carbonato di calcio aumentava la sorption del Cr(III), ma c'era un leggero decremento nella sorption del Cr(VI) (Bolan e Thiagarajan, 2001). Ciò fu attribuito all'aumentato pH dei suoli per mezzo del rilascio di ioni idrossile che aumentano anche la carica negativa superficiale del suolo, dove Cr(III) precipita o adsorbe gli ioni idrossile. Un aumento nel pH del suolo diminuisce le cariche positive, da cui decresce la sorption del Cr(VI). L'ossido di Fe, Fe(III) porta sia cariche positive che negative nel suolo in base al pH e al punto zero di carica (PZNC) e perciò aumenta la ritenzione del Cr(VI) (Covelo et al. 2007).

Considerando il significato della speciazione chimica del cromo nei confronti del suo comportamento biochimico. L'effetto del pH sulla speciazione nella soluzione dei nutrienti fu stabilito. I risultati di studi di speciazione hanno mostrato che l'abbondanza del Cr(III) e del Cr(VI) variava in modo significativo con la variazione del



pH in soluzione. La forma Cr(III) predominava in soluzioni altamente acide e la sua abbondanza decresceva all'aumentare del pH fino a 5. A $\text{pH} > 5$, il Cr(III) forma la specie $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$.

Nel caso del Cr(VI), HCrO_4^- predomina sotto condizioni acide di pH (1 – 6,5), CaCrO_4 e CrO_4^{2-} co-dominano in condizioni alcaline (pH 8-12), mentre CrO_4^{2-} predomina ad alti livelli di pH (> 12) (vedi figura 15)

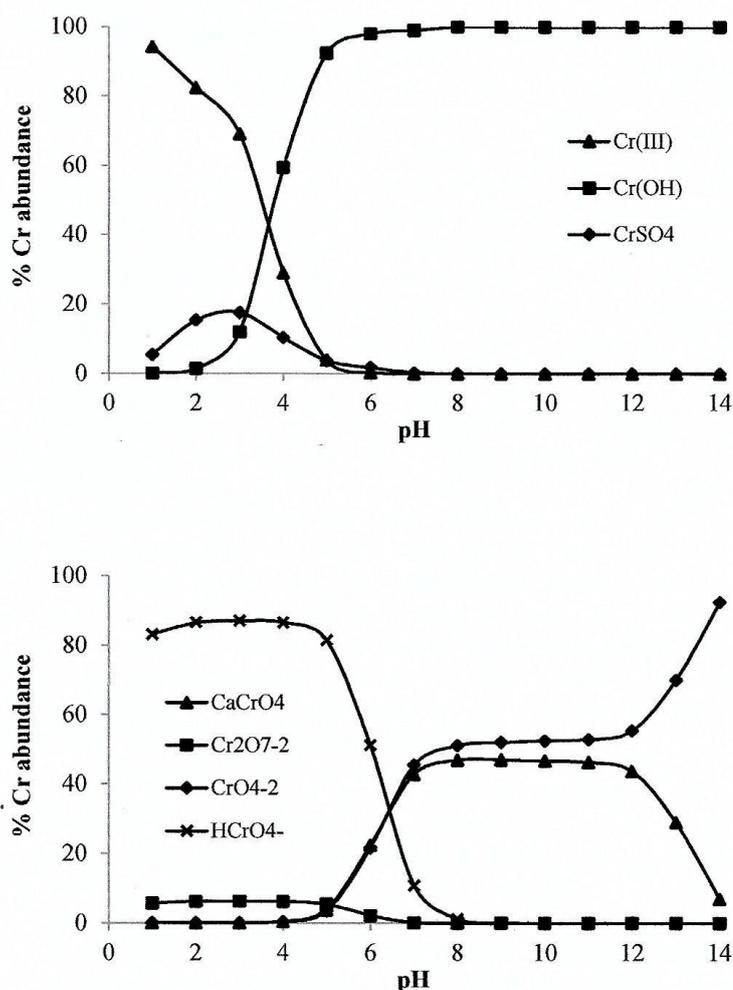


Figura 15. Effetto del pH della soluzione sulla speciazione del Cr(III) e del Cr(VI) nella soluzione nutritiva usando Visual Minteq speciation model.

Effetto della sostanza organica sulla biodisponibilità e speciazione del Cr nel suolo

La sostanza organica (OM) è la componente chiave del suolo che gioca un importante ruolo nel governare la mobilità, la biodisponibilità e la sorption/desorption del Cr e degli altri metalli nel suolo (Zeng et al, 2011b; Shahid et al. 2012e; Shahid et al, 2013b). La sostanza organica ha una natura molto complessa, e di solito contiene diversi complessi organici aventi variabili pesi molecolari, struttura e composizione (Shahid et al. 2012e) che possono capitare o dissolti o come particelle sospese.



La sostanza organica generalmente agisce come un trasportatore di Cr e altri metalli pesanti nel suolo via legami, rappresentando i suoli ed i sedimenti un magazzino accoppiato di metalli e sostanza organica (Quenea et al., 2009). La relazione tra sostanza organica e Cr sorption/desorption nel suolo è complessa ed è controllata da numerosi fattori come il rapporto di solubile e stabile carbonio organico e le concentrazioni di Fe, Al e Mn presenti nella sostanza organica (Taghipour e Jalali, 2016). La sostanza organica può anche influenzare il comportamento geochimico del Cr nel suolo alterando la sua speciazione chimica per mezzo di variazioni nelle condizioni del suolo (Kanchinadham et al., 2015; Choppala et al., 2016; Taghipour e Jalali, 2016). La sostanza organica del suolo gioca un ruolo chiave nel governare il comportamento geochimico del Cr nel suolo dovuto al suo potenziale di ridurre Cr(VI) a Cr(III). Comunque la riduzione mediata dalla sostanza organica del Cr(VI) a Cr(III) dipende da differenti fattori del suolo come il pH, il potenziale redox, etc.

Suoli che hanno alti livelli di sostanza organica creano condizioni ridotte e alterano il potenziale redox nel suolo via proliferazione dei microrganismi. La riduzione della specie tossica Cr(VI) alla meno tossica Cr(III) usando vari ammendanti organici (plant biomass, alghe marine, carbone nero, biosolid compost, letame di fattoria, letame da deiezioni di suini, e di polli) è comunemente usato nelle tecniche di remediation e reclamation dei suoli contaminati (Bolan et al., 2003; Kanchinadham et al., 2015; Shahid et al., 2015 a).

La carica positiva dalla sostanza organica nel suolo e sui colloidi del suolo aumenta la ritenzione del Cr(VI) (Jardine et al., 2013; Choppala et al., 2016). Dovuta al suo ruolo nei sistemi naturali di agire come un trasportatore di elettroni per i processi di bioriduzione. L'accreciuto sorption del Cr(III) cationico da parte della sostanza organica è attribuito all'aumento nella capacità di scambio cationico (CEC). Comunque l'accreciuta sorption del Cr(VI) ha luogo via 2 meccanismi: sorption e riduzione. Per prima la sostanza organica facilita la riduzione del Cr(VI) a Cr(III) (Banks et al., 2006; Ashraf et al., 2017). In seconda battuta, la sostanza organica stimola la popolazione microbica, così stimolando la riduzione biotica del Cr(VI) (Banks et al., 2006). In accordo con Choppala et al (2016) la sorption del Cr(III) e del Cr(VI) aumentava da 1259,8 a 1284,1 L/kg e da 0,079 a 4,46 L/kg rispettivamente, in presenza di letame di mucca.

Il Cromo nelle piante

Uptake del Cromo da parte delle piante

L'uptake del Cr da parte delle piante ha recentemente ottenuto considerevole attenzione a livello mondiale a causa del fatto noto del suo ruolo come elemento essenziale nel metabolismo umano, ma anche dovuto ai suoi effetti cancerogeni. Perciò i livelli ottimali di Cr nella nutrizione umana sono diventati altamente topici specie per la stima del rischio e gli studi di remediation. Le piante assorbono (uptake) sia Cr(III) che Cr(VI), comunque il meccanismo di uptake del Cr da parte delle piante rimane poco chiaro, in quanto il Cr non ha nessun ruolo essenziale nel metabolismo vegetale, perciò non indagato a fondo (Oliveira, 2012). La maggior parte del Cr è tirato



su da parte delle piante via carriers specifici per l'assorbimento di ioni essenziali per il metabolismo della pianta. L'abilità delle piante di uptake il Cr dipende dal tipo di pianta e dalle specie del Cromo (Gardea-Torresdey et al., 2004; Juneja e Prakash, 2005; Shukla et al., 2007).

L'uptake del Cr(III) nelle piante è un meccanismo passivo e non richiede nessuna energia da parte delle piante (Shanker et al., 2005). D'altra parte, l'uptake del Cr(VI) è invece un processo attivo (generalmente via trasporto per mezzo di fosfato o solfato) a causa di una somiglianza strutturale di questa forma con il fosfato e il solfato (de Oliveira et al, 2014; de Oliveira et al., 2016). La presenza di solfato nel mezzo di crescita inibisce l'uptake da parte delle piante (de Oliveira et al, 2014). L'interazione del Cr(VI) con il solfato è rinforzata dal fatto che l'esposizione del Cr(VI) alle piante induce quasi gli stessi effetti della "sulphur starvation" che è attribuita alla competizione per l'uptake così come nelle successive vie di assimilazione (Pereira et al., 2008).

Inoltre, il Cr(VI) è riportato interferire con l'uptake di alcuni elementi essenziali come il K, Fe, Mn, Mg, Ca e P in virtù della loro somiglianza di raggio ionico (Gardea-Torresdey et al., 2004). L'uso di inibitori metabolici non interessò l'uptake del Cr(III) ma diminuì l'uptake del Cr(VI), dimostrando che l'uptake del Cr(VI) è un processo mediato dall'energia, mentre l'uptake da Cr(III) non richiede energia (Shanker et al., 2005). Il Cr(VI) ha comparativamente alto indice di trasferimento suolo-pianta dovuto all'alta solubilità e all'adsorbimento da parte delle cellule piuttosto che il Cr(III) (Han et al., 2004).

Il sequestro del Cr nelle radici delle piante

Tra i metalli pesanti, il Cr è riportato essere l'elemento meno mobile nelle radici delle piante (Shukla et al. 2007). La concentrazione del Cr nelle radici è talvolta 100 volte più alta di quella negli steli (Shanker et al. 2005). L'accresciuto sequestro del Cr nelle radici delle piante è probabilmente dovuto alla formazione di composti insolubili di Cr dentro le piante. Alcuni ricercatori hanno riportato l'accresciuto sequestro del Cr nelle cellule radicali possa essere dovuto al suo sequestro nei vacuoli delle cellule radicali, così limitando il suo potenziale tossico, che può essere un meccanismo di tolleranza naturale del metallo delle piante (Shanker et al., 2004b; Singh et al., 2013). Sebbene il trasferimento del Cr dalle radici delle piante ai tessuti aerei sia limitato, la traslocazione dipende dalla sua forma chimica dentro il tessuto. La ridotta traslocazione del Cr alle parti aeree delle piante può essere dovuto alla conversione del Cr(VI) a Cr(III) all'interno delle piante e alla propensione del Cr(III) a legarsi alle pareti delle cellule (Kabata-Pendias, 2010).

Bioaccumulo del Cromo nelle piante

Nei suoli normali, le concentrazioni di Cr nelle piante sono di solito <1 ppm e raramente eccedono i 5 ppm (Pratt, 1966). Alcune specie possono, comunque, accumulare apprezzabili quantità di Cr nonostante la bassa solubilità del Cromo. Peterson (1975) ha riportato i seguenti dati di concentrazione (espressi in ppm sul peso delle ceneri/ash weight): *Sutera fodina* = 48.000 ppm; *Dicoma niccolifera* = 30.000 ppm; *Leptospermum scoparium* = 2470 ppm. I rapporti di concentrazione pianta/suolo



per le suddette piante sono di circa 0,30; tali valori , in genere, possono subire ampie variazioni con valori anche bassi fino a 0,01.

Effetti tossici del Cr nelle piante

Il cromo è un metallo tossico ben noto per le piante ed è dannoso per il loro sviluppo e la loro crescita. Il cromo è riportato provocare effetti avversi sulla biogeochimica e fisiologia di colture (Zeng et al., 2011c). L'esposizione al Cr può infatti indurre effetti tossici in diversi processi biochimici delle piante, come nella germinazione, crescita radicale e lunghezza delle radici, crescita degli steli e sviluppo delle foglie (Tiwari et al., 2009).

Germinazione dei semi: è il primo effetto fisiologico osservato sulle piante (Singh et al. 2013); vengono riportati anche valori soglia di inibizione della crescita del seme: es. *Triticum Aestivum* 100 ppm Cr(VI) (Dotaniya et al. 2014); *Avena Sativa* 4000 mg/kg (Lopez-Luna et al 2009). La tossicità indotta da cromo alla germinazione dei semi può essere dovuta alla soppressione nelle attività dell'amilasi α e β sotto stress di Cromo (Zied, 2001). La tossicità da Cr riduce le disponibilità di zuccheri a sviluppare l'embrione e a sua volta decresce l'attività amilasica, così inibendo la germinazione del seme (Zied, 2001).

Crescita radicale: Il Cr seriamente condiziona la crescita e sviluppo di radici: in *Avena sativa* e sorghum con 100 mg Cr (VI)/kg (Lopez-Luna, et al 2009); *Triticum* a 5,53 mg/Kg Cr(VI) (Lopez-Luna et al. 2016). Il cromo condiziona anche un numero di radici secondarie e lo sviluppo delle radici laterali. In *Zea mays* , il trattamento con Cr(VI) ha ridotto la lunghezza e il numero di peli radicali con l'apparire di un colore brunastro (Mallick et al., 2010).

Crescita dello stelo: La presenza di Cromo ha indotto la crescita dello stelo osservata in *Zea mays* a 9 mg/ Cr(VI) (Mallick et al 2010); *Triticum aestivum* esposto a 100 mg/L di Cr(VI) dava segni di decrescita (Dey et al, 2009); *Triticum s.p* e *Avena sativa* davano segnali di decrescita a 500 mg/kg di Cr nel suolo (Lopez-Luna et al., 2009).

Crescita delle foglie: la crescita delle foglie è un importante parametro bioindicatore della tossicità da metalli pesanti. L'esposizione a Cr(III) ha ridotto la crescita delle foglie ed esse erano comparativamente più piccole e clorotiche (Chatterjee e Chatterjee, 2000). Continue applicazioni a lungo termine di Cr(VI) causarono necrosi delle vecchie foglie (Dube et al 2003).

Fotosintesi: Quasi tutti i metalli pesanti è noto che incidano e condizionino la fotosintesi portando ad una diminuzione della crescita pianta e della sua produttività. Lo stress da Cr è anche noto influenzare negativamente la fotosintesi in termini di trasporto di elettroni, fissazione di CO₂, attività enzimatiche fotofosforilazione (Liu et al., 2008). E' stato osservato (Shanker et al., 2005; Mishra e Tripathi, 2009; Sharma et al. 2016) che Il Cromo induceva decremento nella clorofilla -a e clorofilla-b , clorofilla totale e carotenoidi. Il Cromo può indurre alterazioni ultrastrutturali nel cloroplasto risultante in un'inibizione della fotosintesi. Sotto stress da Cromo, gli elettroni generati durante il processo fotosintetico possono non essere primariamente utilizzati per la fissazione del carbonio, portando ad un grado ridotto di fotosintesi. L'inibizione indotta da Cr del trasporto elettronico può essere dovuto a cambio di potenziale redox nei trasportatori del Cu e del Feo al legarsi del Cr a gruppi heme di citocromo, così bloccando il trasporto elettronico (Dixit et al. 2002). Alcuni Autori hanno riportato che



la tossicità indotta da Cr nei confronti della fotosintesi si può intendere come un'interferenza del Cr con gli enzimi del ciclo di Calvin (RuBisCO), la conduttanza negli stomi, il grado di traspirazione e la concentrazione di CO₂ substomale (Rodriguez et al., 2012; Santos e Rodriguez, 2012).

Uptake di nutrienti: il Cromo essendo strutturalmente simile ad altri ioni essenziali, può interferire con la nutrizione minerale delle piante in un modo complesso. Diversi studi hanno riportato l'interferenza di Cr(VI) e Cr(III) con elementi essenziali nutritivi, es con N, P e K in *Oryza sativa* (Khan, 2001). Da cui il legame competitivo del Cr a comuni trasportatori può diminuire l'uptake di molti elementi nutritivi essenziali. Un'altra ragione dietro la diminuzione indotta da Cr nell'uptake nutrienti può essere la diminuzione dell'attività della membrana plasmatica H⁺ ATPase (Shanker et al., 2003). L'esposizione ad elevati livelli di Cr(VI) può distogliere nutrienti essenziali da siti di legame fisiologici. L'interazione antagonista tra il Cr e nutrienti essenziali può essere dovuta alle loro interferenze sia all'interno del suolo che all'interno di tessuti vegetali. Alcuni studi hanno anche riportato interazioni sinergiche tra il Cr e nutrienti essenziali, come Cu, Mn, Ca e Mg (Dong et al. 2007; Vernay et al., 2007)

Biomassa vegetale : un'elevata biomassa della pianta è il primo requisito per alte rese produttive. E' noto che il Cromo induca effetti nocivi a diversi processi fisiologici e biochimici e di conseguenza la rese delle piante e la produttività possono essere compromesse (Sharma et al. 2016). Diversi studi hanno riportato decrementi indotti da Cromo su alcune colture quali: *Triticum aestivum* a 0.5 mM di Cr(VI); *Hordeum vulgare* a 100 μM di Cr(VI) (Ali et al., 2013); *Phaseolus vulgaris* a 0.5 mM Cr(VI) (Sharma et al. 2016). Il decremento osservato indotto da Cr può essere dovuto all'effetto di più fattori: ridotti acqua e uptake di nutrienti, decremento nella divisione cellulare e nel grado di divisione della cellula, sbilanciamento nell'uptake e traslocazione dei nutrienti, inefficienza delle piante per un selettivo uptake di nutrienti inorganici, aumentata produzione di radichette e risultante stress ossidativo, sostituzione di nutrienti essenziali da parte di molecole e ligandi chiave e danno ossidativo ai tessuti sensibili della pianta come i mitocondri, pigmenti, DNA, RNA lipidi, etc (Cervantes et al., 2001; Shanker et al 2005; Singh et al. 2013). Tutti questi fattori separatamente o insieme in combinazione, condizionano la crescita della pianta, lo sviluppo e le rese a livelli cellulari, molecolari degli organi. Comunque quale di questi fattori sia più condizionato dipende dal tipo di pianta e dalla speciazione chimica del Cromo. Comunque l'effetto del Cromo sullo sviluppo della pianta varia con il tipo di specie di pianta. Generalmente le piante transgeniche e iperaccumulatrici hanno più potenziale per accumuli selettivi e tolleranza al Cromo (Sarangi et al., 2009).

Effetti sulla salute del Cromo

In aggiunta alla tossicità indotta da Cromo e alla detossificazione all'interno delle piante, la sicurezza alimentare ha recentemente guadagnato considerazione a livello mondiale (Mombo et al. 2015; Xiong et al. 2016a e 2016b). L'uptake del Cr da parte degli ortaggi e l'accumulo in parti edibili delle piante può indurre numerosi rischi per la salute dei consumatori (Noli e Tsamos, 2016). Gli ortaggi possono accumulare metalli in concentrazioni maggiori del massimo limite permesso (MPLs) (Shakoore et al. 2015; Mombo et al. 2016). Gli ortaggi costituiscono i componenti della dieta essenziale, e



l'assunzione di ortaggi inquinati da Cromo può presentare un possibile rischio per la salute umana (Shaheen et al. 2016).

Il consumo di cibo contaminato con Cr e altri metalli pesanti è considerato essere la maggiore via (> 90%) di esposizione umana se confrontata con l'inalazione e il contatto dermico (Wang et al, 2011; Xiong et al. 2014). Ciò è ben definito da numerosi disturbi in umani esposti al Cr via consumo di ortaggi come problemi respiratori, carcinogenici, renali, epatici, gastrointestinali, cardiovascolari, ematologici, riproduttivi e di sviluppo, genotossici e mutagenici (ATSDR, 2013). Durante le ultime 2-3 decadi, numerosi studi si sono focalizzati sulla coltivazione di ortaggi su suoli contaminati da Cr o da altri metalli o metalloidi pesanti e si sono stimati i possibili rischi per la salute associati (Noli e Tsamos, 2016; Shasheen et al., 2016; Zhang et al., 2016). Comunque una precisa stima del Cr disponibile per le piante così come i rischi associati alla salute rimane ancora una sfida.

Oggi, è considerato altamente pratico monitorare la grandezza dei rischi coinvolti con il consumo degli ortaggi coltivati su suoli contaminati. Differenti parametri sono usati per stimare i rischi del Cr per la salute agli umani come risultato di consumo di alimenti contaminati. Questi parametri includono: fattori di arricchimento (EF) suolo/pianta, fattori di traslocazione (TrF), assunzione giornaliera stimata (EDI), quoziente di pericolo (HQ), massimo livello possibile di pianta consumata (MALPC), potenziale di bioaccumulo (BAP), indice di rischio per la salute (HRI), rischio di tempo di vita per il cancro (ILTCR) (Wang et al. 2011; Noli e Tsamos, 2016; Rehman et al., 2016).

Wang et al. (2011) ha valutato i rischi per la salute sito-specifici del Cr per mezzo di metodi di valutazione all'esposizione diretta e indiretta nell'area vicina della Provincia di Hunan (Cina). Gli Autori hanno riportato che la popolazione residente in quest'area è a rischio di pericoli per la salute indotti dal Cromo. Cherfi et al (2015) hanno riportato che gli ortaggi irrigati con acque reflue presentano un serio rischio potenziale per la salute dei consumatori dovuto a alti valori di EDI (assunzione giornaliera stimata) e al quoziente di rischio target (THQ). In modo simile Nabulo et al (2012) ha calcolato HQ del Cromo per gli ortaggi a foglia cresciuti in 5 differenti siti in aree peri-urbane di Kampala City. Essi riportarono che i limiti HQ (1.0) erano stati violati in 4 dei 5 siti. In contrasto, alcuni ricercatori riportarono nessun rischio per l'uomo da Cromo come risultato di consumo di ortaggi dovuto al basso livello di Cr nei medesimi. ***Infatti i rischi per la salute indotti da Cromo dipendono dal suolo e dal tipo di pianta.***

Per esempio Chen et al (2014) hanno riportato che il BAP del Cromo negli umani correla con il valore totale di Cr per la cipolla, e con il Cr estraibile per "bokchoy" e aglio. Recentemente, è stato proposto che sebbene le persone mangino una miscela di ortaggi e non giusto una specie sola, i rischi per la salute umana sono fortemente legati al tipo di ortaggi consumati (Khalid, 2017). La scelta di ortaggi coltivati perciò può essere una buona strategia per gestire l'agricoltura urbana sotto condizioni di suoli contaminati.

L' esposizione al Cromo degli esseri umani con la dieta

Poiché quantità di microgrammi di Cr [es. Cr(III)] sono essenziali nella nutrizione umana per il normale metabolismo del glucosio, proteine e grassi, le quantità di Cr nelle acque potabili e nel food sono d'interesse. La popolazione in generale è esposta



al Cr [generalmente Cr(III)] con il cibo che si mangia, l'acqua che si beve e l'inalazione di aria che contengono l'elemento chimico. L'assunzione media giornaliera dall'aria, acqua e cibo è stimata circa 0.01 – 0,03; 2.0 ; e 60 µg di Cr rispettivamente (ATSDR, 1993).

Uno studio di più di 1500 acque superficiali ha mostrato un contenuto max di Cr di 110 µg /L, con una media di 10 µg /L (NAS, 1977). Circa il 96% dei campioni da (n= 4163) aveva < 10 µg /L (NRCC, 1976). I contenuti di Cromo di vari food group negli USA, Canada e Finlandia sono presentati in tabella 14. Basse concentrazioni possono essere attese nella maggior parte dei prodotti a base di zucchero e farina, ma alti livelli per pepe e lieviti (WHO, 1988). L'assunzione del Cr dalla dieta e dalle acque varia in modo considerevole tra le regioni (Tabella 15).

I seguenti intake/assunzioni sono riportati (in µg Cr/giorno): USA = 52 – 78; Giappone 723 – 943; Canada = 189 ; Regno Unito 80 – 100; Germania 62; Nuova Zelanda 81. In generale i principali ranges delle assunzioni sono 50 – 200 µg Cr/giorno. Queste variazioni sono largamente causate dalle preferenze alimentari delle diete da parte delle persone in tutto il mondo. Le diete che contengono cibi molto elaborati possono essere carenti di Cromo (NAS, 1977). Supplementi con la dieta di 200 µg Cr(III)/giorno sono talvolta raccomandate per adulti con diabete o resistenza all'insulina (Fisher, 1990). La dose di riferimento (RfD) per il Cr(VI) è 0,005 mg/kg per giorno e la RfD per il Cr(III) è di 1 mg/kg per giorno (US EPA, 1993). La U.S. EPA stima che il consumo di queste dosi o meno su un ciclo di vita probabilmente non risulterà nell'apparire di effetti cronici non cancerogeni. La RfD non è un diretto estimatore del rischio ma piuttosto un punto di riferimento per misurare la capacità degli effetti potenziali. L'assunzione in eccesso dell' RfD non implica che un avverso effetto sulla salute necessariamente capiti. All'aumentare della quantità e frequenza delle esposizioni eccedenti l'RfD, la probabilità di avversi effetti sulla salute aumenta. La concentrazione di riferimento (RfCs) per il Cr(III) e Cr(VI) sono sotto osservazione dall'US EPA.

TABLE 9.5. Chromium contents of various food groups (µg g⁻¹ WW).

Foodstuffs	Canada	United States	Finland
Milk and dairy products	0.05–0.11	0.23	0.01–0.13
Meat, fish, and poultry	0.06–0.18	0.23	0.01–0.06
Cereals	0.06–0.17	0.22	<0.02–0.05
Potatoes	0.04–0.26	0.24	—
Leafy vegetables	0.09–0.11	0.10	0.005–0.03
Legumes	0.06–0.16	0.04	—
Root vegetables	0.06–0.15	0.09	—
Garden fruits	0.05–0.23	—	—
Fruits	0.05–0.07	0.09	0.14 ^a
Oils and fats	0.03–0.09	0.18	—
Sugars and candy	0.17–0.34	—	<0.02
Drinks	0.03–0.07	—	—
Condiments and spices	—	—	0.33

^aNuts.

Source: NRCC (1976).

Tabella 14. Contenuti di Cromo di vari food groups (µg/g sul peso)



TABLE 9.6. Chromium intake from diet and water for various countries.

Country	Cr intake $\mu\text{g day}^{-1}$		Remarks
	Mean	Range	
Canada	189	136–282	—
Germany	62	11–195	DA ^a , 4 subjects, 1 wk
Japan	723	202–1710	Urban adults
	943	>180–1190	Rural adults ^b
New Zealand	81 \pm 32	39–190	DA ^a , 11 women, self-selected diets
United Kingdom		80–100	
United States (1968)	52	5–115	DA ^a
United States (1979)	78 \pm 42	25–224	DA ^a , 28 diets completely (controlled by SRM)
Former Soviet Union		88–126	Children ^c (Tatar region)

^aDA = direct analysis of composite diets as consumed.

^bAnalysis of composite of cooked servings for one complete day collected from 10 families in different localities.

^cAnalysis of diets in kindergartens.

Source: Modified from WHO (1988).

Tabella 15. Assunzione di Cromo dalla dieta e l'acqua per vari Paesi.



La carta del Cromo nei suoli del Piemonte

L' ARPA Piemonte ha prodotto una carta tematica del tenore di Cromo nei suoli superficiali del Piemonte basata su numerose campagne di monitoraggio.

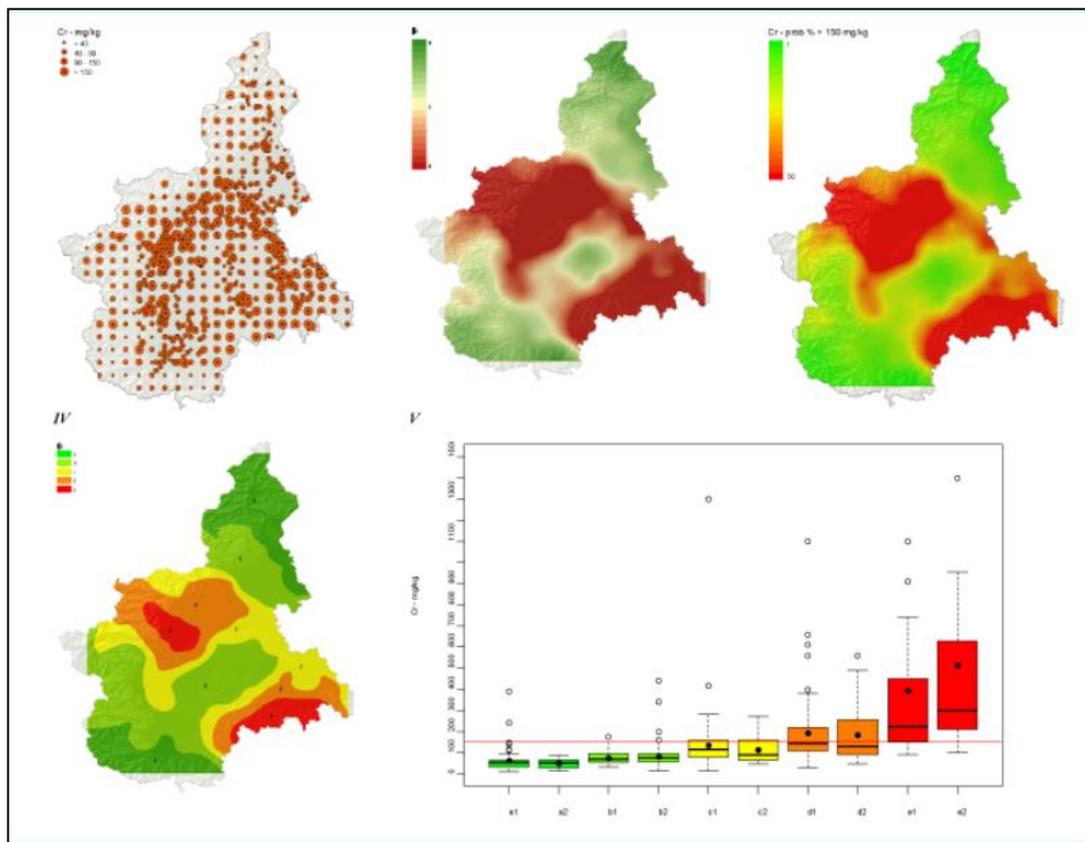


Figura 16 - Spazializzazione della concentrazione di Cromo (Cr) nei suoli del territorio piemontese ed individuazione di aree omogenee di concentrazione. I – Stazioni di monitoraggio per classi di concentrazione in mg/kg. II – Stima della concentrazione in mg/kg. III - Stima delle probabilità (%) di superamento dei limiti di legge . IV – Aree omogenee di concentrazione (a, b, c) ed aree critiche (d, e) con probabilità elevate di superamento dei limiti di legge.

Fonte: Arpa Piemonte - Rete di monitoraggio ambientale dei suoli (Dati aggiornati – Aprile 2014).



CONSIDERAZIONI SULLA RIQUALIFICA AMBIENTALE DEL DP22

In linea generale dalla letteratura esistente risulta che le quantità di Cr e Ni biodisponibili alle colture agricole sono relativamente indipendenti dalla concentrazione totale del metallo nel suolo, ma dipendono sia dal pH del terreno sia dal tipo di pianta.

Nel suolo, a fronte di un elevato contenuto totale dei due elementi, la frazione biodisponibile è bassa, come da letteratura, e i coefficienti di trasferimento suolo-pianta sono anch'essi inferiori a 0,5. Inoltre l'accumulo di questi elementi eventualmente traslocati si ha in stelo e foglie e non in granella. Tutto questo rende possibile eseguire coltivazioni agricole in suoli con livelli di Ni e Cr nell'ordine di alcune centinaia di mg/kg senza conseguenze per le colture e la salute umana.

In territorio di Alessandria ciò è già documentato sperimentalmente dalle estese e produttive coltivazioni agricole nell'area di pianura tra il Fiume Bormida e il Fiume Orba, nel comprensorio Sezzadio-Pedrosa-Alessandria, ove la presenza nei suoli agricoli di elevate concentrazioni naturali di Cromo, Nichel e Colbalto (anche superiori alle CSC della colonna B) è ampiamente documentata e non ha mai determinato problematiche sanitarie o effetti di fitotossicità alle colture.

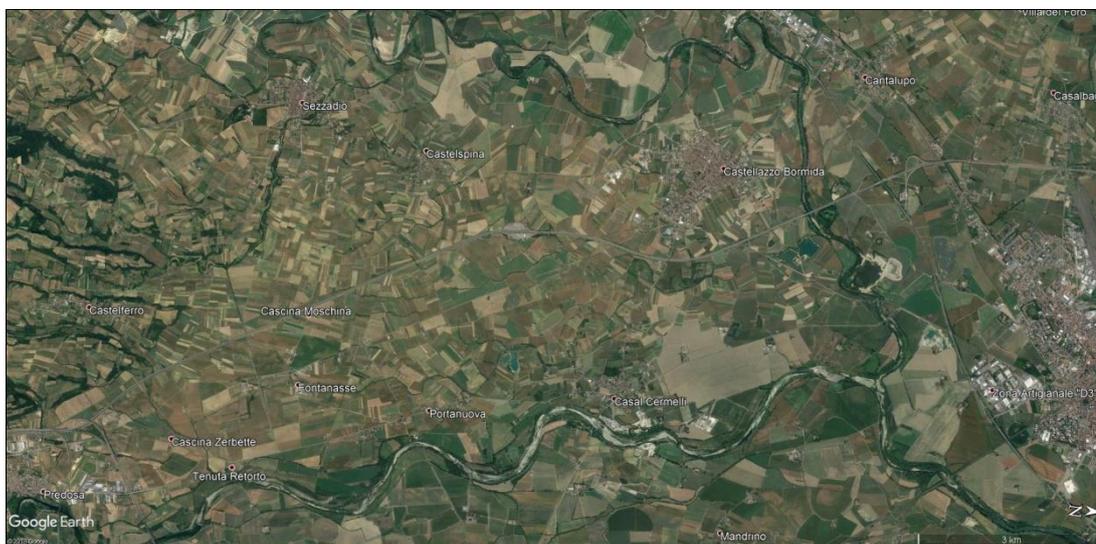


Figura 17 - Coltivazioni agricole dell'area di pianura tra il Fiume Orba e il Fiume Bormida

Nel caso specifico della riqualifica ambientale prevista per il DP22 C.na Romanellotta le future attività agricole (coltivazione cerealicola) andranno ad interessare esclusivamente lo strato superficiale (primi 0,50 m) che sarà realizzato mediante il riporto del terreno vegetale precedentemente rimosso. Infatti nelle coltivazioni cerealicole l'apparato radicale è di tipo fascicolare, e si sviluppa generalmente non oltre i 0,50 m di profondità, ed è costituito da radici primarie, che si originano dal seme, e da radici secondarie, che si sviluppano dai primi nodi interrati del fusto; queste ultime sono le più importanti per l'assorbimento dell'acqua e delle sostanze nutritive e per il sostegno della pianta.



Considerato inoltre che, nello specifico caso del ripristino del sito “DP 22 – Cascina Romanellotta”, il materiale da scavo, contenente Cromo e Nichel, ha un pH superiore a 8 ed è posto, a partire dalla profondità di 1 metro dal piano campagna, sormontato da due strati da 0,50 m di suoli con contenuti di Ni e Cr trascurabili, la possibile traslocazione di detti metalli verso la superficie è da considerarsi estremamente ridotta e i prodotti cresciuti in tale situazione sono da considerarsi privi di rischio sanitario.

Anche le tipiche pratiche agronomiche che potranno essere sviluppate su questa area (arature, rivoltamenti, dissodamenti, ecc.) non potranno raggiungere lo strato di materiali da scavo posto ad un metro di profondità dal p.c..

Alla luce di quanto sopra, è possibile concludere che l'utilizzo di materiale da scavo contenente metalli di origine naturale, Cromo e Nichel, per la riqualifica del sito di deposito “DP 22 – Cascina Romanellotta”, non comporta rischi per le colture e per la salute umana .



Bibliografia consultata

- Adriano D.C. (2001).** Trace elements in terrestrial environment. 2nd Edition pgg 866.
- Angelova V., Ivanova R., Delibaltova V., Ivanov K. (2004).** *Industrial Crops and Products*; 19: 197 – 207.
- Ashraf A., Bibi I., Niazi N.K., Ok Y.S., Murtaza G., Shahid M., Kunhikrishnan A., Mahmood T. (2017).** *Int. J. Phytoremediat.*
<http://dx.doi.org/10.1080/15226514.2016.1256372>
- Berrow M.L., and Reaves G.A. (1984).** In *Proc Intl Conf Environmental Contamination*, CEP Consultants, Edinburg.
- Bettinelli M., Beone G.M., Baffi C., Spezia S., and Nassisi A. (2003).** Characterization of environmental samples in an ophiolitic area of Northern Italy using ICP-OES, ICP-MS and XRF. *Atomic Spectroscopy*; 24 (5); 159 -168.
- Bocchi G., Calanchi N., Dal Rio G., Vianello G. (1976).** Studio chimico-petrografico delle ofioliti comprese tra le valli del torrente Sillaro e del fiume Panaro (Appennino bolognese-modenese). *Atti dell' Accademia delle Scienze dell' Università di Bologna*.
- Bolan N.S., Adriano D., Natesan R., Koo B.J. (2003).** *J. Environ Qual*; 32: 120 -128.
- Bowman R.S., and O'Connor G.A. (1982).** *Soil Sci Soc Am J* ; 46: 933 – 936.
- Bradford G.R., Arkley R.J., Pratt P.F., and Bair F.L. (1967).** *Hilgardia*; 38: 541 – 556.
- Brooks R.R. (1980).** In J.O. Nriagu ed. *Nichel in the Environment*, Wiley, New York.
- Brooks R.R. and Radford C.C. (1978).** *Proc. Royal Soc Lond (Biol)*; 200: 217 – 224.
- Brooks R.R., Lee J, and Jaffre T. (1974).** *J. Ecol*; 62: 493 – 499.
- Brooks R.R., Lee J., Reeves R.D. and Jaffre T. (1977).** *J. Geochem Explor*; 7: 49 – 57.
- Brooks R.R., Shaw S., and Asensi M.A. (1981).** *Physiol. Plant*; 51: 167 – 170.
- Brown P.H., Welch R.M., and Cary E.E. (1987a).** *Plant Physiol.*; 85: 801 – 803.
- Brown P.H., Welch R.M., Cary E.E., and Checkai R.T. (1987b).** *J Plant Nutr*; 10: 1442 – 1455.
- Brown P.H., Welch R.M., and Madison J.T. (1990).** *Plant Soil* 125: 19 – 27.
- Calanchi N. (1993).** Le ofioliti: significato geologico e caratteri petrografico-mineralogici. Cap 2. In : Le ofioliti dell' Appennino emiliano. *Regione Emilia Romagna*; pag 25 – 54.



- Connor J., Shimp N.F., and Tedrow J.C.F. (1957). *Soil Sci*; 83: 65 – 73.
- Dias-Ferreira C., Kirkelund G.M., Ottosen L.M. (2015). *Chemosphere*; 119: 889 – 895.
- D. Lgsi 03 aprile 2006 n. 152, G.U. n 88 del 14 aprile 2006.
- Domingo L.E., and Kyuma K. (1983). *Soil Sci Plant Nutr*; 29: 439 – 452.
- Doner H.E. (1978). *Soil Sci Soc Amer J* 42: 882 – 885.
- Eskew D.L., Welch R.M., and Norvell W.A. (1983). *Science* : 222: 621 – 623.
- Gardea-Torresdey J., Peralta-Videa J., Montes M., De la Rosa G., Corral-Diaz B. (2002). *Bioresour. Technol.*; 92: 229 – 235.
- Hausinger R.P. (1992). In E. Nieboer and J.O. Nriagu, eds. *Nickel and Human Health*, Wiley, New York.
- Kabata-Pendias A., and Pendias H. (1992). *Trace elements in soils and plants*. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Kacálková L., Tlustos P., Száková J. (2014). *Pol. J. Environ Stud* 23 (3): 753 – 761.
- Painter L.I., Toth S.J. and Bear F.E. (1953). *Soil Sci* ; 76: 421 – 429.
- Pierce F.J., Dowdy R.H., and Grigal D.F. (1982). *J Envir Qual*; 11: 416 – 422.
- Rezapour S., Atashpaz B., Moghaddam S. S. and Damalas C.A. (2019). *Science of the Total Environment* 656: 261 – 269.
- Rupp H., Riklebe J., Bolze S., Meissner R. (2010). *Ecol. Engl.* ; 36: 1439 – 1447.
- Sadiq M, and Enfield C.G. (1984a). *Soil Science*: 138: 262 – 270.
- Sadiq M., and Enfield C.G. (1984b). *Soil Science*: 138: 335 – 340.
- Severne B.C. (1974). *Nature*; 248: 807 – 808.
- Shacklette H.T., Hamilton J.C., Boerngen J.C. and Bowles J.M. (1971). In USGS paper 574-D, U.S. Geological Survey, Washington, DC.
- Shanker A.K., Djanaguiraman M., Sudhagar R., Chandrashekar C., Pathmanabhan G. (2004). *Plant Sci*; 166: 1035 – 1043.
- Shewry P.R., and Peterson P.J. (1976). *J Ecol*; 64: 195 – 212.
- Sommers L.E., and Lindsay W.L. (1979). *Soil Sci Soc Am J* 43: 39 – 46.
- Sposito G. and Page A.L. (1984). In *Circulation of metal ions in the environment: Metal ions in biological systems*. Marcel Dekker, New York.



Swaine D.J. (1955). The trace element content of Soils. Commonwealth Bureau Soil Sci(EB), Tech Commun 48. Herald printing Works, York, United Kingdom.

Taghipour M., Jalali M. (2016). *Chemosphere*; 155: 395 – 404.

Tepanosyan G., Sahakyan L., Belyaeva O., Maghakyan N., Saghatelyan A. (2007). *Chemosphere*; 184 : 1230 – 1240.

Valdares J.M.A.S., Gal M., Mingelgrin U., and page A.I. (1983). *J Environ Qual*; 12: 49 – 57.

Vianello G. (1993). Distribuzione di metalli *pesanti nei suoli e nei vegetali delle aree ofiolitiche*. In: *Le ofioliti dell'Appennino emiliano. Regione Emilia Romagna*; pag 131 – 139.

Yusuf M., Fariduddin Q., Hayat S., Ahmad A. (2011). *Bull Environ Contam Toxicol* ; 86: 1 – 17.

Zeng F., Ali S., Zhang H., Ouyang Y., Qiu B., Wu F., Zhang G. (2011). *Environ. Pollut.*; 159: 84-91.

Zhang Y., Yin C., Cao S., Cheng I., Wu G., Guo J. (2018). *Sci Total Environment*; 622 – 623: 1499 – 1508.

COMMITTENTE:



ALTA SORVEGLIANZA:



GENERAL CONTRACTOR:



INFRASTRUTTURE FERROVIARIE STRATEGICHE DEFINITE DALLA
LEGGE OBIETTIVO N. 443/01

TRATTA A.V./A.C. TERZO VALICO DEI GIOVI
PROGETTO ESECUTIVO

Cantiere DP22: cava apri e chiudi "Cascina Romanellotta"

Modifica non sostanziale per il riutilizzo interno all'Opera del materiale da scavo presso il cantiere "DP22 - Cascina Romanellotta" - Relazione attestante la compatibilità ambientale, tecnica ed amministrativa

**ALLEGATO 3: Studio di approfondimento sulla lisciviazione
dei metalli pesanti in falda acquifera**

GENERAL CONTRACTOR	DIRETTORE DEI LAVORI	
Consorzio Cociv		

COMMESSA

I G 5 1

LOTTO

0 2

FASE

E

ENTE

C V

TIPO DOC.

R H

OPERA/DISCIPLINA

D P 2 2 0 0

PROGR.

0 0 2

REV.

A

n. Elab.:

File: IG51-02-E-CV-RH-DP22-00-002-A00

CUP: F81H9200000008

GENERAL CONTRACTOR



ALTA SORVEGLIANZA



IG51-02-E-CV-RH-DP22-00-002-A00

Foglio
2 di 2

INFRASTRUTTURE FERROVIARIE STRATEGICHE DEFINITE DALLA LEGGE OBIETTIVO N. 443/01

TRATTA A.V. / A.C. TERZO VALICO

PIANO DI UTILIZZO DEL TERZO VALICO DEI GIOVI CONSORZIO COCIV

TITOLO ELABORATO:

Studio di approfondimento sulla lisciviazione di metalli pesanti in falda acquifera

Allegato alla relazione di compatibilità ambientale della modifica non sostanziale per il riutilizzo interno all'opera del materiale da scavo presso il cantiere "DP22 – C.na Romanellotta" - Pozzolo Formigaro - Alessandria

REALIZZAZIONE:



REV.	DESCRIZIONE	REALIZZATO	DATA	VERIFICATO	DATA	APPROVATO	DATA
0	Prima Emissione	A. Baietto 	03/07/19	P. Perello 	04/07/19	L. Delle Piane 	05/07/19

Nome file: 19-030_GDP_Report_Romanellotta_RGEO_190705.docx

TUTTI I DIRITTI RISERVATI

INDICE

1	PREMESSA	1
2	APPROCCIO METODOLOGICO	3
3	INQUADRAMENTO GEOLOGICO-IDROGEOLOGICO DEL SETTORE DI STUDIO	6
3.1	Introduzione	6
3.2	Inquadramento geologico	6
3.2.1	Analisi granulometriche	8
3.3	Inquadramento idrogeologico	9
3.3.1	Analisi dei dati pregressi	9
3.3.2	Ricostruzione della piezometria per il settore del deposito	10
3.3.3	Conducibilità idraulica dei materiali oggetto di studio	12
4	ANALISI CHIMICHE DELLE ROCCE DA SCAVO	15
4.1	Introduzione	15
4.2	Analisi chimiche su materiali di scavo	15
4.2.1	Analisi complessiva dei metalli pesanti presenti nelle rocce	15
4.2.2	Test di estrazione sequenziale	16
5	CALCOLO DELLE FRAZIONI MINERALOGICHE E MODELLIZZAZIONE GEOCHIMICA	19
5.1	Descrizione della metodologia geochimica utilizzata	19
5.2	Risultati dello Scenario 1	20
5.2.1	Calcolo dei parametri geochimici di riferimento	20
5.2.2	Fasi solide	25
5.2.3	Soluzione acquosa	28
5.2.4	Variabili influenzanti la cinetica delle reazioni acqua-smarino	33
5.2.5	Osservazioni conclusive	35
5.3	Risultati dello Scenario 2	36
5.3.1	Calcolo dei parametri geochimici di riferimento	36
5.3.2	Fasi solide	40
5.3.3	Soluzione acquosa	42
5.3.4	Variabili influenzanti la cinetica delle reazioni acqua-smarino	48
5.3.5	Osservazioni conclusive	49
5.4	Differenze tra i modelli geochimici dello Scenario 1 e dello Scenario 2	50
6	MODELLIZZAZIONE IDRAULICA DEI METALLI PESANTI NELLA PORZIONE INSATURA 52	
6.1	Introduzione	52

6.2	Analisi dei dati termo-pluviometrici e calcolo dell'evapotraspirazione	52
6.3	Breve richiamo teorico sui processi di flusso nella zona insatura	54
6.4	Modellizzazione dell'infiltrazione efficace nel primo metro di terreno.....	56
6.5	Modellizzazione dei tempi di percolazione di un flusso idrico nell'insaturo fino al raggiungimento della superficie di falda	58
7	SIMULAZIONE DELLA PROPAGAZIONE DI UN ELUATO IN FALDA	64
7.1	Introduzione	64
7.2	Geometria del modello.....	64
7.3	Simulazione del flusso di falda	65
7.4	Simulazione della propagazione del Nichel	66
8	CONCLUSIONI	70
	BIBLIOGRAFIA	73

1 PREMESSA

Il presente studio è stato realizzato da GDP Consultants su incarico del consorzio COCIV. L'obiettivo dello studio è la valutazione di rischio di impatto sulla falda acquifera di metalli pesanti provenienti dalla lisciviazione prodotta da acque meteoriche percolanti attraverso i materiali di scavo che verranno depositati presso il sito di deposito di C.na Romanellotta. In particolare, viene valutato il rischio di inquinamento ad opera di materiali da scavo contenenti Cobalto, Cromo totale e Nichel in concentrazioni superiori ai limiti di cui alla Tabella A, benché nei limiti della Tabella B, dell'allegato 5, alla Parte quarta, del D.lgs 152/06 e ss.mm.ii.

Dal punto di vista autorizzativo, la cava apri/chiudi denominata "DP22 C.na Romanellotta" costituisce parte integrante del Progetto definitivo del Terzo Valico, approvato con Delibera CIPE n. 80/2006. L'attività di coltivazione è stata approvata, ai sensi della LL.RR. 69/78 e 30/99, dal Comune di Pozzolo Formigaro con determina n.5 del 2 marzo 2015. Il Progetto approvato prevede il ripristino dell'area all'originario uso agricolo. In ottemperanza alle suddette prescrizioni, il sito dovrà essere ripristinato all'uso agricolo mediante l'utilizzo di materiale da scavo non inquinato e non pericoloso, proveniente dalla realizzazione dell'Opera, in qualità di sottoprodotto, secondo le previsioni del Piano di Utilizzo del Terzo Valico approvato ai sensi del DM 161/2012.

Dal punto di vista procedurale, il presente studio costituisce un elaborato a supporto della "Modifica non sostanziale al Piano di Utilizzo per il riutilizzo interno all'opera del materiale da scavo presso il cantiere DP22 di C.na Romanellotta". Questo studio è stato elaborato a corredo di una proposta di riqualifica del sito, per verificare la compatibilità ambientale dello stoccaggio di materiali conformi alle CSC di cui alla colonna B dell'allegato 5, alla Parte quarta, del D.lgs 152/06 e ss.mm.ii. per i parametri Cobalto, Cromo totale, e Nichel. Nello specifico, il presente studio ha avuto la finalità di valutare se tali materiali possono determinare fenomeni di contaminazione delle acque sotterranee presenti nell'acquifero sottostante il sito di deposito.

Pertanto, sulla base dell'ambito sopra definito, riscontrate tali esigenze, è stato realizzato uno studio idrogeologico-geochimico dettagliato di cui il presente rapporto descrive lo sviluppo metodologico ed i risultati conseguiti. Lo studio è stato articolato in varie fasi che hanno contemplato l'acquisizione dei dati idrogeologici disponibili, la ricostruzione del modello idrogeologico concettuale, l'analisi chimica delle componenti delle matrici solide dei materiali di scavo che saranno abbancati e dell'acqua di falda sottostante il sito di deposito. L'elaborazione dei dati chimici delle matrici solide e liquide ha consentito di definire le tipologie di inquinanti e le concentrazioni con le quali essi potranno percolare dal sito di deposito di C.na Romanellotta fino in falda. I risultati dell'elaborazione chimica e del modello idrogeologico concettuale sono stati utilizzati per l'implementazione di modelli numerici nella porzione insatura dell'acquifero e di flusso di falda e di trasporto di massa. Tali modelli sono funzionali alla valutazione del rischio di inquinamento della falda da parte di metalli pesanti lisciviati dai materiali di scavo portati presso il sito di deposito di C.na Romanellotta.

Nell'ottica di effettuare uno studio il più cautelativo possibile in relazione ai potenziali di impatto ambientale, sono stati presi in considerazione due diversi scenari di abbancamento, i quali considerano due tipologie di materiali da scavo portati a deposito:

- **SCENARIO 1:** prevede l'abbancamento di un mix di materiali costituiti volumetricamente da un 60% di Argille di Lugagnano, provenienti dal cantiere operativo "COP7-Serravalle" e da un 40% di rocce appartenenti alla Formazione di Molare provenienti dal cantiere operativo "COP20-Radimero". Questo può essere considerato come uno scenario realistico, in quanto rispondente alle reali previsioni di abbancamento dei materiali.
- **SCENARIO 2:** prevede l'abbancamento di materiali derivanti dalla Formazioni di Molare (materiale di scavo in uscita dal cantiere operativo "COP20-Radimero"), in quanto esso presenta le maggiori concentrazioni dei predetti analiti oggetto di sfioramento dei limiti della Colonna A, ma non della Colonna B, della Tabella 1 (All. 5 della parte V del D.Lgs. 152/2006). Questo può essere considerato come uno scenario meno realistico in termini di previsione di materiali da abbancare, benché estremamente cautelativo, in quanto le rocce della formazione del Molare sono quelle che presentano la massima concentrazione di Cr, di Ni e di Co tra le varie formazioni interessate dai due cantieri operativi (COP7 e COP20). Quindi questo scenario corrisponde ad uno scenario limite per valutare il potenziale di inquinamento della falda da parte dei tre metalli pesanti considerati.

La relazione seguente viene sviluppata quindi facendo riferimento ai due scenari di cui sopra.

2 APPROCCIO METODOLOGICO

La valutazione della propagazione in falda acquifera di metalli di transizione - più comunemente, sebbene meno propriamente definiti come “metalli pesanti” - lisciviati da accumuli di terre o rocce da scavo derivanti da sbancamenti, smarini di gallerie infrastrutturali o minerarie, dragaggi portuali, ecc., è un aspetto importante nell’ambito degli studi di impatto ambientale dei siti di deposito. A livello legislativo, il DM 161/2012, in applicazione al Testo Unico Ambientale (D.Lgs. 152/2006), stabiliscono che il riutilizzo delle terre e delle rocce da scavo come sottoprodotti per reinterri, riempimenti, rimodellazioni e rilevati è ammesso, purché venga dimostrata l’assenza di rischi per la salute e per la qualità delle acque superficiali e sotterranee.

La valutazione dei rischi potenziali di contaminazione della falda conseguente al deposito di materiali aventi concentrazioni critiche di metalli di transizione è un procedimento complesso che richiede l’applicazione di opportuni metodi analitici e di modellizzazioni sia geochimiche sia idrogeologiche. La complessità di questa valutazione risiede nel fatto che, per poter esprimere una previsione affidabile sulla propagazione di metalli di transizione in falda acquifera, è in primo luogo necessario quantificare qual è la loro concentrazione attesa nella soluzione acquosa che si forma per interazione tra acque meteoriche e detriti. Ciò richiede l’acquisizione di differenti tipi di dati e l’applicazione di tecniche di modellizzazione geochimica. Successivamente, è possibile simulare la propagazione dei metalli di transizione attraverso la porzione insatura/satura dell’acquifero e valutare gli impatti sui recettori idrici circostanti mediante modellizzazioni idrogeologiche e di trasporto di massa.

Tale metodo è stato applicato in maniera soddisfacente nell’ambito di uno studio di impatto relativo alla cava di C.na Pecorara (Comune di Tortona, AL), costituente un sito di deposito per i materiali di scavo della Galleria di Valico nell’ambito dell’opera “Tratta AV/AC – Terzo Valico dei Giovi”. I risultati di tale studio sono stati presentati al convegno Flowpath 2019 di Milano (Sessione italiana dell’IAH (International Association of Hydrogeology)).

Il metodo applicato per lo studio citato, e riproposto per l’attuale studio in oggetto è basato su: i) analisi chimiche delle terre-rocce di riporto e dell’acqua di falda, ii) test di estrazione sequenziale dei metalli di transizione, iii) analisi granulometriche e mineralogiche delle terre-rocce da abbancare.

Si consideri che la speciazione e lo stato ossido-riduttivo dei metalli di transizione, sia nelle fasi solide sia nella soluzione acquosa, influenza profondamente il loro trasporto e biodisponibilità nell’ambiente (Bernard et al., 1986; Hunt, 1987). Se ci limita alle sole analisi dei contenuti totali di metalli di transizione presenti nei materiali di riporto non si ottengono tutte le informazioni necessarie per valutare il loro effettivo potenziale di mobilizzazione (Ma e Rao 1997, Rodriguez et al. 2009). Pertanto, sussiste il problema di quale procedura di analisi adottare per definire in maniera affidabile il potenziale di rilascio di metalli di transizione in ambiente acquoso. Ad esempio, è prassi che negli studi di contaminazione dei materiali di riporto vengano effettuati test ad estrazione singola, ovvero basati su un solo agente lisciviante. In Italia, il test ad estrazione singola, comunemente noto come test di cessione (o di lisciviazione), si applica a terre e rocce da scavo contenenti matrici materiali di riporto, in ottemperanza al DM 05/02/98 e al DM 161/2012, per verificare se le “matrici materiali di riporto” sono assimilabili al “suolo”, escludendo rischi di contaminazione delle acque sotterranee. Nel caso invece delle terre e rocce da scavo classificabili come sottoprodotti ai sensi del DPR n. 120/2017, privi di materiali di riporto (come nel caso in oggetto discusso) non è prevista l’esecuzione dei test di

cessione, mentre è necessario che tali materiali siano conformi alle CSC di cui alle colonne A o B, Tabella 1, Allegato 5, al Titolo V, della Parte IV, del decreto n. 152 del 2006 in funzione della destinazione d'uso del sito.

Un'altra possibilità è quella di effettuare i test di estrazione sequenziale. Tali test, basati sull'applicazione successiva di estraenti di forza differente, permettono di valutare sia la quantità di metalli di transizione presenti in varie "frazioni" di un campione, sia il loro grado di "solubilizzazione", consentendo una valutazione affidabile del potenziale di contaminazione delle acque ad opera di metalli di transizione lisciviabili in determinate condizioni chimico-fisiche (Tessier et al., 1979; Gleyzes et al., 2002; Quevauviller e Olazabal, 2002). Tra i diversi protocolli di estrazione sequenziale disponibili, quello messo a punto da Tessier et al. (1979) è uno di quelli maggiormente applicati. Tale protocollo prevede l'estrazione del metallo di interesse da cinque diverse frazioni del materiale solido investigato attraverso il ricorso a solventi di forza crescente: 1) frazione scambiabile (ioni adsorbiti), 2) frazione legata ai carbonati, 3) frazione legata agli ossidi e idrossidi di Fe e Mn, 4) frazione legata a sostanze organiche e solfuri e 5) frazione residua legata ai silicati. Mentre i metalli associati alla frazione scambiabile sono facilmente mobilizzabili, quelli legati ai silicati hanno un basso grado di mobilizzazione (Kaasalainen e Yli-Halla, 2003). I metalli legati ai carbonati, agli ossidi di Fe e Mn e alla materia organica sono mobilizzabili più o meno facilmente in funzione delle proprietà chimiche della soluzione acquosa, come pH, Eh, forza ionica, ecc. (Filgueiras et al., 2002).

Nel metodo di seguito illustrato, mediante lo studio geochimico viene simulato il processo di interazione fra 1 kg di acqua meteorica ed una certa quantità di detriti solidi, calcolata in base alla loro porosità, al fine di valutare le concentrazioni dei soluti di interesse nella soluzione acquosa che esce dai detriti di scavo abbancati in cava. È quindi necessario definire sia la composizione chimica dell'acqua di pioggia, che è un esercizio semplice, sia la composizione chimica, la quantità e la superficie reattiva di tutte le fasi solide rilevanti, che è un esercizio assai più complicato, ma che può essere risolto in base ai risultati dei test delle estrazioni sequenziali e delle analisi granulometriche. I dati così ottenuti consentono di simulare il processo di interesse, mediante la tecnica nota come modellizzazione del percorso di reazione, che nel caso in esame è stata effettuata tenendo conto della cinetica di dissoluzione delle fasi solide.

Una volta stimate le concentrazioni dei metalli di transizione nella soluzione acquosa che esce dai materiali di scavo abbancati in cava, è necessario prevedere come la percolazione nella zona insatura e la successiva circolazione in falda modificheranno queste concentrazioni. Teoricamente, per affrontare rigorosamente questo problema bisognerebbe ricorrere a simulazioni numeriche accoppiate di flusso idrico e di trasporto geochimico reattivo (Mayer et al., 2002). Tuttavia, poiché questo approccio è molto complesso è possibile ricorrere alternativamente ad ipotesi semplificate, purché cautelative, sul percorso reattivo dei soluti studiati.

In presenza di una zona insatura che interessa lo spessore dei materiali stoccati e la porzione di terreno naturale sottostante, è opportuno determinare il tasso di infiltrazione dell'acqua meteorica e la sua velocità di percolazione nel terreno, considerando come condizione al contorno gli influssi nei periodi di precipitazioni più intense e in presenza di bassa evapotraspirazione (Jacques et al., 2006). I requisiti e le modalità di gestione di modellizzazioni numeriche nell'insaturo finalizzate allo studio della propagazione di contaminanti sono discusse in dettaglio nel lavoro di Mallants et al. (2010).

L'ultima fase del metodo proposto prevede l'implementazione di modelli numerici di flusso e di trasporto di massa in falda. Con le dovute assunzioni cautelative, tali modellizzazioni possono limitarsi ad una descrizione del processo advettivo-dispersivo in falda, omettendo invece l'accoppiamento dei processi geochimici reattivi, il cui ricorso implica in genere considerevoli difficoltà computazionali in termini di stabilità numerica ed elevate tempistiche di calcolo (Crawford, 1999).

In pratica, per lo studio di valutazione di impatto sulla falda da parte di soluzioni acquose contenenti Cr, Ni e Co, dal punto di vista idrogeologico, sono state effettuate le seguenti analisi (cfr. Capitolo 3):

- analisi dei dati idrogeologici pregressi;
- ricostruzione della piezometria sulla base di un monitoraggio effettuato in Maggio 2018;
- analisi granulometriche su 9 campioni prelevati dal deposito intermedio di C.na Romanellotta;
- analisi infiltrometriche eseguite su 8 punti del sito di deposito.

Dal punto di vista geochimico, sono state effettuate le seguenti analisi (cfr. Capitolo 4):

- analisi del contenuto di metalli pesanti presenti nelle rocce che verranno abbancate nel sito di deposito;
- test di estrazione sequenziale nelle rocce che verranno abbancate nel sito di deposito.

Le suddette analisi hanno permesso di definire il modello idrogeologico di riferimento (zone di alimentazione di falda, direzioni di deflusso, etc.). Le varie analisi chimiche sono state utilizzate per effettuare una modellizzazione "reattiva" acqua-roccia finalizzata alla valutazione della concentrazione di metalli pesanti presenti in un eluato che potrà percolare dal sito di deposito alla falda. Tale modellizzazione è stata svolta sia per lo Scenario 1 (abbancamento del 60% di Argille di Lugagnano e del 40% delle rocce della Formazione Molare), sia per lo Scenario 2 (100% abbancamento delle rocce della Formazione Molare).

Successivamente, per ciascun scenario sono state realizzate due modellizzazioni differenti:

- la prima modellizzazione ha riguardato la simulazione della percolazione di un fluido nella porzione insatura di acquifero. Questa simulazione è stata funzionale a: (i) definizione di un'infiltrazione efficace, mediata su 10 anni di eventi meteorici monitorati, (ii) valutazione delle tempistiche di percolazione attraverso il deposito di materiali da abbancare e confronto con le tempistiche di reazione definite attraverso la geochimica (es. conversione da CrVI a CrIII, massima concentrazione di Ni in soluzione, etc.).
- la seconda modellizzazione ha riguardato la simulazione di un flusso idrico in falda e di trasporto di massa, orientato alla previsione di propagazione di un pennacchio di eluato con le concentrazioni di metalli pesanti precedentemente stimate sulla base dei risultati della geochimica.

3 INQUADRAMENTO GEOLOGICO-IDROGEOLOGICO DEL SETTORE DI STUDIO

3.1 Introduzione

Nel presente capitolo viene descritto il contesto geologico-idrogeologico del settore di studio.

3.2 Inquadramento geologico

L'area d'interesse è situata in Piemonte sud-orientale, nella porzione nord-occidentale della pianura alessandrina. Dal punto di vista geologico l'area ricade nel Bacino di Alessandria, che si estende con asse maggiore orientato SE-NW. I depositi della pianura alessandrina poggiano sulla successione del Bacino terziario Piemontese.

Il Bacino di Alessandria è colmato da depositi alluvionali quaternari, quali:

- depositi fluviali e fluvio-lacustri del Fluviale antico, costituiti da sedimenti a diversa granulometria, fortemente alterati con prodotti di alterazione rossastri, sovrastanti una base di ghiaie alterate che si alternano con i depositi argillosi del Villafranchiano (Pliocene sup. – Pleistocene inf.);
- depositi alluvionali prevalentemente sabbioso-siltoso-argillosi con prodotti di alterazione di colore giallastro, appartenenti al Fluviale medio (Pleistocene medio-inf.);
- depositi alluvionali prevalentemente ghiaiosi con intercalazioni sabbiose e argillose, con un modesto grado di alterazione, appartenenti al Fluviale recente (Pleistocene sup.);
- depositi alluvionali postglaciali di età olocenica prevalentemente sabbioso-argillosi, non sempre distinguibili dal Fluviale recente, soprattutto nelle aree in cui non si osservano netti terrazzi;
- depositi alluvionali attuali.

Come si osserva dallo stralcio della Carta GeoPiemonte realizzata da CNR-IGG (Figura 1), l'area di studio si colloca nell'ambito dei depositi alluvionali del Pleistocene superiore.

A seguito dell'analisi delle stratigrafie dei sondaggi eseguiti per la Linea AC/AV Milano Genova nel 2002, è stata ricostruita la stratigrafia geologica dell'area. Per una descrizione dettagliata delle caratteristiche geologiche locali del sito si può fare riferimento al documento "*Cava apri e chiudi Cascina Romanellotta – Relazione Tecnica*", revisione 2017, a cura del COCIV.

I depositi alluvionali presenti in corrispondenza della cava di C.na Romanellotta hanno le seguenti caratteristiche:

- 0,6-1,0 m di strato di coltivo e materiale ferrettizzato;
- ferrettizzazione molto tenue al di sotto di 1,5 m;
- litotipi presenti: calcari micritici grigi, in minor misura arenarie di color giallo-marrone, in minima parte oficalcici;
- i ciottoli calcarei si presentano spesso con una patina calcitica. La granulometria dei ciottoli è per la massima parte compresa tra 3 e 10 cm, minore è la frazione compresa tra 15 e 20 cm

e più raramente i ciottoli presentano dimensioni di 30 cm. La forma dei ciottoli tende ad essere appiattita;

- ad una profondità di 4-5 m, le alluvioni diventano maggiormente limoso-argillose, mantenendosi tali fino ad una profondità di ca. 15 m, che corrisponde alla profondità massima di indagine.

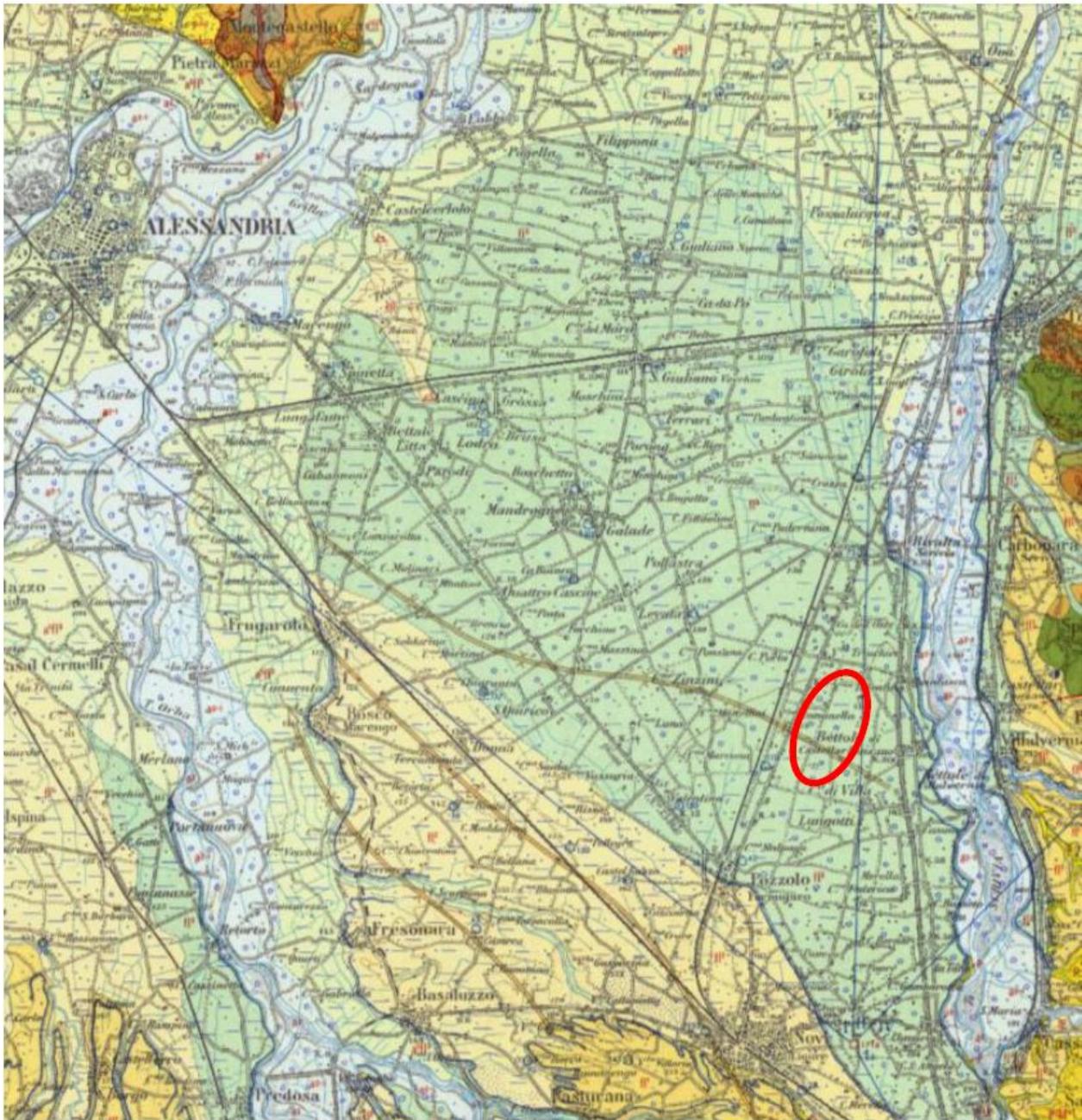


Figura 1 – Stralcio della Carta GeoPiemonte (CNR-IGG) in cui l'ovale rosso delimita il settore di studio.



Figura 2 – Visuale sul sito di deposito di C.na Romanellotta, in una porzione in cui l'abbancamento è già stato concluso.

Allo stato attuale la porzione di cava oggetto di abbancamento e di sistemazione definitiva (con strato superiore di terreno vegetale e di riporto dello sterile precedentemente asportato) si presenta come nell'immagine in Figura 2.

3.2.1 *Analisi granulometriche*

Sono stati prelevati 9 campioni dal deposito intermedio di C.na Romanellotta, di cui 6 relativi al cumulo derivante dal cantiere operativo "COP7 – Serravalle" e 3 relativi al cantiere "COP20 – Radimero", su cui sono state realizzate delle analisi granulometriche.

In Tabella 1 si riporta l'analisi di un campione rappresentativo di un materiale proveniente dal "COP7 – Serravalle", mentre in Tabella 2 si riporta l'analisi di un campione rappresentativo di un materiale proveniente dal "COP20 – Radimero".

Nome prova <i>Metodo</i>	Unità di misura	Risultato e incertezza
Granulometria:		
Frazione > 2cm <i>Met. II.1 D.M. n. 185 del 13/09/99</i>	%	0.65
Frazione compresa tra 2cm e 2mm <i>Met. II.1 D.M. n. 185 del 13/09/99</i>	%	1.18
Frazione compresa tra 2mm e 0.5mm <i>Met. II.5 D.M. n. 185 del 13/09/99</i>	%	3.43
Frazione compresa tra 0.5mm e 0.05mm <i>Met. II.5 D.M. n. 185 del 13/09/99</i>	%	49.75
Frazione compresa tra 0.05mm e 0.025mm <i>Met. II.5 D.M. n. 185 del 13/09/99</i>	%	40.69
Frazione compresa tra 0.025mm e 0.002mm <i>Met. II.5 D.M. n. 185 del 13/09/99</i>	%	3.37
Frazione < 0.002 mm <i>Met. II.1 D.M. n. 185 del 13/09/99</i>	%	0.93

Tabella 1 – Risultati di un'analisi granulometrica di un campione rappresentativo di un materiale proveniente dal cantiere COP7 – Serravalle.

Nome prova <i>Metodo</i>	Unità di misura	Risultato e incertezza
Granulometria:		
Frazione > 2cm <i>Met. II.1 D.M. n. 185 del 13/09/99</i>	%	4.58
Frazione compresa tra 2cm e 2mm <i>Met. II.1 D.M. n. 185 del 13/09/99</i>	%	24.16
Frazione compresa tra 2mm e 0.5mm <i>Met. II.5 D.M. n. 185 del 13/09/99</i>	%	30.71
Frazione compresa tra 0.5mm e 0.05mm <i>Met. II.5 D.M. n. 185 del 13/09/99</i>	%	28.82
Frazione compresa tra 0.05mm e 0.025mm <i>Met. II.5 D.M. n. 185 del 13/09/99</i>	%	11.03
Frazione compresa tra 0.025mm e 0.002mm <i>Met. II.5 D.M. n. 185 del 13/09/99</i>	%	0.19
Frazione < 0.002 mm <i>Met. II.1 D.M. n. 185 del 13/09/99</i>	%	0.51

Tabella 2 – Risultati di un'analisi granulometrica di un campione rappresentativo di un materiale proveniente dal cantiere COP20 – Radimero.

3.3 Inquadramento idrogeologico

3.3.1 Analisi dei dati pregressi

L'acquifero che ospita la falda superficiale è rappresentato dai depositi di conoide del Torrente Scrivia, riconducibili al Fluviale recente del Pleistocene superiore e dai depositi alluvionali attuali. Dal punto di vista geometrico, l'acquifero, costituito da un materasso alluvionale composto da un'alternanza di livelli a geometria lenticolare e tra di loro interdigitati e caratterizzati da sabbie e ghiaie con matrice sabbioso-limosa e limoso-sabbiosa, ha spessore crescente da E verso W e da S verso N. Considerato

il carattere lateralmente discontinuo dei livelli, il materasso alluvionale è caratterizzabile come un acquifero multistrato. Lo spessore ricostruito di tale acquifero raggiunge lo spessore massimo di 110-130 m nella zona di Rivalta-S.Giuliano, corrispondente al settore meridionale e orientale dell'area di studio.

Il principale elemento drenante a grande scala della falda nel Bacino di Alessandria è il Fiume Tanaro. Il tetto della superficie freatica oscilla stagionalmente in un intervallo di pochi metri, mediamente 2-3 fino a un massimo di 5, senza variare la morfologia della superficie freatica. Il gradiente idraulico è mediamente compreso tra 3×10^{-3} e 5×10^{-3} .

La falda è alimentata sia per infiltrazione di acque meteoriche nelle zone apicali delle conoidi ai bordi della pianura, sia per infiltrazione diretta nelle aree in cui la litologia superficiale è costituita da sedimenti più permeabili.

3.3.2 Ricostruzione della piezometria per il settore del deposito

Per quanto concerne l'entità dell'escursione stagionale della falda freatica individuata nella zona in studio, i dati disponibili in bibliografia indicano che essa si attesta su valori inferiori od uguali a circa 1,5 m. Come già specificato all'inizio del presente paragrafo l'intervento in progetto insisterà su terreni sede dell'acquifero freatico, non andando tuttavia ad interferire con la falda libera medesima. Infatti nel settore ove è stata misurata la massima quota freatica (-8,0 m dal p.c.), in condizioni di minima soggiacenza verrà mantenuto un franco pari a 1,5 m circa.

Codice piezometro	Quota p.c. [m.s.l.m.]	Soggiacenza [m]
L2-S33 bis	164.0	6.2
L3-S29	148.0	8.6
SMC01	159.6	8.7
SMC02	160.1	9.1
SMC03	161.6	8.0
SMC04	162.5	11.9
SMC05	164.0	6.5
SMC06	165.6	7.0
SMD01	157.9	7.7
SMD02	158.4	7.3
SMD04	158.8	8.3
Pz3-DICR	156.2	8.0
Pz4-DICR	159.0	8.1
Pz5-DICR	158.5	8.1
Pz6-DICR	157.0	8.1
Pz7-DICR	157.6	7.4
SP1-Romanellotta	155.7	11.1
SP2-Romanellotta	157.1	8.1
SP3-Romanellotta	152.9	8.6
SP4-Romanellotta	152.4	9.0
P-PO-304	161.0	8.9
P-TO-300	160.0	8.7
P-PO-031	176.0	7.8
P-NL-041	176.0	3.2

Tabella 3 – Elenco dei piezometri e relative misure utilizzate per la ricostruzione piezometrica per il mese di Maggio 2018. Piezometri selezionati nell’areale circostante C.na Romanellotta.

Sulla base dei dati di monitoraggio dei pozzi e dei piezometri presenti nell’areale circostante C.na Romanellotta (Tabella 3), è stata ricostruita la piezometria per un’area di 2-2.5 km di raggio dalla cava, riportata in Figura 3. La piezometria ottenuta è relativa al mese di Maggio 2018. Tale periodo è stato prescelto tra i vari mesi di monitoraggio disponibili, per il quantitativo relativamente elevato di dati a disposizione e per il fatto che in questo periodo il livello di falda si collocava ad una quota elevata (quindi di minima soggiacenza relativa rispetto al piano campagna).

Nel settore, come osservabile dall’immagine, sono presenti un certo numero di laghi di falda, corrispondenti a scavi effettuati nell’ambito di attività minerarie pregresse legate al recupero di inerti.

Nel settore rappresentato **il flusso di falda ha una direzione da SSE verso NNW**. Il flusso di falda risulta in buona parte in equilibrio con il Torrente Scrivia, ubicato a ca. 2.5 km ad Est de C.na Romanellotta, mentre in alcuni tratti il Torrente alimenta probabilmente l’acquifero. Il gradiente idraulico medio è intorno a 0,55%.

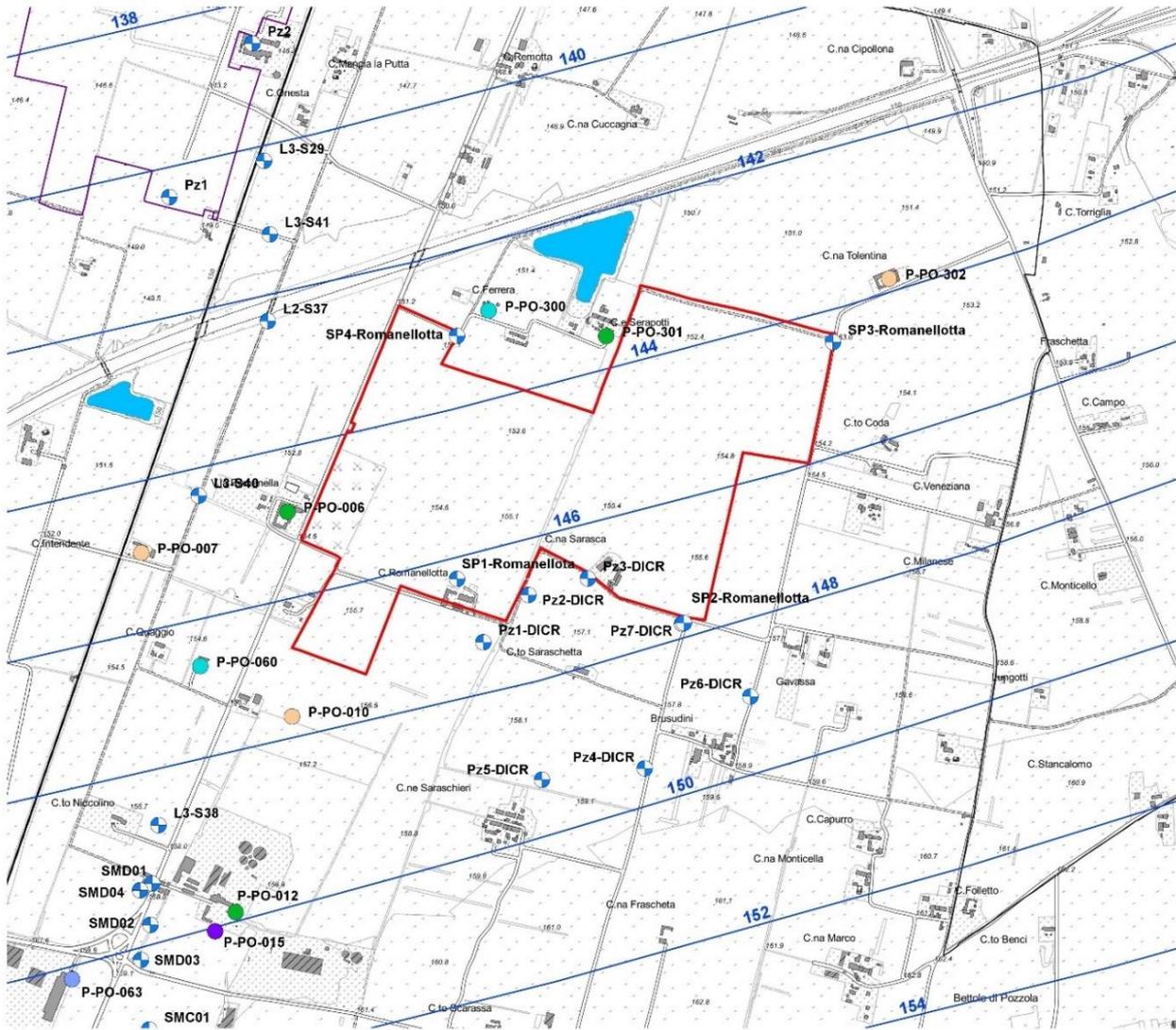


Figura 3 – Carta piezometrica del settore di studio riferita a Maggio 2018. Le superfici azzurre sono riferite ai laghi di falda.

3.3.3 Conducibilità idraulica dei materiali oggetto di studio

Per il settore in esame sono disponibili diverse misure di conducibilità idraulica. Relativamente ai depositi alluvionali, nell'ambito del progetto della Galleria artificiale di Pozzolo, riportate nel rapporto "Galleria artificiale Pozzolo dal km 40+794 al km al km 42+772,80" del Consorzio Cociv (cod. IG51-02-E-CV-RO-GA1M-0X-010_A00) redatta dal Dott. Anselmi, sono state realizzate delle prove (trincee realizzate in corrispondenza alla Trincea Cascina Capri e alla Trincea Cascina Favetta Spalla) che hanno permesso di stimare la conducibilità idraulica dei depositi alluvionali con valori compresi tra 1×10^{-5} e 2.5×10^{-4} m/s.

Inoltre, nell'ambito degli approfondimenti idrogeologici, previsti per la redazione del Progetto Definitivo della linea A.C. di III Valico Milano Genova, è stata effettuata una prova di pompaggio di lunga durata su un laghetto in falda situato alla periferia est di Pozzolo Formigaro, nei pressi di Cascina S. Maria,

a ca. 500 m in linea d'aria di distanza dal limite del sito di deposito di C.na Romanellotta. Il valore di conducibilità idraulica ricavato per questo sito è compreso tra 2×10^{-4} e 3×10^{-4} m/s.

Oltre a tali indagini sono stati condotti dei test idraulici nell'area del deposito di C.na Romanellotta, specificamente realizzati nell'ambito del presente studio per fornire dei dati affidabili su cui basare le modellizzazioni idrauliche di flusso. Nello specifico sono state realizzate delle prove infiltrometriche sui seguenti materiali:

- Materiali di riporto (sterili precedentemente rimossi e ricoprenti una parte dei materiali di scavo già messi a banco)
- Depositi alluvionali (materiali naturali in sito)
- Materiali di scavo messi a banco

In tutto sono state realizzate 9 prove infiltrometriche, la cui ubicazione è in parte rappresentata in Figura 4. Le prove sono state effettuate con infiltrometro a doppio anello, il quale permette la determinazione del coefficiente di permeabilità verticale secondo la procedura riportata nelle raccomandazioni AGI 1977. I valori di conducibilità idraulica così ottenuti sono i seguenti:

Materiale di deposito (smarino)	
COD.	Permeabilità [m/s]
2	6.26E-06
4	5.77E-06
6	3.88E-06
MEDIA	5.30E-06

Materiale sterile	
COD.	Permeabilità [m/s]
1	1.37E-04
3	1.20E-04
5	1.48E-04
MEDIA	1.35E-04

Materiale naturale in sito	
COD.	Permeabilità [m/s]
1	1.58E-04
3	9.70E-05
MEDIA	1.28E-04



Figura 4 – Ubicazione di 6 degli 8 punti in cui sono state effettuate le prove infiltrometriche.

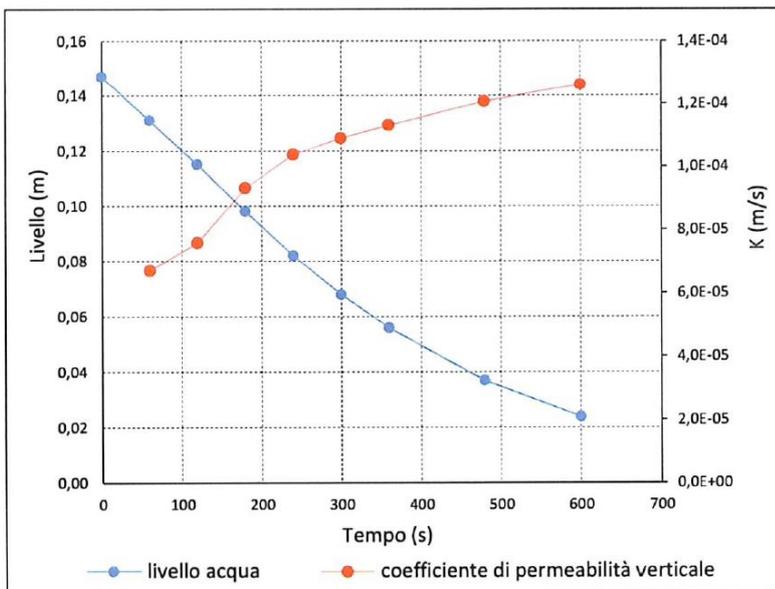


Figura 5 – Fotografia relativo al test di infiltrazione e grafico relativo al monitoraggio degli abbassamenti del livello nel tempo.

4 ANALISI CHIMICHE DELLE ROCCE DA SCAVO

4.1 Introduzione

In questo capitolo viene descritto l'insieme delle analisi realizzate per la caratterizzazione chimica sia delle rocce da scavo che saranno oggetto di abbancamento presso il sito di deposito di C.na Romanellotta. Si sottolinea che per la caratterizzazione della composizione chimica delle rocce sono state effettuate due tipologie di analisi che hanno permesso di ottenere complessivamente un grado di approfondimento conoscitivo molto elevato: (1) analisi complessiva dei metalli pesanti presenti nelle rocce e (2) analisi dei metalli pesanti presenti nelle rocce tramite estrazioni sequenziali; i risultati di queste due tipologie di analisi sono utilizzati per effettuare la successiva modellizzazione geochemica di dettaglio.

Nel paragrafo 4.2 vengono riportate le varie analisi realizzate su campioni di roccia e su materiali di scavo prelevati dai cumuli di deposito intermedi di C.na Romanellotta, nel paragrafo 4.4 viene discusso l'esito di una modellizzazione geochemica dell'interazione acqua-roccia finalizzata a determinare la concentrazione dei diversi metalli pesanti in un eluato che percola dal sito di deposito verso la falda.

Come descritto in premessa (cfr. Capitolo 1), le modellizzazioni sono state effettuate per i due scenari di riferimento: Scenario 1 (abbancamento del 60% di Argille di Lugagnano e del 40% delle rocce della Formazione Molare) e per lo Scenario 2 (100% abbancamento delle rocce della Formazione Molare).

4.2 Analisi chimiche su materiali di scavo

4.2.1 Analisi complessiva dei metalli pesanti presenti nelle rocce

Nell'ambito delle attività di controllo ed attuazione del Piano di Utilizzo del Terzo Valico, il materiale da scavo conferito a deposito viene appositamente qualificato dal punto di vista ambientale attraverso specifiche analisi di laboratorio condotte ai sensi dell'allegato 4 del DM 161/2012.

Inoltre, nell'ambito di uno studio, del tutto analogo a quello attuale, realizzato nel 2018 per la valutazione di impatto sulla falda dovuto alla lisciviazione di metalli pesanti contenuti in materiali di scavo da abbancare in C.na Pecorara (Tortona, AL), era stata effettuata l'analisi di campioni di roccia appartenenti alla Formazione del Molare e rappresentativi dei tratti di opera ancora da scavare nel cantiere operativo COP-20-Radimero. I risultati di tali campioni hanno mostrato alcuni superamenti delle concentrazioni soglia di contaminazione (CSC), benché nei limiti di Colonna B, per quanto riguarda gli analiti del Cromo totale, Nichel e Cobalto.

Ad integrazione delle suddette analisi sono stati prelevati ulteriori campioni di materiale da scavo, presenti presso il deposito intermedio di C.na Romanellotta, di cui in particolare alcuni campioni appartenenti alla Formazione delle Argille di Lugagnano che hanno mostrato dei superamenti della Colonna A, benché nei limiti di Colonna B.

4.2.2 Test di estrazione sequenziale

La facilità con cui un metallo può essere immesso nell'ambiente è funzione della natura del tipo di fase mineralogica in cui è presente e del tipo di legame chimico con cui è legato agli altri componenti chimici all'interno di tale fase. La distribuzione dei metalli nelle varie fasi e la modalità di legame viene in genere valutata attraverso l'esecuzione di estrazioni sequenziali, ovvero prove di aggressione chimica del terreno da esaminare che prevedono l'estrazione dell'analita di interesse dalla matrice solida con solventi opportunamente selezionati. Tra i diversi protocolli di estrazione, quello messo a punto da Tessier et al. (1979) è quello maggiormente utilizzato in quanto coniuga una relativa facilità di analisi ed una buona efficacia di risultati: questo protocollo è stato utilizzato anche per il presente studio (con alcune variazioni operative di seguito specificate). Tale protocollo include l'estrazione da cinque diverse frazioni del materiale investigato dalle quali il metallo di interesse è mobilizzato con solventi di forza crescente:

- frazione scambiabile (ioni adsorbiti)
- frazione legata ai carbonati
- frazione legata agli ossidi e idrossidi di Fe e Mn
- frazione legata a sostanze organiche e solfuri
- frazione residua.

Per ciascuna estrazione è stata eseguita la determinazione dei seguenti metalli mediante ICP-OES: Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn, secondo specifiche di lettura del metodo EPA 200.7.

I risultati dei test di estrazione sequenziale effettuati sui alcuni dei campioni prelevati i cui valori sono risultati essere relativamente maggiori per i parametri in oggetto (Cr, Ni e Co), sono riportati in Tabella 4 e in Tabella 5, rispettivamente per le rocce della Formazione di Molare e per le rocce della Formazione delle Argille di Lugagnano. I valori ottenuti sono utilizzati nell'ambito della modellizzazione geochimica descritta nel paragrafo 5.

Descrizione campione	Formazione di Molare - C5					Formazione di Molare - C6					Formazione di Molare - C7				
	Metalli scambiabili	Metalli legati ai carbonati	Metalli legati agli ossidi di ferro e manganese	Metalli legati alla sost. organica	Metalli residuali	Metalli scambiabili	Metalli legati ai carbonati	Metalli legati agli ossidi di ferro e manganese	Metalli legati alla sost. organica	Metalli residuali	Metalli scambiabili	Metalli legati ai carbonati	Metalli legati agli ossidi di ferro e manganese	Metalli legati alla sost. organica	Metalli residuali
Cadmio (mg/Kg ss)	< 0.67	< 0.67	< 0.67	< 0.67	< 0.67	< 0.67	< 0.67	< 0.67	< 0.67	< 0.67	< 0.67	< 0.67	< 0.67	< 0.67	< 0.67
Cobalto (mg/Kg ss)	< 0.90	1.47	3.7	< 0.90	25.6	< 0.904	2.25	5.93	1.01	37.8	< 0.904	3.39	8.4	< 0.90	33.3
Cromo tot (mg/Kg ss)	< 1.10	< 1.10	12.9	4.1	1900	< 1.10	< 1.10	13.5	4.4	2250	< 1.10	< 1.10	15.2	4.6	2330
Manganese (mg/Kg ss)	< 0.532	192	31.4	16.3	691	< 0.532	221	47.8	18.8	840	< 0.532	202	62.3	17	784
Nichel (mg/Kg ss)	< 1.14	19.6	133	14.2	962	< 1.14	18.5	141	11.5	1077	< 1.14	20.6	148	11	1202
Piombo (mg/Kg ss)	< 1.17	< 1.17	< 1.17	< 1.17	12.4	< 1.17	< 1.17	< 1.17	< 1.17	35.9	< 1.17	< 1.17	< 1.17	< 1.17	6.55
Rame (mg/Kg ss)	< 0.819	< 0.82	2.34	1.03	54.1	< 0.819	< 0.82	3.44	1.57	72.5	< 0.819	< 0.82	4.22	1.21	84.1
Zinco (mg/Kg ss)	< 1.17	< 1.17	< 1.17	< 1.17	67.5	< 1.17	< 1.17	< 1.17	< 1.17	75.2	< 1.17	< 1.17	1.17	< 1.17	86.7

Tabella 4 – Valori analitici dei metalli pesanti ottenuti con il metodo delle estrazioni sequenziali per la Formazione di Molare. Tali valori sono stati utilizzati nelle valutazioni relative sia allo Scenario 1, sia allo Scenario 2.

Descrizione campione	Argille di Lugagnano - 19LA04531					Argille di Lugagnano - 19LA04532					Argille di Lugagnano - 19LA04533				
	Metalli scambiabili	Metalli legati ai carbonati	Metalli legati agli ossidi di ferro e manganese	Metalli legati alla sost. organica	Metalli residuali	Metalli scambiabili	Metalli legati ai carbonati	Metalli legati agli ossidi di ferro e manganese	Metalli legati alla sost. organica	Metalli residuali	Metalli scambiabili	Metalli legati ai carbonati	Metalli legati agli ossidi di ferro e manganese	Metalli legati alla sost. organica	Metalli residuali
Asenico (mg/Kg ss)	1.6	< 1.17	< 1.17	< 1.17	< 1.17	2.02	< 1.17	< 1.17	< 1.17	< 1.17	< 1.17	< 1.17	< 1.17	< 1.17	< 1.17
Cobalto (mg/Kg ss)	< 0.230	< 0.230	< 0.230	< 0.230	1.12	< 0.230	< 0.230	< 0.230	< 0.230	< 0.230	< 0.230	< 0.230	< 0.230	< 0.230	0.709
Cadmio (mg/Kg ss)	< 0.748	< 0.748	< 0.748	< 0.748	6.46	< 0.748	< 0.748	1.02	< 0.748	12.8	< 0.748	< 0.748	1.33	< 0.748	5.63
Cromo tot (mg/Kg ss)	< 0.614	< 0.614	6.44	< 0.614	293	< 0.614	< 0.614	4.6	< 0.614	388	< 0.614	< 0.614	3.35	< 0.614	432
Cromo VI (mg/Kg ss)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rame (mg/Kg ss)	< 0.499	< 0.499	< 0.499	< 0.499	45.6	< 0.499	< 0.499	< 0.499	< 0.499	48.6	< 0.499	< 0.499	< 0.499	< 0.499	51.6
Mercurio (mg/Kg ss)	< 0.518	< 0.518	< 0.518	< 0.518	< 0.518	< 0.518	< 0.518	< 0.518	< 0.518	< 0.518	< 0.518	< 0.518	< 0.518	< 0.518	< 0.518
Nichel (mg/Kg ss)	< 1.13	< 1.13	7.48	< 1.13	209	< 1.13	1.63	8.45	< 1.13	203	< 1.13	3.02	11.1	< 1.13	200
Piombo (mg/Kg ss)	< 1.24	< 1.24	< 1.24	< 1.24	< 1.24	< 1.24	< 1.24	< 1.24	< 1.24	29.7	< 1.24	< 1.24	< 1.24	< 1.24	12.3
Zinco (mg/Kg ss)	< 0.244	< 0.244	1.98	< 0.244	84.8	< 0.244	< 0.244	2.52	< 0.244	117	< 0.244	0.457	3.27	< 0.244	77.4

Tabella 5 – Valori analitici dei metalli pesanti ottenuti con il metodo delle estrazioni sequenziali per la Argille di Lugagnano. Tali valori sono stati utilizzati nelle valutazioni relative allo Scenario 1.

Sostanzialmente le analisi di estrazione sequenziale eseguite mettono in evidenza il fatto che, sia per il Molare sia per le Argille di Lugagnano, le specie chimiche di interesse sono per la gran parte dei casi legati ai reticoli cristallini di fasi silicatiche, ovvero a fasi mineralogiche che vengono intaccate solo nell'ultimo livello di attacco chimico. Al primo livello di attacco, che riguarda ioni legati alla fase solida con legami deboli (perlopiù adsorbiti), non viene estratto quasi nulla. Nei successivi tre livelli di attacco, che riguardano gli ioni legati nei reticoli cristallini di fasi carbonatiche, di ossidi e alla materia organica, vengono estratte modeste quantità di ioni metallici.

5 CALCOLO DELLE FRAZIONI MINERALOGICHE E MODELLIZZAZIONE GEOCHIMICA

5.1 Descrizione della metodologia geochimica utilizzata

Come descritto in premessa, la metodologia di seguito illustrata è stata applicata per il calcolo della composizione chimica dell'acqua di pioggia modificata per interazione con lo smarino abbancato nel deposito di C.na Romanellotta.

Come definito precedentemente (cfr Capitolo 1), sono successivamente indagati due scenari che prevedono l'abbancamento di materiali differenti:

- **Scenario 1** (abbancamento del 60% di Argille di Lugagnano e del 40% delle rocce della Formazione Molare), definibile come uno scenario realistico.
- **Scenario 2** (100% abbancamento delle rocce della Formazione Molare), definibile come uno scenario limite.

Non sono state invece considerate le reazioni cinetiche derivanti utilizzando la composizione chimica delle altre formazioni oggetto di scavo, considerato che quanto preso in considerazione nei due scenari considera i contenuti relativamente maggiori di metalli pesanti presenti nelle formazioni litologiche in arrivo dai cantieri operativi previsti per C.na Romanellotta.

Per entrambi gli scenari, allo scopo di valutare le probabili concentrazioni in acqua delle fasi potenzialmente inquinanti è stata eseguita una modellizzazione idrogeochimica. Per tale modellizzazione si è partiti dal presupposto che l'acqua che infiltrerà nel deposito sarà sostanzialmente l'acqua piovana proveniente dalle precipitazioni che nel tempo cadranno sulla superficie del deposito stesso. Una volta attraversato il deposito e dopo aver interagito con esso, acquisendo per interazione con le fasi solide che lo compongono una determinata composizione, quest'acqua di infiltrazione proseguirà il suo percorso sotterraneo verso la sottostante zona satura e quindi verso la falda.

La composizione chimica dell'acqua di pioggia modificata per interazione con l'ipotetico smarino, costituito da un mix di rocce della Formazione di Molare e delle Argille di Lugagnano, per lo Scenario 1, e dalle sole rocce della Formazione di Molare, per lo Scenario 2, è stata calcolata mediante una modellizzazione del percorso di reazione in modalità cinetica, ossia in funzione del tempo. Questo esercizio di modellizzazione geochimica è stato effettuato utilizzando il *software package* EQ3/6 (Wolery e Jarek, 2003), corredato del *database* termodinamico più recente, denominato data0.ymp.R5 (Wolery e Jove-Colon, 2007).

5.2 Risultati dello Scenario 1

5.2.1 Calcolo dei parametri geochimici di riferimento

Come descritto in premessa (cfr. Capitolo 1), nei calcoli che seguono si è assunto un deposito costituito da materiali di scavo volumetricamente costituiti da un 40% di rocce della Formazione di Molare (provenienti dal cantiere “COP20-Radimero”) e da un 60% di banco di riporto è costituito dalle Argille di Lugagnano, provenienti dal cantiere “COP7-Serravalle”.

La composizione iniziale dell’acqua di pioggia è stata ricostruita equilibrando la soluzione acquosa con CO₂ gassosa, ad una P_{CO2} di 10^{-3.5} bar, valore atmosferico medio, mentre le concentrazioni iniziali di tutti i componenti chimici sono state considerate trascurabili e poste uguali a 10⁻⁹ mol/kg.

Si è ipotizzato che lo smarino sia costituito dalle seguenti tre fasi solide primarie:

- una soluzione solida ideale di minerali del serpentino, costituita principalmente da crisotilo [Mg₃Si₂O₅(OH)₄] con quantità subordinate di serpentino di ferro bivalente o greenalite [Fe₃Si₂O₅(OH)₄], serpentino di Cromo [Cr₂Si₂O₅(OH)₄], serpentino di manganese bivalente [Mn₃Si₂O₅(OH)₄] e serpentino di Nichel o pecoraite [Ni₃Si₂O₅(OH)₄], in ordine di importanza decrescente; questa soluzione solida viene denominata per semplicità serpentino nel seguito;
- una soluzione solida ideale di carbonati, formata quasi interamente da calcite [CaCO₃], accompagnata da quantità subordinate di rodocrosite [MnCO₃], gaspeite [NiCO₃] e sferocobaltite [CoCO₃], in ordine di importanza decrescente; questa soluzione solida è chiamata per semplicità calcite nel seguito;
- quarzo, che è stato aggiunto per completare fisicamente il materiale, nonostante siano presenti, in quantità minori, anche altre fasi solide, come plagioclasti, illite, caolinite, miche, anfiboli, pirofillite ed ossi-idrossidi di Fe nelle Argille di Lugagnano (Dondi e Fabbri, 1996) e anfiboli ed epidoto nella Formazione di Molare (Gelati et al. 2010).

Le frazioni molari di MnCO₃, NiCO₃ e CoCO₃ nella calcite sono state calcolate in base ai contenuti medi di Mn, Ni e Co legati ai carbonati, risultanti dalle estrazioni sequenziali (cfr. Tabella 4 e Tabella 5), ed al contenuto di calcite, stimato in base a dati di letteratura. I contenuti medi di metalli legati ai carbonati dei campioni C5, C6 e C7, rappresentativi della Formazione di Molare, sono Mn = 205 mg/kg, Ni = 19.6 mg/kg, e Co = 2.37 mg/kg, mentre i contenuti medi di metalli legati ai carbonati dei campioni S1_C2 20190606, S1_C3 20190606 e S3_C12 20190524, rappresentativi delle Argille di Lugagnano, sono Mn = 78.6 mg/kg, Ni = 1.9 mg/kg, e Co = 0.75 mg/kg¹. Per la Formazione di Molare, è stata considerata una quantità di calcite di 1.20 moli/kg, corrispondente ad un contenuto del 12% in peso, valore tipico delle arenarie di questa unità (Gelati et al. 2010). Per le Argille di Lugagnano, è stata ipotizzata una quantità di calcite di 1.75 moli/kg, corrispondente ad un contenuto del 17.5% in peso, valore medio dei dati di Dondi e Fabbri (1996).

Le frazioni molari di MnCO₃, NiCO₃ e CoCO₃ nella calcite sono state calcolate dividendo i contenuti medi dei metalli legati ai carbonati (risultanti dalle estrazioni sequenziali e trasformati in moli/kg) per le quantità di calcite, espresse in moli/kg, ottenendo:

¹ Il dato del Co corrisponde al limite di rilevabilità.

- $3.11 \cdot 10^{-3}$ per lo $MnCO_3$, $2.78 \cdot 10^{-4}$ per lo $NiCO_3$, e $3.35 \cdot 10^{-5}$ per il $CoCO_3$ della calcite contenuta nella Formazione di Molare;
- $8.19 \cdot 10^{-4}$ per lo $MnCO_3$, $1.88 \cdot 10^{-5}$ per lo $NiCO_3$, e $7.26 \cdot 10^{-6}$ per il $CoCO_3$ della calcite contenuta nelle Argille di Lugagnano.

Per il materiale composito (40% Formazione di Molare + 60% Argille di Lugagnano), la quantità di calcite presente è pari a $1.20 \cdot 0.4 + 1.75 \cdot 0.6 = 1.53$ moli/kg, con frazioni molari di $1.74 \cdot 10^{-3}$ per lo $MnCO_3$, $1.22 \cdot 10^{-4}$ per lo $NiCO_3$, e $1.78 \cdot 10^{-5}$ per il $CoCO_3$.

Un approccio analogo è stato adottato per calcolare le frazioni molari dei differenti componenti del serpentino. Per la Formazione di Molare, è stata considerata una quantità di serpentino di 1.89 moli/kg, corrispondente ad un contenuto del 52.5% in peso, valore tipico delle arenarie di questa unità (Gelati et al. 2010). Per le Argille di Lugagnano, è stata adottata una quantità di serpentino di 0.419 moli/kg, corrispondente ad un contenuto del 11.6% in peso (valore medio di clorite + smectite; dati di Dondi e Fabbri, 1996).

I contenuti medi dei metalli residuali risultanti dalle estrazioni sequenziali dei campioni C5, C6 e C7, rappresentativi della Formazione di Molare, sono Mn = 772 mg/kg, Ni = 1080 mg/kg, e Cr = 2160 mg/kg, mentre i contenuti medi dei metalli residuali dei campioni S1_C2 20190606, S1_C3 20190606 e S3_C12 20190524, rappresentativi delle Argille di Lugagnano, sono Mn = 313 mg/kg, Ni = 204 mg/kg e Cr = 371 mg/kg.

Le frazioni molari di $Mn_3Si_2O_5(OH)_4$, $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ e $Cr_2Si_2O_5(OH)_4$ nel serpentino sono state calcolate dividendo i contenuti medi dei metalli residuali (risultanti dalle estrazioni sequenziali e trasformati in moli/kg) per le quantità di serpentino, espresse in moli/kg, ottenendo:

- $7.41 \cdot 10^{-3}$ per lo $Mn_3Si_2O_5(OH)_4$, $9.71 \cdot 10^{-3}$ per lo $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ e $2.19 \cdot 10^{-2}$ per il $Cr_2Si_2O_5(OH)_4$ per quanto concerne il serpentino contenuto nella Formazione di Molare;
- $1.36 \cdot 10^{-2}$ per lo $Mn_3Si_2O_5(OH)_4$, $8.29 \cdot 10^{-3}$ per lo $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ e $1.70 \cdot 10^{-2}$ per il $Cr_2Si_2O_5(OH)_4$ per quanto concerne il serpentino presente nelle Argille di Lugagnano.

E' probabile che il ferro della frazione residuale delle estrazioni sequenziali sia ascrivibile solo in parte al serpentino; pertanto, la frazione molare di $Fe_3Si_2O_5(OH)_4$ del serpentino (contenuto sia nella Formazione di Molare sia nelle Argille di Lugagnano) è stata considerata uguale al rapporto molare $Fe/(Mg + Fe) = 0.0672$, di 39 analisi di letteratura del serpentino (Cristi Sansone et al., 2012) i cui contenuti mediani di MgO e FeO sono del 36.68 e del 4.71 % in peso, rispettivamente.

Per il materiale composito (40% Formazione di Molare + 60% Argille di Lugagnano), la quantità di serpentino presente è pari a $1.89 \cdot 0.4 + 0.419 \cdot 0.6 = 1.01$ moli/kg, con frazioni molari di $1.11 \cdot 10^{-2}$ per lo $Mn_3Si_2O_5(OH)_4$, $8.86 \cdot 10^{-3}$ per lo $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$, $1.90 \cdot 10^{-2}$ per il $Cr_2Si_2O_5(OH)_4$ e $6.72 \cdot 10^{-2}$ per il $Fe_3Si_2O_5(OH)_4$.

Va sottolineato che il ferro presente nel serpentino è stato interamente considerato allo stato bivalente, seguendo l'ipotesi prevalente nella letteratura geochimica pertinente, nonostante dati recenti ottenuti in spettroscopia Mössbauer (Klein et al., 2009) ed in spettroscopia XANES (*X-ray absorption near-edge structure*; Andreani et al., 2013) indicano che una frazione considerevole del ferro presente nel serpentino sarebbe allo stato trivalente.

Le quantità di calcite e serpentino nel materiale composito e le loro composizioni sono riassunte nella seguente tabella, in cui Y indica il gruppo CO_3 della calcite e il gruppo $\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ del serpentino.

Minerali	Quantità			Frazioni molari						
	moli/kg	g/kg	wt%	Mg-Y	Ca-Y	Fe-Y	Ni-Y	Mn-Y	Cr-Y	Co-Y
Calcite	1.53	153	15.3	-	9.98E-01	-	1.22E-04	1.74E-03	-	1.78E-05
Serpentino	1.01	280	28.0	8.94E-01	-	6.72E-02	8.86E-03	1.10E-02	1.90E-02	-
Quarzo	9.44	567	56.7	-	-	-	-	-	-	-

Il contenuto di quarzo (wt%) è stato ottenuto per differenza a 100, mentre le frazioni di CaCO_3 nella calcite e di $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ nel serpentino sono state calcolate per differenza a 1.

Dalla precedente discussione è evidente che le quantità di calcite e serpentino e le frazioni molari dei differenti componenti che li costituiscono sono affetti da incertezze difficilmente quantificabili, mentre i prodotti [quantità x frazioni molari] sono caratterizzati da incertezze accettabili, essendo vincolati dai risultati delle estrazioni sequenziali. Il calcolo delle quantità di calcite e serpentino e delle frazioni molari dei differenti componenti che li costituiscono è necessario, poiché ciascuno di questi parametri è richiesto per la modellizzazione geochimica; tuttavia, i risultati della modellizzazione geochimica stessa (a parte il decorso temporale delle reazioni rilevanti) dipendono essenzialmente dai prodotti [quantità x frazioni molari] e, pertanto, sono affetti da incertezze accettabili.

Per valutare la superficie totale dei tre minerali considerati (ossia, la superficie di contatto con 1 kg di soluzione acquosa) sono state effettuate le analisi granulometriche di 9 campioni di terreni (cfr. paragrafo 3.2.1), i cui risultati (frequenze cumulate e diametro medio dei granuli di ciascuna classe granulometrica) sono rappresentati nel diagramma di probabilità di Figura 6. Va notato quanto segue:

- Frequenze inferiori a 0.01 sono state poste uguali a questo valore, per ragioni grafiche.
- La classe rappresentata più in alto comprende i granuli con diametro maggiore di 20 mm, mentre la classe mostrata più in basso si riferisce ai clasti con diametro minore di 0.002 mm. Per entrambe vengono considerati i valori estremi e non il diametro medio.
- Alcune curve sono troncate nella parte inferiore, poiché la classe <0.002 mm è caratterizzata da frequenze cumulate superiori al fondo scala dell'asse delle ascisse.

Fra le differenti analisi granulometriche, è stata scelta quella relativa al campione di terreno S4_C20 20190606, rappresentata dai quadrati verdi, poiché presenta frazioni relativamente elevate delle granulometrie più grossolane. In altri termini, si tratta di una scelta cautelativa, poiché si intende prendere in esame i depositi a maggiore permeabilità e tempo di infiltrazione minore.

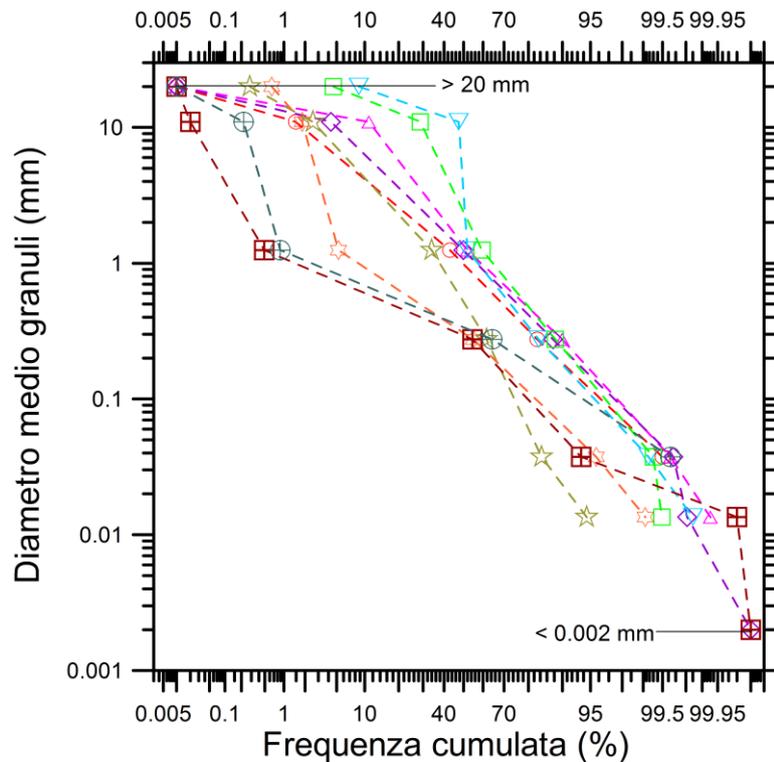


Figura 6 - Diagramma di probabilità dei 9 campioni considerati mostrante i risultati di un'analisi granulometrica dello smarino (cerchi rossi), i dati ottenuti per estrapolazione (triangoli blu) e la curva cumulativa (linea grigia tratteggiata). L'ultimo punto estrapolato ($X = 0.001\%$; $Y = 0.0045 \text{ mm}$) non è mostrato per ragioni grafiche.

La superficie totale geometrica dei solidi è stata calcolata a partire dalla curva granulometrica selezionata, considerando il diametro medio dei granuli di ciascuna classe granulometrica ed ipotizzando che le particelle solide abbiano forma sferica e che la porosità totale del materiale sia 0.3. Così facendo, il volume totale dei solidi in contatto con 1 kg di soluzione acquosa è di 2333 cm^3 e la superficie totale geometrica dei solidi risulta essere di $1.33 \cdot 10^6 \text{ cm}^2$ (vedi Marini, 2006 per dettagli).²

Ipotizzando che le particelle solide abbiano forma sferica e che la porosità totale sia 0.3, la superficie totale geometrica dei solidi risulta essere di $1.33 \cdot 10^7 \text{ cm}^2$, mentre il volume totale dei solidi in contatto con 1 kg di soluzione acquosa è di 2333 cm^3 (vedi Marini, 2006 per dettagli). Sia la superficie totale geometrica sia il volume totale dei solidi sono stati poi ripartiti fra le tre fasi solide considerate, tenendo conto delle loro percentuali in peso (vedi sopra), dei loro pesi molecolari (277.113 g/mol per il serpentino, 100.089 g/mol per la calcite e 60.085 g/mol per il quarzo) e dei loro volumi molari ($108.500 \text{ cm}^3/\text{mol}$ per il serpentino, $36.934 \text{ cm}^3/\text{mol}$ per la calcite e $22.688 \text{ cm}^3/\text{mol}$ per il quarzo), ottenendo i dati di interesse per la modellizzazione geochimica, ossia:

² Al fine di valutare le incertezze della modellizzazione geochimica, questo calcolo è stato poi effettuato nuovamente per porosità di 0.25, 0.20 e 0.15, ottenendo una superficie totale geometrica dei solidi di $1.71 \cdot 10^6 \text{ cm}^2$, $2.28 \cdot 10^6 \text{ cm}^2$ e $3.23 \cdot 10^6 \text{ cm}^2$, rispettivamente.

- le superfici delle singole fasi solide: $3.84 \cdot 10^5 \text{ cm}^2$ per il serpentino, $1.98 \cdot 10^5 \text{ cm}^2$ per la calcite e $7.49 \cdot 10^5 \text{ cm}^2$ per il quarzo;
- le quantità delle singole fasi solide: 6.20 moli per il serpentino, 9.38 moli per la calcite e 57.92 moli per il quarzo.

Tra i diversi tipi di leggi cinetiche disponibili per il codice EQ6, è stata selezionata quella basata sulla teoria dello stato di transizione (TST), per la modellizzazione geochimica di interesse, poiché tale legge ha un solido fondamento teorico e consente un'efficace descrizione delle reazioni di dissoluzione/precipitazione. Nella legge cinetica basata sulla TST:

$$v_j = f_j \cdot A_{S,j} \cdot \sum_{i=1}^{i_{T+,j}} k_{+,ij} \cdot \left(\prod_{n=1}^{n_{T+,ij}} a_n^{-N_{+,ij}} \right) \cdot \left(1 - e^{-\frac{A_{+,j}}{\sigma_{+,ij} \cdot RT}} \right) \quad (1)$$

in cui il pedice j si riferisce al minerale, il pedice i al meccanismo di reazione ed il pedice + alla reazione *forward* (dissoluzione), vengono considerati $i_{T+,j}$ meccanismi di reazione, ciascuno dei quali include una costante cinetica ($k_{+,ij}$), un prodotto di attività cinetico ed un termine di affinità termodinamica ($A_{+,j}$). Il prodotto di attività cinetico coinvolge le attività di $n_{T+,ij}$ specie acquose, ciascuna elevata ad un ordine di reazione $-N_{+,ij} \neq 0$. Il termine di affinità termodinamica implica la costante universale dei gas, R, la temperatura assoluta, T, e il cosiddetto numero stechiometrico medio di Temkin ($\sigma_{+,ij}$), che mette in relazione l'affinità termodinamica della reazione macroscopica ($A_{+,j}$) con quella della corrispondente reazione elementare o microscopica ($A_{+,j}/\sigma_{+,ij}$). In genere, in mancanza di informazioni, $\sigma_{+,ij}$ è posto uguale a 1. Inoltre, nella equazione (1), $A_{S,j}$ indica la superficie di ciascuna fase solida, mentre f_j rappresenta il rapporto fra la superficie reattiva e la superficie totale di ciascun solido. Anche questo parametro è, di solito, posto uguale a 1, in mancanza di informazioni.

Per descrivere la dipendenza delle costanti cinetiche dalla temperatura, il codice EQ6 utilizza l'equazione di Arrhenius:

$$k_{+,ij} = k_{+,ij,298.15} \cdot \exp \left[\frac{-E_{+,ij}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right] \quad (2)$$

Nell'equazione (2), $k_{+,ij,298.15}$ e $E_{+,ij}$ sono la costante cinetica e l'energia di attivazione, rispettivamente, dello *i*-esimo meccanismo di dissoluzione del *j*-esimo minerale, alla temperatura di riferimento di 298.15 K. In prima approssimazione, è lecito ritenere che l'energia di attivazione sia indipendente dalla temperatura, sebbene questa ipotesi possa non essere sempre giustificata.

I parametri cinetici delle tre fasi solide primarie considerate nella modellizzazione geochimica di interesse, ossia costanti cinetiche, ordini di reazione ed energie di attivazione dei differenti meccanismi di reazione (vedi Tabella 1) sono stati ottenuti da Marini (2006) ed opere citate.

Minerale		Serpentino	Calcite	Quarzo
$k_{+,H+,25^\circ\text{C}}$	$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	2.00E-10	5.01E-05	-
$E_{+,H+}$	$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	18.05	3.44	-
$-N_{+,H+}$		0.80	1.00	-

$k_{+,H_2O,25^\circ C}$	$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	3.98E-17	1.55E-10	1.02E-18
E_{+,H_2O}	$\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	13.53	5.62	20.94
$-N_{+,H_2O}$		1.00	1.00	1.00
$k_{+,CO_2,25^\circ C}$	$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	-	3.31E-08	-
E_{+,CO_2}	$\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	-	8.46	-
$-N_{+,CO_2}$		-	1.00	-
$k_{+,OH^-,25^\circ C}$	$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	-	-	5.13E-14
E_{+,OH^-}	$\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	-	-	23.59
$-N_{+,OH^-}$		-	-	0.50

Tabella 6 – Parametri cinetici delle tre fasi solide primarie considerate nella modellizzazione geochemica.

Il processo di interazione acqua-roccia è stato considerato isoterma ed isobaro, mantenendo temperatura e pressione costanti a 20°C e 1 bar, rispettivamente. Il sistema di interesse è stato considerato aperto rispetto alla CO₂ e la P_{CO2} è stata considerata costante ed uguale al valore atmosferico medio, 10^{-3.5} bar; ciò significa ipotizzare che la soluzione acquosa è rifornita continuamente di CO₂ dall'atmosfera. Invece, non è stato posto alcun vincolo sul potenziale redox, che viene calcolato dal codice nel corso dell'avanzamento del processo di interazione acqua-roccia, in funzione sia delle specie redox aggiunte al sistema per dissoluzione dei minerali primari sia di quelle sottratte dal sistema per precipitazione dei minerali secondari.

E' importante sottolineare che aver considerato che le reazioni avvengano in un sistema aperto rispetto alla CO₂ rappresenta un'ulteriore assunzione applicata a favore di cautela rispetto al potenziale di dissoluzione dei metalli pesanti in soluzione acquosa. Infatti, se si ipotizzasse che le reazioni avvengano a sistema chiuso rispetto alla CO₂ si otterrebbero dei valori corrispondenti di concentrazione di metalli pesanti disciolti in fase acquosa relativamente inferiori rispetto all'assunzione del sistema aperto. Nella realtà è possibile che il percorso di reazione avvenga nei primi metri sotto il piano campagna a sistema aperto per poi proseguire successivamente a sistema chiuso.

Per evitare la produzione di minerali secondari indesiderati nelle simulazioni EQ6, è stata consentita la precipitazione solamente di una soluzione solida ideale di idrossidi [comprendente Fe(OH)₃, Fe(OH)₂, Ni(OH)₂, Cr(OH)₃, Mn(OH)₃, Mn(OH)₂, e Co(OH)₂], la cui composizione varia in funzione della variabile progresso di reazione e del tempo, e di calcite pura. Inoltre, l'ipotesi di equilibrio istantaneo è stata adottata per la precipitazione dei minerali secondari; ciò significa ipotizzare che la cinetica dell'intero processo di dissoluzione/precipitazione è controllata unicamente dalla cinetica di dissoluzione dei minerali primari.

5.2.2 Fasi solide

Le quantità di fasi primarie disciolte nel corso del processo di interesse sono mostrate nel grafico di Figura 7, dal quale si desume che la soluzione acquosa diventa satura:

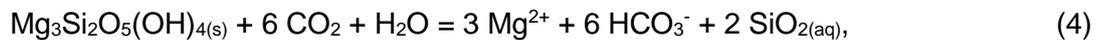
- rispetto alla calcite primaria dopo 32 secondi;

- rispetto al quarzo dopo 23.79 giorni;
- rispetto al serpentino dopo 243.1 giorni.

I differenti tempi necessari per il raggiungimento della condizione di saturazione (equilibrio) rispetto alle tre fasi solide di interesse rispecchiano soprattutto le diverse cinetiche di dissoluzione, mentre le differenti superfici hanno una influenza decisamente minore.

La dissoluzione di ciascun minerale termina completamente nel momento in cui la soluzione acquosa raggiunge la saturazione; tuttavia, all'approssimarsi di questa condizione, il processo di dissoluzione rallenta in misura considerevole, come indicato dall'appiattimento delle curve moli-tempo.

Le reazioni di dissoluzione di calcite e serpentino sono governate dalla CO₂, come indicato dalle reazioni seguenti:



mentre la reazione di dissoluzione del quarzo:



non è direttamente influenzata dalla CO₂.

Va sottolineato che le reazioni (3), (4) e (5) forniscono una descrizione adeguata dei processi nell'intervallo di pH di interesse (vedi sotto), anche se nelle reazioni (3) e (4) vengono considerati solamente i componenti principali delle due soluzioni solide, per semplicità.

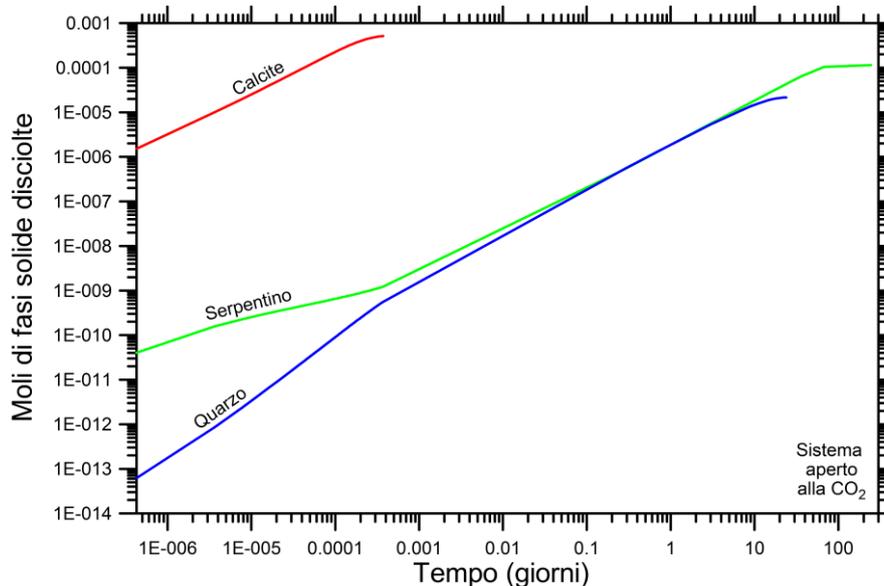


Figura 7 – Moli di fasi primarie disciolte, in funzione del tempo, nel corso del processo di interazione fra acqua meteorica e smarino, in condizioni di sistema aperto alla CO₂.

Nel corso del processo vengono prodotte due fasi solide secondarie, ossia una soluzione solida di idrossidi, a partire da 0.73 giorni (17.52 ore), e calcite pura, a partire da 8.51 giorni (204.24 ore), come mostrato in Figura 8.

All'inizio del processo, la quantità di idrossidi in precipitazione è estremamente modesta, solo $5.58 \cdot 10^{-10}$ moli, ma tale quantità cresce rapidamente nel tempo, raggiungendo $1.03 \cdot 10^{-6}$ moli dopo 3.05 giorni ed esercitando conseguentemente un'influenza apprezzabile su alcune caratteristiche della soluzione acquosa (vedi sotto).

La soluzione solida di idrossidi è costituita principalmente da $\text{Fe}(\text{OH})_3$, la cui frazione molare varia fra 0.889 e 0.427, ma questa fase solida secondaria sequestra anche quantità apprezzabili di Mn trivalente, Ni e Cr trivalente. In effetti, le frazioni molari di $\text{Mn}(\text{OH})_3$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e $\text{Cr}(\text{OH})_3$ raggiungono valori massimi di 0.057, 0.230 e 0.341, rispettivamente. Le quantità di Co, Mn bivalente e Fe bivalente inglobate nel reticolo degli idrossidi in precipitazione sono invece trascurabili.

In particolare, il **Cr trivalente viene incorporato nella soluzione solida di idrossidi a partire da 15 giorni, quando le condizioni redox della soluzione acquosa diventano riducenti ed il Cr disciolto è pertanto presente, quasi totalmente, allo stato trivalente** (vedi sotto).

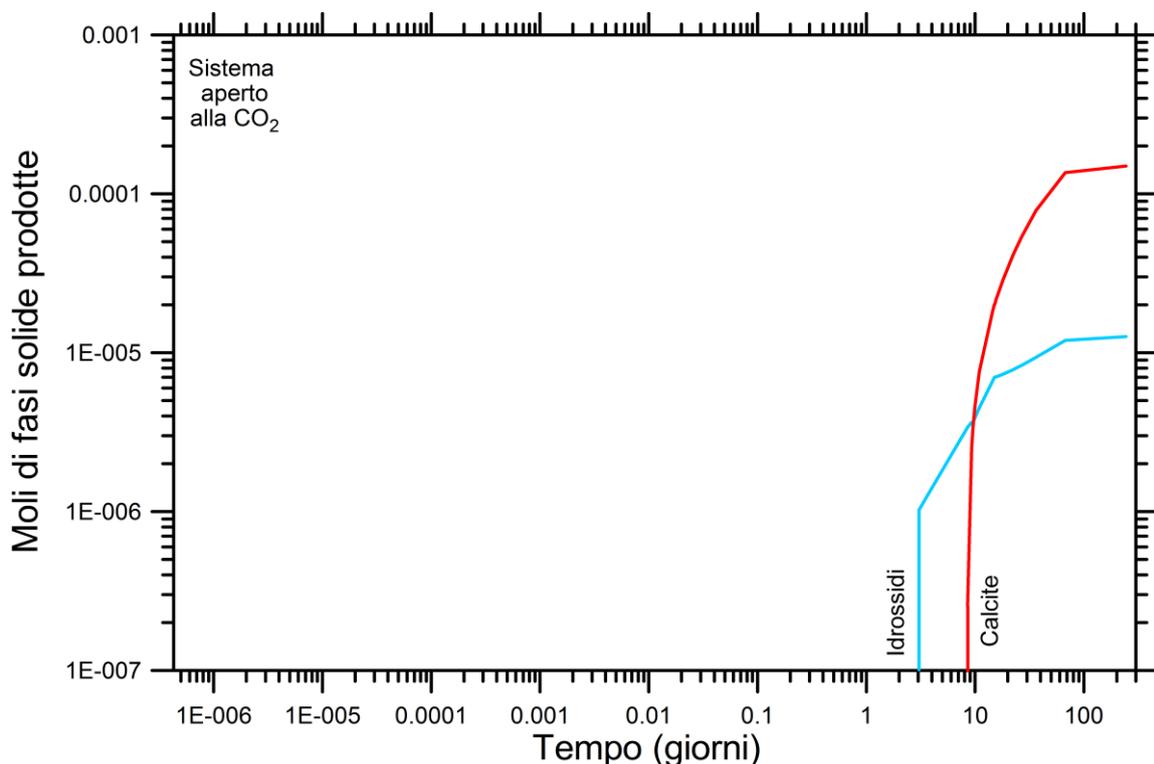


Figura 8 – Moli di fasi secondarie prodotte, in funzione del tempo, nel corso del processo di interazione fra acqua meteorica e smarino, in condizioni di sistema aperto alla CO_2 .

Durante il processo a sistema chiuso, invece, precipita solamente la soluzione solida di idrossidi, a partire da 0.50 ore (30 minuti), come mostrato in Figura 8, diagramma di destra, ma in quantità

decisamente inferiori rispetto a quelle prodotte a sistema aperto. La frazione molare di $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in questa fase aumenta progressivamente nel tempo, da 0.310 a 0.839, mentre diminuiscono gradualmente le frazioni molari di $\text{Mn}(\text{OH})_3$, da 0.577 a 0.113, e di $\text{Ni}(\text{OH})_2$, da 0.191 a 0.0484; la soluzione solida di idrossidi incorpora anche quantità estremamente modeste Mn^{2+} e Co^{2+} , mentre Fe^{2+} e Cr^{3+} sono virtualmente assenti in essa.

5.2.3 Soluzione acquosa

Il pH della soluzione acquosa cresce molto rapidamente nella prima fase del processo considerato, passando dal valore iniziale di 5.64, proprio dell'acqua meteorica, al valore di 8.26, nel momento in cui viene raggiunta la condizione di saturazione con la calcite primaria, dopo soli 32 secondi (Figura 4, grafico di sinistra). Successivamente, il pH rimane pressoché costante, raggiungendo il valore di 8.37 alla fine del processo in esame, dopo 243.1 giorni. Questa quasi-costanza del pH è dovuta sia al fatto che la soluzione acquosa rimane sempre satura con la calcite, dopo i primi 32 secondi, sia al fatto che la P_{CO_2} è mantenuta costantemente a $10^{-3.5}$ bar nel corso dell'intero processo. Poiché questi due vincoli controllano le concentrazioni degli ioni Ca^{2+} e HCO_3^- , i due principali costituenti disciolti, il pH è fissato dalla condizione di elettroneutralità ossia dal bilancio delle cariche elettriche. Le piccole variazioni di pH sono dovute all'aumento del Mg nella fase finale del processo (vedi sotto) ed alla formazione di differenti complessi acquosi, ma si tratta comunque di effetti di importanza limitata. In altri termini, il pH è controllato dal tampone calcite- CO_2 , a P_{CO_2} costante.

Il potenziale ossido-riduttivo, rappresentato dall'Eh, subisce una considerevole diminuzione nel corso del processo, come mostrato dal grafico di destra di Figura 4. In dettaglio:

- l'Eh decresce moderatamente da +0.858 a +0.706 V nei primi 32 secondi, quando la soluzione acquosa diventa satura in calcite;
- si mantiene stabile e poi diminuisce moderatamente fino al raggiungimento del valore di +0.675 V dopo 9.27 giorni;
- successivamente, a causa della sottrazione dalla soluzione acquosa di Fe trivalente, che viene inglobato negli idrossidi della precipitazione, l'Eh subisce una brusca diminuzione, fino al valore di 0 V dopo 23.8 giorni;
- infine, l'Eh diminuisce lentamente fino al valore finale di -0.060 V.

Come anticipato, il potenziale redox è controllato dal bilancio fra le specie redox aggiunte al sistema per dissoluzione dei minerali primari e le specie redox sottratte al sistema per precipitazione dei minerali secondari; fra queste differenti specie redox, quelle del ferro sono quelle più importanti, come discusso nel seguito.

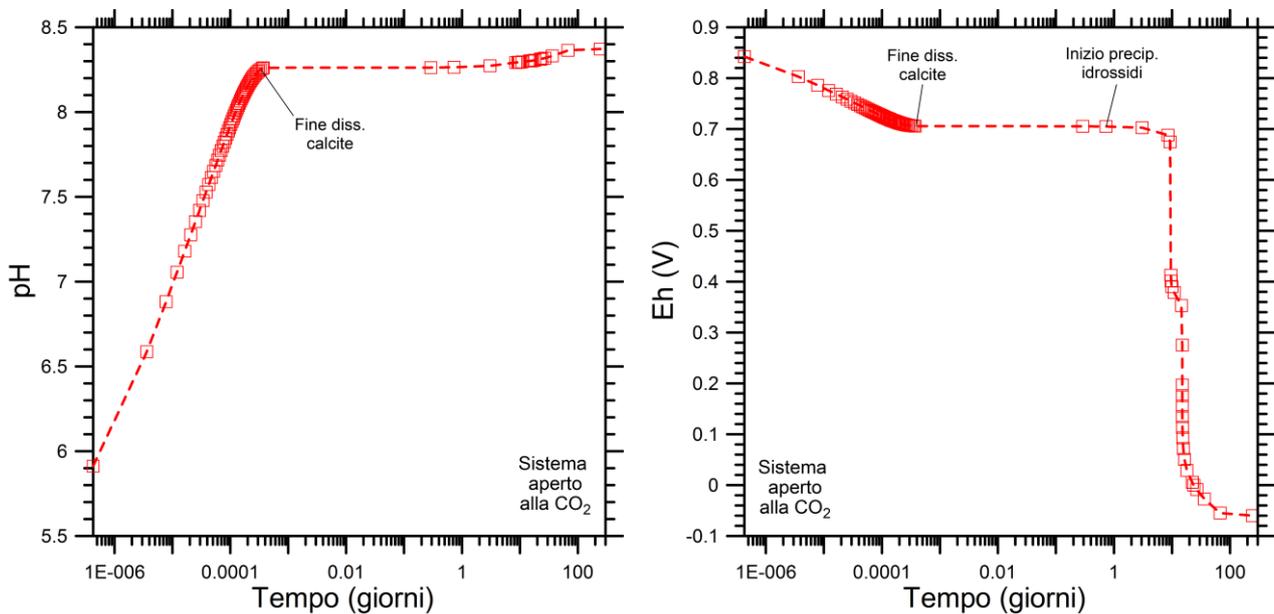


Figura 9 – Variazioni temporali di pH (grafico di sinistra) ed Eh (grafico di destra) nel corso del processo di interazione fra acqua meteorica e smarino, in condizioni di sistema aperto alla CO_2 .

I principali costituenti disciolti nella soluzione acquosa sono alcalinità, calcio, magnesio e silice.

L'alcalinità è principalmente prodotta per conversione della CO_2 in ione bicarbonato e per rilascio di ioni carbonato dal reticolo della calcite, come indicato dalle reazioni (3) e (4), il cui grado di avanzamento è mostrato in Figura 7. Come mostrato dal grafico di Figura 10 (a sinistra), l'alcalinità aumenta rapidamente nei primi 32 secondi del processo, fino al valore di 62.73 mg HCO_3^- /kg all'atto della saturazione in calcite. In questa prima fase, l'aumento dell'alcalinità è ascrivibile quasi interamente alla dissoluzione di calcite, ossia alla reazione (3). L'alcalinità rimane poi pressoché costante per ~1 giorno o poco più, poiché la reazione (3) non può più avvenire e la dissoluzione del serpentino, ossia la reazione (4) ha scarsa importanza.

Successivamente, a partire da 10 giorni circa, l'alcalinità riprende a crescere a causa della considerevole produzione di ioni HCO_3^- per dissoluzione del serpentino. Tuttavia, l'aumento di alcalinità è meno pronunciato rispetto a quello iniziale, a causa della concomitante precipitazione sia di idrossidi, che sottraggono ioni OH^- , sia di calcite, che sottrae ioni CO_3^{2-} (vedi Figura 8).

Il calcio disciolto è regolato dagli effetti della reazione (3), che contribuisce Ca alla soluzione acquosa, e della reazione opposta, che sottrae Ca dalla soluzione acquosa. Come mostrato dal diagramma di Figura 10, a destra, la prima reazione è importante nella fase iniziale del processo considerato, quando il calcio cresce velocemente fino a toccare la concentrazione massima di 20.6 mg/kg dopo 32 secondi, momento in cui la soluzione acquosa diventa satura in calcite. Successivamente, la concentrazione di calcio rimane invariata fino a quando, dopo 8.51 giorni ha inizio la precipitazione di calcite, i cui effetti sono peraltro modesti per circa 2 giorni. Solo in seguito, la concentrazione di calcio diminuisce sensibilmente.

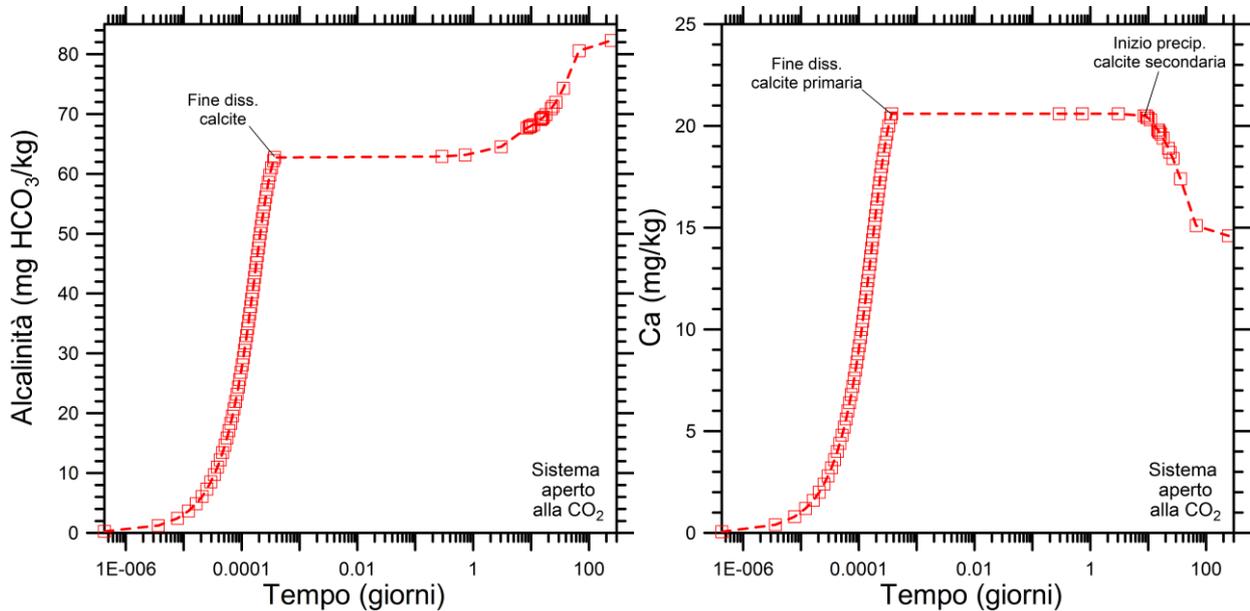


Figura 10 – Variazioni temporali dell’alcalinità (grafico di sinistra) e del calcio disciolto (grafico di destra) nel corso del processo di interazione fra acqua meteorica e smarino, in condizioni di sistema aperto alla CO₂.

Il magnesio è fornito alla soluzione acquosa dalla dissoluzione del serpentino, rappresentata dalla reazione (4), ma non viene inglobato in nessun minerale secondario. Di conseguenza, la concentrazione dello Mg cresce nel tempo (diagramma di Figura 11, a sinistra) e le variazioni temporali di questo parametro rispecchiano la curva di dissoluzione del serpentino (vedi Figura 7).

La silice, invece, è contribuita alla soluzione acquosa sia dalla dissoluzione del serpentino, reazione (4), sia dalla dissoluzione del quarzo, reazione (5), e anch’essa non viene incorporata in nessuna fase solida secondaria. Quindi, la concentrazione di silice aumenta nel tempo (diagramma di Figura 11, a destra), e le sue variazioni temporali sono sovrapponibili alla somma delle corrispondenti curve di dissoluzione del serpentino e del quarzo, entrambe riportate in Figura 7.

Tuttavia, sia il Mg sia la silice subiscono un aumento pronunciato a partire da 23.8 giorni, quando la dissoluzione del quarzo non può più avere luogo poiché la soluzione acquosa ha raggiunto la saturazione rispetto a questa fase solida. Quindi l’aumento di Mg e SiO₂ che avviene fra 23.8 e 243 giorni è dovuto unicamente alla dissoluzione del serpentino.

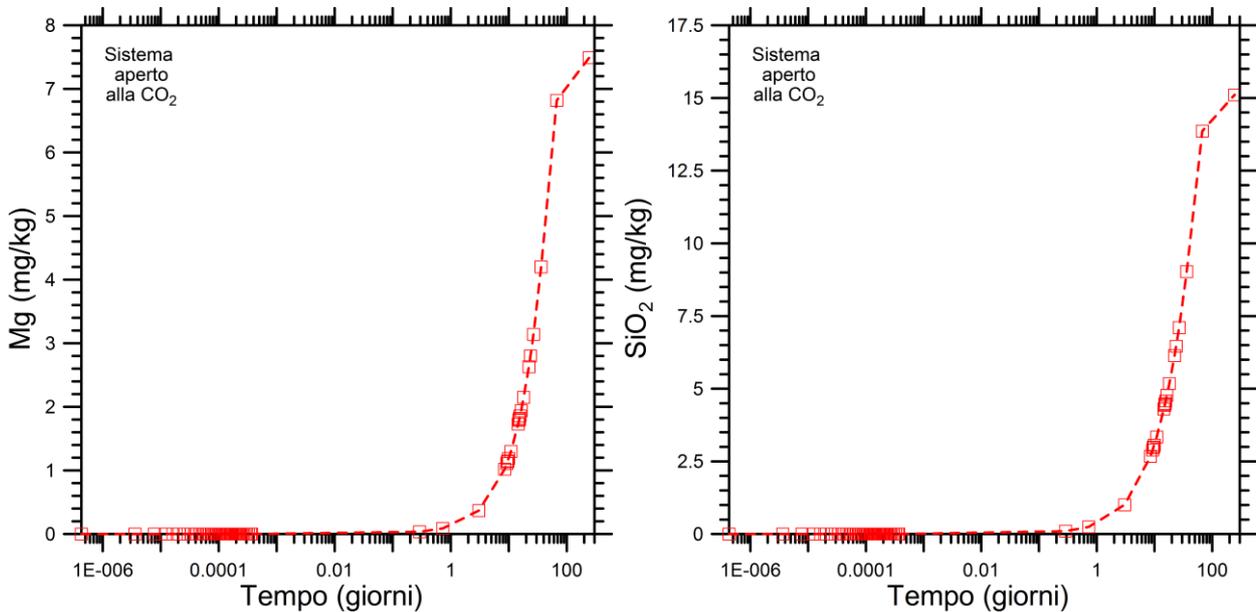


Figura 11 – Variazioni temporali del magnesio disciolto (grafico di sinistra) e della silice disciolta (grafico di destra) nel corso del processo di interazione fra acqua meteorica e smarino, in condizioni di sistema aperto alla CO₂.

Per quanto riguarda il **Cromo**, nel corso del processo in esame:

- (1) esso viene fornito alla soluzione acquosa dalla dissoluzione di serpentino e dalla concomitante conversione del Cr trivalente, presente nel serpentino, nella forma esavalente, che entra nella soluzione acquosa³.
- (2) esso viene rimosso dalla soluzione acquosa a causa del suo inglobamento negli idrossidi in precipitazione, dopo che il Cromo esavalente disciolto è stato convertito nella forma trivalente.

Quindi, il fato del Cromo disciolto dipende fortemente dal suo stato redox, che a sua volta è controllato dall'Eh della soluzione acquosa (vedi sopra). In effetti, nelle acque naturali, la solubilità della forma esavalente non è limitata dal raggiungimento della condizione di saturazione rispetto a fasi solide contenenti lo ione cromato (e.g., Fantoni et al., 2002), mentre la solubilità della forma trivalente è controllata dalla bassa solubilità dell'idrossido di Cr trivalente (Rai et al., 1987) che si miscela allo stato solido con l'idrossido di Fe trivalente (Sass e Rai, 1987).

Peraltro, non è escluso che specie riducenti (es. la materia organica) presenti nei sistemi naturali siano in grado di convertire il Cr esavalente a Cr trivalente (Böhm e Fischer, 2004), processo non considerato in questo esercizio di modellizzazione geochemica.

³ In letteratura non vi è uniformità di vedute sugli ossidanti che controllano questo processo; la maggior parte degli autori, seguendo quanto inizialmente proposto da Bartlett and James (1979) e corroborato da un ampio numero di ricerche sperimentali, ipotizza che il processo sia governato dagli ossidi di Mn; tuttavia, secondo Apollaro et al. (2019) è più probabile che il processo sia controllato dal Fe trivalente presente nel serpentino.

I risultati del modello geochimico (diagramma di Figura 12, a sinistra) indicano che la forma esavalente è presente solamente nei primi 14.53 giorni, quando la soluzione acquosa è in condizioni ossidanti o relativamente ossidanti, ossia per valori di Eh compresi fra +0.858 e +0.353 V. In questo intervallo di tempo, la concentrazione di Cromo esavalente aumenta gradualmente, fino a raggiungere il valore massimo di 34.5 ppb dopo 9.58 giorni, quando il valore di Eh è +0.413 V. In seguito, a causa della rapida diminuzione dell'Eh, la forma esavalente viene rapidamente convertita in quella trivalente che, a sua volta, viene parzialmente inglobata negli idrossidi in precipitazione. Ciò spiega:

- (i) sia la brusca diminuzione della concentrazione di Cromo esavalente fra 9.58 e 14.53 giorni, a cui segue la sua virtuale scomparsa dalla soluzione acquosa,
- (ii) sia la comparsa del Cromo trivalente disciolto, a partire da 10.93 giorni, ma in basse concentrazioni, variabili da 0.43 a 2.60 ppb.

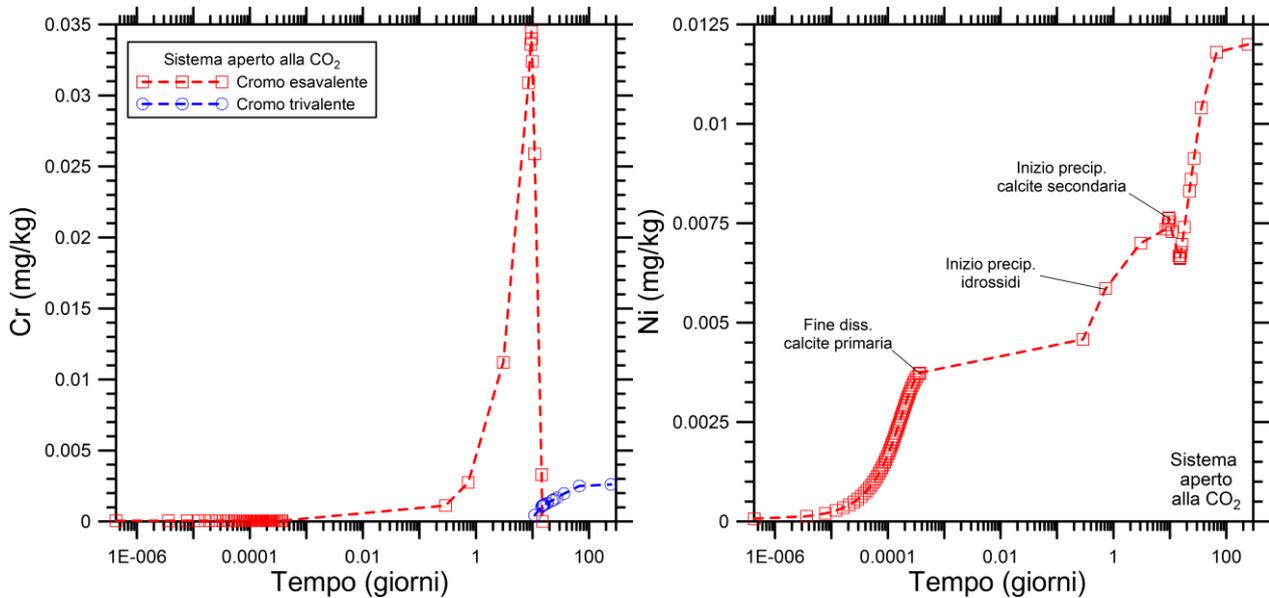


Figura 12 – Variazioni temporali del Cromo disciolto (grafico di sinistra) e del Nichel disciolto (grafico di destra) nel corso del processo di interazione fra acqua meteorica e smarino, in condizioni di sistema aperto alla CO₂.

La concentrazione dell'altro metallo in traccia tipico delle rocce ultramafiche variamente serpentinizzate, il **Nichel**, è controllata:

- (1) dalla dissoluzione di calcite e serpentino, che forniscono Ni alla soluzione acquosa;
- (2) dalla precipitazione degli idrossidi, che sottraggono Ni dalla soluzione acquosa.

Peraltro, il ruolo degli idrossidi in precipitazione è subordinato, poiché essi inglobano quantità relativamente piccole di Ni, rispetto a quelle contribute alla soluzione acquosa dalla dissoluzione di serpentino, come indicato dalla piccola diminuzione della concentrazione di Ni disciolto che si registra fra 9.65 e 15.06 giorni (diagramma di Figura 12, a destra). Se si esclude questa modesta perturbazione negativa, la curva temporale del Nichel è sempre crescente, anche se con pendenza

variabile, in funzione della differente importanza della dissoluzione di calcite e serpentino, fino al raggiungimento della concentrazione massima, 12 ppb, alla fine del processo. Questo valore potrebbe sovrastimare il Nichel disciolto, poiché la calcite secondaria, in precipitazione a partire da 8.51 giorni, potrebbe incorporare una certa quantità di Ni, fatto che non è stato considerato nel modello, per attitudine cautelativa.

Il Cobalto disciolto, che è presente per intero allo stato bivalente, è contribuito alla soluzione acquosa dalla calcite primaria in dissoluzione, mentre il ruolo degli idrossidi in precipitazione (l'unico *sink* del Co) è completamente trascurabile, come mostrato dalla curva temporale del Cobalto (diagramma di Figura 13). La concentrazione massima di Co disciolto, 0.598 ppb, viene raggiunta dopo 32 secondi, quando termina la dissoluzione di calcite primaria, e viene mantenuta fino alla fine del processo.

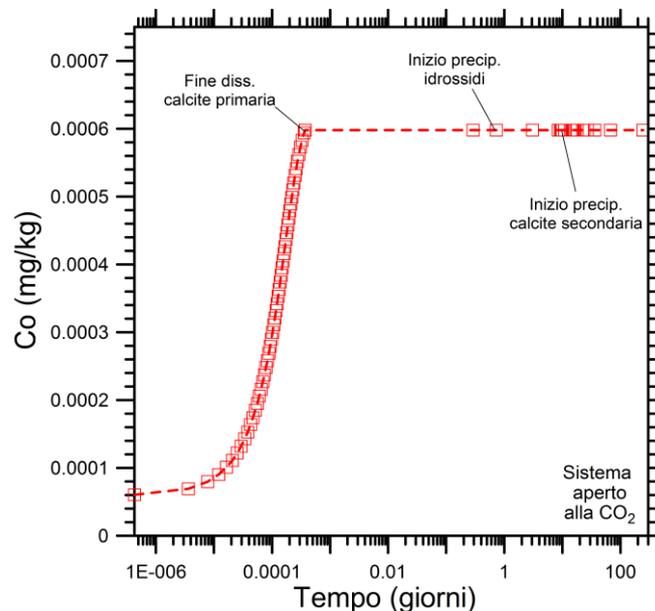


Figura 13 – Variazioni temporali del Cobalto disciolto nel corso del processo di interazione fra acqua meteorica e smarino, in condizioni di sistema aperto alla CO₂.

5.2.4 Variabili influenzanti la cinetica delle reazioni acqua-smarino

Va specificato che le principali incertezze della modellizzazione riguardano le superfici delle fasi solide primarie, le quali influiscono sui tempi del processo considerato, ovvero sulle cinetiche di reazione. Tuttavia, va ribadito che tali incertezze non hanno nessun effetto sulle concentrazioni dei costituenti disciolti, sulle moli di fasi primarie disciolte e sulle moli di fasi secondarie prodotte, che sono unicamente vincolate dalla variabile progresso di reazione. Pertanto, per valutare l'effetto della variazione delle superfici totali sulla cinetica delle reazioni, e quindi sulle variazioni delle tempistiche di dissoluzione dei minerali primari e di precipitazione di quelli secondari, è stato realizzato uno studio di sensitività sul parametro della **porosità**, che costituisce la variabile primaria che controlla la superficie di scambio.

In particolare, per i due soluti di maggiore interesse, ossia il **Cromo esavalente** ed il **Nichel** disciolto, la curva di variazione viene traslata verso tempi minori all'aumentare della superficie totale geometrica ed al diminuire della porosità. Per valutare questi effetti, la superficie è stata aumentata da $1.33 \cdot 10^6$ cm² a $1.71 \cdot 10^6$ cm², $2.28 \cdot 10^6$ cm² e $3.23 \cdot 10^6$ cm². Queste variazioni della superficie corrispondono a diminuzioni della porosità da 0.3 a 0.25, 0.20 e 0.15, rispettivamente. I risultati ottenuti sono mostrati nei due diagrammi di Figura 14. Il diagramma di sinistra di Figura 14 mostra che, a causa della progressiva traslazione a sinistra (ossia verso tempi minori) del picco del Cromo esavalente, **concentrazioni superiori al limite di legge, 5 ppb, si registrano fra 1.35 e 14.26 giorni per porosità di 0.30, fra 1.05 e 11.09 giorni per porosità di 0.25, fra 0.79 e 8.32 giorni per porosità di 0.20 e fra 0.56 e 5.87 giorni per porosità di 0.15.**

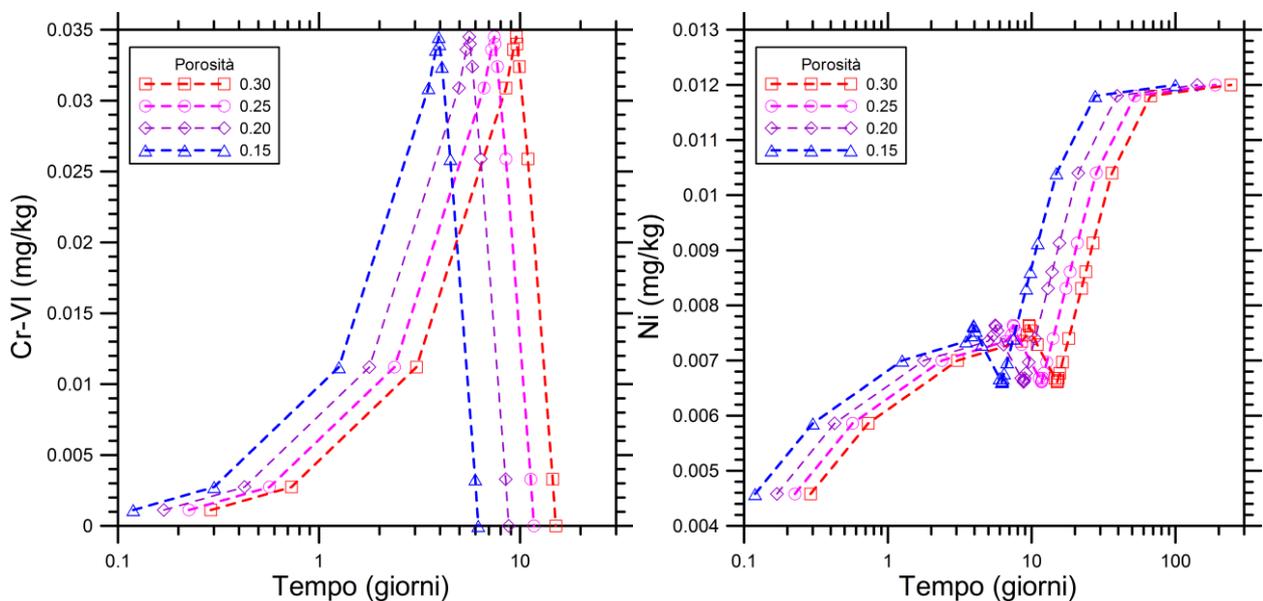


Figura 14 – Variazioni temporali del Cromo esavalente (grafico di sinistra) e del Nichel disciolto (grafico di destra) nel corso del processo di interazione fra acqua meteorica e smarino, in condizioni di sistema aperto alla CO₂, per differenti valori di porosità dello smarino stesso (vedi legenda).

Come mostrato dal diagramma di destra di Figura 10, anche le curve di variazione del **Nichel** vengono traslate a sinistra (ossia verso tempi minori) al diminuire della porosità, **benché le concentrazioni rimangano sempre ben al di sotto del limite di legge, 20 ppb ai sensi della Tabella 2 (All. 5, parte V del D.Lgs. 152/06).**

E' importante specificare che la correlazione inversa tra porosità efficace e superficie di reazione deriva dal fatto che nella modellizzazione geochimica effettuata è stato fatto interagire un volume fisso di acqua (ovvero 1 litro) con un volume solido la cui entità dipende proprio dal parametro porosità efficace assunto nel modello. Quindi il motivo per cui la superficie aumenta diminuendo la porosità dipende dal fatto che per far interagire un 1 l di acqua è necessario aumentare il volume del solido, il che implica un aumento delle superfici di reazione.

5.2.5 Osservazioni conclusive

Il modello del percorso di reazione in modalità cinetica sopra descritto ha simulato l'interazione fra acque piovane e materiali di smarino provenienti dalle formazioni di Molare e delle Argille di Lugagnano, in una proporzione del 40 ed 60%, rispettivamente. Tale modellizzazione fornisce una previsione ragionevole della evoluzione temporale della composizione chimica della soluzione acquosa, basata sulle reazioni di dissoluzione e precipitazione delle fasi solide pertinenti, calcite, serpentino e quarzo, e sull'ipotesi che la soluzione acquosa sia rifornita continuamente di CO₂ dall'atmosfera.

Va sottolineato che le principali incertezze nella modellizzazione riguardano le superfici delle fasi solide primarie e conseguentemente i tempi del processo considerato. Tuttavia, va ribadito che tali incertezze non hanno nessun effetto sulle concentrazioni dei costituenti disciolti, sulle moli di fasi primarie disciolte e sulle moli di fasi secondarie prodotte, che sono unicamente vincolate dalla variabile progresso di reazione.

In valore assoluto, la specie chimica tra i metalli pesanti considerati che presenta una maggiore concentrazione in soluzione acquosa è il **Cromo esavalente**. Tuttavia, come precedentemente discusso, con le condizioni al contorno considerate (superficie reattiva in primo luogo, la quale dipende dalla porosità efficace) la cinetica di raggiungimento della concentrazione massima a partire da concentrazioni basse di tale specie è molto rapida, così come la successiva scomparsa del CrVI dalla soluzione per effetto della trasformazione in forma ridotta di CrIII. Infatti, il raggiungimento della concentrazione massima avviene entro i primi dieci giorni dall'inizio dell'interazione tra acqua piovana e materiale di deposito. Il decadimento da questo valore ad un valore di zero (i.e. totale scomparsa del CrVI dalla soluzione), per effetto della trasformazione CrVI-CrIII avviene dopo appena 11 giorni circa (Figura 12).

E' quindi chiaro che, nonostante le incertezze su alcuni parametri della modellizzazione, **la cinetica di reazione che porta al valore massimo del CrVI e alla successiva scomparsa di tale specie è limitata solo alle zone in cui è percolata l'acqua che è rimasta a contatto con il materiale di smarino per un periodo corrispondente a 10 giorni, assumendo una porosità del mezzo pari al 30%. Invece, nella zona sottostante, ove si troveranno acque che sono filtrate con tempi di percolazione più lunghi di 11 giorni, il CrVI non sarà più presente in soluzione, bensì sarà presente solo il CrIII, benché in contenuti molto esigui.** Da questo discorso risulta chiaro che la possibilità che un'acqua meteorica percolante attraverso il deposito possa raggiungere la falda portando in carico una soluzione di CrVI è strettamente legata alle tempistiche di percolazione del fluido attraverso l'insaturo. Quindi, se le tempistiche di percolazione dalla superficie del deposito alla falda acquifera fossero inferiori a 10-11 giorni la possibilità di avere CrVI nelle acque sotterranee sarebbe possibile, mentre se le tempistiche fossero superiori, questo non sarebbe più possibile. In altre parole, **in quest'ultimo caso si potrebbe escludere alcun tipo di contaminazione da parte del CrVI in falda, indipendentemente dalla concentrazione massima raggiunta in soluzione da parte del CrVI.** Come verrà discusso successivamente (paragrafo 6.5), per verificare queste ipotesi sono state svolte specifiche simulazioni di flusso nell'insaturo con analisi dei tempi di percolazione. **A titolo di anticipazione dei risultati è emerso che il CrVI non potrà raggiungere la falda, anche considerando diversi parametri di porosità del mezzo attraversato.** Peraltro, si consideri che,

cautelativamente, nelle modellizzazioni geochimiche effettuate non è stato preso in considerazione che lungo il percorso di reazione siano presenti elementi quali la sostanza organica o il Fe^{2+} , elementi che accelererebbero ulteriormente la trasformazione CrVI-CrIII rispetto a quanto rappresentato nei diagramma di Figura 12.

Per quanto riguarda il **Nichel** invece il discorso è diverso. Infatti, tale specie chimica pur essendo in concentrazione massima relativamente inferiore rispetto alla concentrazione massima del Cromo, la sua evoluzione nel tempo è completamente differente. Infatti, come discusso, la concentrazione in soluzione acquosa di questa specie chimica aumenta gradualmente nel tempo, sebbene con gradienti variabili, senza tuttavia mostrare le rapide variazioni positive e negative mostrate dal Cromo. Le concentrazioni massime (12 ppb) vengono raggiunte indicativamente dai 60 giorni per porosità pari al 30% e dai 30 giorni per porosità pari al 15%. Questa tempistica pare maggiormente compatibile con il periodo necessario, come emerge dalle simulazioni numeriche nell'insaturo (paragrafo 6.5), rispetto al periodo di transito medio delle particelle d'acqua attraverso il deposito di materiali di smarino fino alla superficie di falda. **In conclusione, a differenza del Cromo esavalente, per cui sono stati considerati due scenari probabilistici, per il Nichel si considera uno scenario unico cautelativo, corrispondente al massimo della concentrazione del metallo in soluzione (12 ppb). Tale condizione viene utilizzata per l'implementazione delle simulazioni di trasporto di massa (cfr. paragrafo 7.4) per verificare come si propaga il pennacchio di Nichel in falda. Si sottolinea che, comunque, il valore massimo stimato di concentrazione di Ni in acqua deriva da ipotesi estremamente cautelative già inserite in fase di modellazione.**

Per il **Cobalto**, la concentrazione massima è completamente trascurabile (0.598 ppb). Questa viene raggiunta dopo 32 secondi, quando termina la dissoluzione di calcite primaria, e viene mantenuta fino alla fine del processo.

E' infine utile sottolineare che nella modellizzazione del processo di reazione è stato considerato il miscelamento di due tipologie di materiali di scavo tra quelli previsti che presentano le maggiori concentrazioni relative di metalli pesanti in roccia totale. E' quindi ragionevole ipotizzare che le ipotesi di partenza utilizzate per effettuare le successive simulazione di trasporto di massa in acquifero siano sufficientemente cautelative, escludendo la necessità di realizzare altre modellizzazioni di processo di reazione utilizzando altri materiali come base di partenza per le simulazioni.

5.3 Risultati dello Scenario 2

5.3.1 Calcolo dei parametri geochimici di riferimento

Come descritto in premessa (cfr. Capitolo 1), nei calcoli che seguono si è assunto un deposito costituito integralmente dalle rocce della Formazione del Molare (provenienti dal cantiere "COP20-Radimero"), i cui valori mostrano superamenti per il Cr, Ni e Co rispetto alle CSC di colonna A, benché entro i limiti di Colonna B, Tabella 1 Allegato 5 al Titolo V Parte IV del D.Lgs 152/2006. Si sottolinea come questo rappresenti uno scenario limite che, sebbene non particolarmente rappresentativo, consente comunque di verificare come i contenuti elevati di metalli pesanti presenti in queste rocce influenzino le concentrazioni finali di tali elementi in soluzione acquosa.

Va specificato che le modellizzazioni di seguito descritte sono state svolte considerando un sistema sia aperto sia chiuso rispetto alla CO₂ atmosferica. Tuttavia, ai fini pratici, il confronto dei risultati finali ottenuti per lo Scenario 1 e per lo Scenario 2 è stato effettuato considerando unicamente i risultati relativi al sistema aperto, che sono quelli più cautelativi in termini di massima concentrazione attesa di metalli pesanti in soluzione acquosa.

La composizione iniziale dell'acqua di pioggia è stata ricostruita equilibrando la soluzione acquosa con CO₂ gassosa, ad una P_{CO2} di 10^{-3.5} bar, valore atmosferico medio, mentre le concentrazioni iniziali di tutti i componenti chimici sono state considerate trascurabili e poste uguali a 10⁻⁹ mol/kg.

Si è ipotizzato che lo smarino sia costituito dalle seguenti tre fasi solide primarie:

- una soluzione solida ideale di minerali del serpentino, costituita principalmente da crisotilo [Mg₃Si₂O₅(OH)₄] con piccole quantità di serpentino di ferro bivalente o greenalite [Fe₃Si₂O₅(OH)₄], serpentino di Nichel o pecoraite [Ni₃Si₂O₅(OH)₄], serpentino di manganese bivalente [Mn₃Si₂O₅(OH)₄] e serpentino di Cromo [Cr₂Si₂O₅(OH)₄]; questa soluzione solida viene denominata per semplicità serpentino nel seguito;
- una soluzione solida ideale di carbonati, formata quasi interamente da calcite [CaCO₃], accompagnata da quantità subordinate di rodocrosite [MnCO₃], gaspeite [NiCO₃] e sferocobaltite [CoCO₃]; questa soluzione solida è chiamata per semplicità calcite nel seguito;
- quarzo, che è stato aggiunto per completare fisicamente il materiale, in mancanza di informazioni dettagliate sulla sua composizione mineralogica.

Le frazioni molari di MnCO₃, NiCO₃ e CoCO₃ nella calcite sono state calcolate in base ai contenuti medi di Mn, 205 mg/kg, Ni, 19.6 mg/kg, e Co, 2.37 mg/kg, legati ai carbonati, risultanti dalle estrazioni sequenziali dei campioni della Formazione di Molare, considerando un contenuto di Ca di 400442 mg/kg, derivante dal rapporto fra il peso atomico del Ca, 40.08 mol/kg, ed il peso molecolare del CaCO₃, 100.08935 mol/kg, moltiplicato per 1 milione. Pertanto, le frazioni molari risultano essere 0.9996 per il CaCO₃, 3.73 · 10⁻⁴ per lo MnCO₃, 3.33 · 10⁻⁵ per lo NiCO₃, e 4.02 · 10⁻⁶ per il CoCO₃.

Le frazioni molari dei minerali del serpentino sono state calcolate considerando i contenuti medi di metalli residuali risultanti dalle estrazioni sequenziali dei campioni **della Formazione di Molare** per Mn, 772 mg/kg, Ni, 1080 mg/kg, e Cr, 2160 mg/kg, ed i contenuti mediani di MgO, 36.68 % in peso, e FeO, 4.71 % in peso, di 39 analisi di letteratura del serpentino (Cristi Sansone et al., 2012), il cui contenuto mediano di MnO, 0.1 % in peso, coincide con i risultati dalle estrazioni sequenziali. Pertanto, le frazioni molari risultano essere 0.924 per il crisotilo, 0.0665 per il serpentino di Fe²⁺, 6.33 · 10⁻³ per il serpentino di Cr, 1.87 · 10⁻³ per il serpentino di Ni e 1.43 · 10⁻³ per il serpentino di Mn²⁺. Va sottolineato che il ferro presente nel serpentino è stato interamente considerato allo stato bivalente, seguendo l'ipotesi prevalente nella letteratura geochimica pertinente, nonostante dati recenti ottenuti in spettroscopia Mössbauer (Klein et al., 2009) ed in spettroscopia XANES (*X-ray absorption near-edge structure*; Andreani et al., 2013) indicano che una frazione considerevole del ferro presente nel serpentino sarebbe allo stato trivalente.

E' stato assunto che il contenuto di serpentino nello smarino, 22.7% in peso, sia fissato dal rapporto fra le concentrazioni nella roccia totale (analisi dei terreni) e nel serpentino (metalli residuali nelle estrazioni sequenziali) degli elementi caratterizzanti, ossia Ni e Cr.

Il contenuto di calcite nello smarino, 0.00149% in peso, è stato calcolato mediando e convertendo opportunamente il contenuto di carbonato di questi campioni, 11.8, 7.91 e 7.05 mg CO₃/kg, rispettivamente.

Infine, il contenuto di quarzo, 77.3 % in peso, è stato ottenuto per differenza a 100.

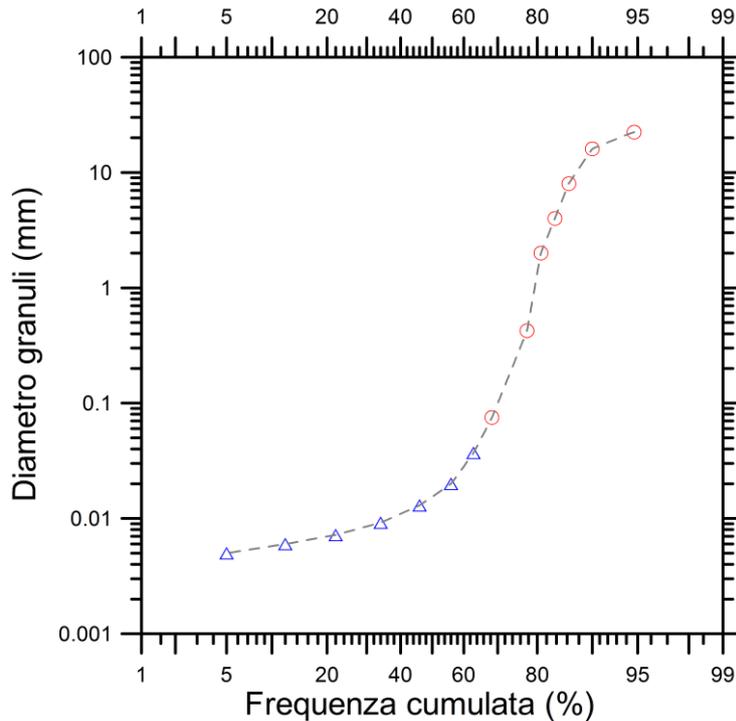


Figura 15 – Diagramma di probabilità mostrante i risultati di un’analisi granulometrica dello smarino (cerchi rossi), i dati ottenuti per estrapolazione (triangoli blu) e la curva cumulativa (linea grigia tratteggiata). L’ultimo punto estrapolato (X = 0.001%; Y = 0.0045 mm) non è mostrato per ragioni grafiche.

La superficie totale di questi tre minerali (ossia, la superficie di contatto con 1 kg di soluzione acquosa) è stata calcolata in base ai risultati di un’analisi granulometrica dello smarino, estrapolando i dati misurati, relativi alle classi granulometriche 0.075 – 100 mm, verso frazioni più fini, fino a 0.0045 mm (ossia in prossimità del limite argilla-limo, che è convenzionalmente posto a 0.00391 mm). Nel loro insieme, i risultati dell’analisi granulometrica dello smarino (cerchi rossi) ed i dati estrapolati (triangoli blu) definiscono la curva cumulativa indicata dalla linea grigia tratteggiata nel diagramma di probabilità di Figura 15. Si rimarca come tale curva abbia delle incertezze maggiori rispetto alle frazioni fini presenti rispetto alle curve riportate in Figura 15.

Va sottolineato che l’extrapolazione della curva granulometrica verso i fini determina considerevoli incertezze nel tempo con cui ha luogo il processo di interazione acqua-roccia, mentre non ha alcuna influenza sui risultati della modellizzazione geochimica (concentrazioni dei costituenti disciolti, moli di fasi primarie disciolte, moli di fasi secondarie prodotte) che sono esclusivamente vincolati dalla variabile progresso di reazione, X (Denbigh, 1971).

Ipotizzando che le particelle solide abbiano forma sferica e che la porosità totale sia 0.3, la superficie totale geometrica dei solidi è di $1.70 \cdot 10^7 \text{ cm}^2$, mentre il volume totale dei solidi in contatto con 1 kg di soluzione acquosa è di 2333 cm^3 (vedi Marini, 2006 per dettagli). Sia la superficie totale geometrica sia il volume totale dei solidi sono stati poi ripartiti fra le tre fasi solide considerate, tenendo conto delle loro percentuali in peso (vedi sopra), dei loro pesi molecolari (277.113 g/mol per il serpentino, 100.089 g/mol per la calcite e 60.085 g/mol per il quarzo) e dei loro volumi molari ($108.500 \text{ cm}^3/\text{mol}$ per il serpentino, $36.934 \text{ cm}^3/\text{mol}$ per la calcite e $22.688 \text{ cm}^3/\text{mol}$ per il quarzo), ottenendo i dati di interesse per la modellizzazione geochimica, ossia:

- le superfici delle singole fasi solide: $2.80 \cdot 10^6 \text{ cm}^2$ per il serpentino, $1.73 \cdot 10^2 \text{ cm}^2$ per la calcite e $9.20 \cdot 10^6 \text{ cm}^2$ per il quarzo;
- le quantità delle singole fasi solide: 5.02 moli per il serpentino, $9.11 \cdot 10^{-4}$ moli per la calcite e 78.82 moli per il quarzo.

Anche in questo caso è stata selezionata la legge cinetica basata sulla teoria dello stato di transizione (TST), espressa nell'equazione (1) del paragrafo 5.2.1, mentre per descrivere la dipendenza delle costanti cinetiche dalla temperatura, è stato fatto riferimento all'equazione (2) dello stesso paragrafo.

I parametri cinetici delle tre fasi solide primarie considerate nella modellizzazione geochimica di interesse, ossia costanti cinetiche, ordini di reazione ed energie di attivazione dei differenti meccanismi di reazione (vedi Tabella 7) sono stati ottenuti da Marini (2006) ed opere citate.

Minerale		Serpentino	Calcite	Quartz
$k_{+,H+,25^\circ C}$	$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	2.00E-10	5.01E-05	-
$E_{+,H+}$	$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	18.05	3.44	-
$-N_{+,H+}$		0.80	1.00	-
$k_{+,H_2O,25^\circ C}$	$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	3.98E-17	1.55E-10	1.02E-18
E_{+,H_2O}	$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	13.53	5.62	20.94
$-N_{+,H_2O}$		1.00	1.00	1.00
$k_{+,CO_2,25^\circ C}$	$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	-	3.31E-08	-
E_{+,CO_2}	$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	-	8.46	-
$-N_{+,CO_2}$		-	1.00	-
$k_{+,OH-,25^\circ C}$	$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	-	-	5.13E-14
$E_{+,OH-}$	$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	-	-	23.59
$-N_{+,OH-}$		-	-	0.50

Tabella 7 - Parametri cinetici delle tre fasi solide primarie considerate nella modellizzazione geochimica.

Il processo di interazione acqua-roccia è stato considerato isoterma ed isobaro, mantenendo temperatura e pressione costanti a $20^\circ C$ e 1 bar, rispettivamente. Sono state effettuate due differenti simulazioni. In una simulazione, **il sistema è stato considerato aperto rispetto alla CO_2** e la P_{CO_2} è stata considerata costante ed uguale al valore atmosferico medio, $10^{-3.5}$ bar; ciò significa ipotizzare che la soluzione acquosa sia rifornita continuamente di CO_2 dall'atmosfera. Nell'altra simulazione, **il sistema è stato considerato chiuso rispetto alla CO_2** e la P_{CO_2} iniziale è stata posta uguale a 10^{-

^{3.5} bar, come già anticipato; in altri termini, la soluzione acquosa è stata isolata dall'atmosfera dopo il rifornimento iniziale di CO₂ proveniente da questo serbatoio. Si ricorda come ai fini pratici solo i risultati delle simulazioni a sistema aperto sono state considerate per il confronto tra questo scenario e lo Scenario 1 (cfr. paragrafo 5.2).

Invece, non è stato posto alcun vincolo sul potenziale redox, che viene calcolato dal codice nel corso dell'avanzamento del processo di interazione acqua-roccia, in funzione sia delle specie redox aggiunte al sistema per dissoluzione dei minerali primari sia di quelle sottratte dal sistema per precipitazione dei minerali secondari.

Per evitare la produzione di minerali secondari indesiderati nelle simulazioni EQ6, è stata consentita la precipitazione solamente di una soluzione solida ideale di idrossidi [comprendente Fe(OH)₃, Fe(OH)₂, Ni(OH)₂, Cr(OH)₃, Mn(OH)₃, Mn(OH)₂, e Co(OH)₂] e di una soluzione solida ideale di carbonati, costituita non solo da calcite, rodocrosite, gaspeite e sferocobaltite, analogamente alla fase primaria in dissoluzione, ma anche da siderite [FeCO₃]. La composizione delle fasi solide secondarie varia in funzione della variabile progresso di reazione e del tempo. Inoltre, l'ipotesi di equilibrio istantaneo è stata adottata per la precipitazione dei minerali secondari; ciò significa ipotizzare che la cinetica dell'intero processo di dissoluzione/precipitazione è controllata unicamente dalla cinetica di dissoluzione dei minerali primari.

5.3.2 Fasi solide

Le quantità di fasi primarie disciolte nel corso del processo di interesse sono mostrate nei due grafici di Figura 16. Le quantità di calcite e serpentino disciolte sono più elevate a sistema aperto che a sistema chiuso poiché (1) il rifornimento di CO₂ al sistema considerato è maggiore a sistema aperto che a sistema chiuso e (2) le reazioni di dissoluzione di queste due fasi sono governate dalla CO₂, come indicato dalle reazioni (3), (4) e (5) riportate nel paragrafo 5.2.2

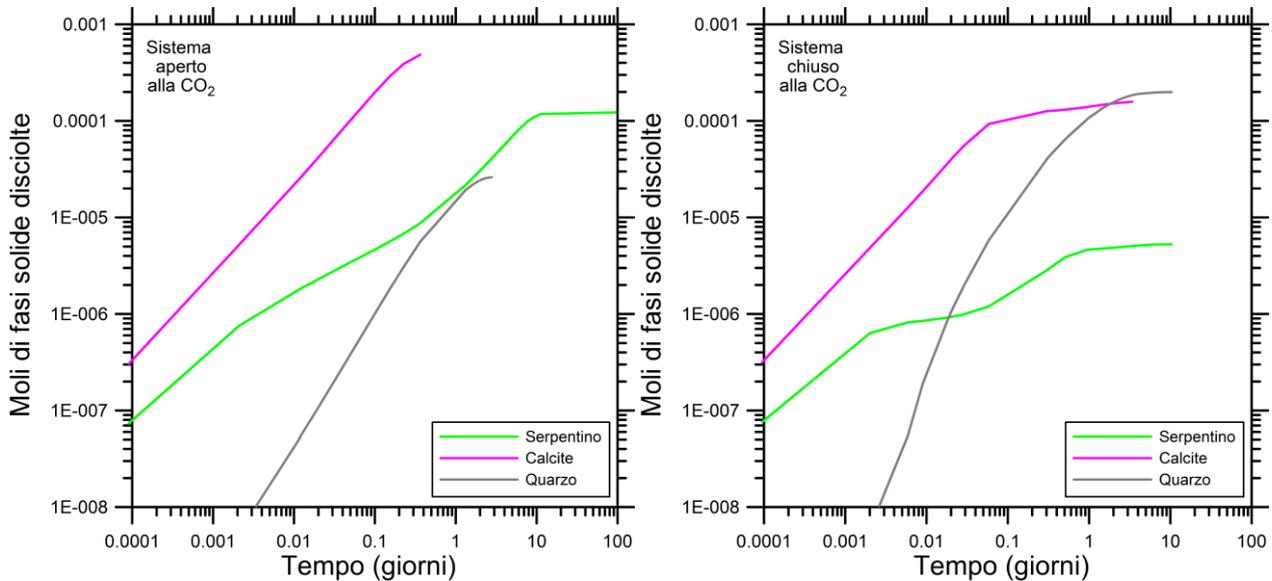


Figura 16 – Moli di fasi primarie disciolte, in funzione del tempo, nel corso del processo di interazione fra acqua meteorica e smarino, in condizioni di sistema aperto alla CO₂ (grafico di sinistra) e di sistema chiuso alla CO₂ (grafico di destra).

La concentrazione della silice acquosa disciolta dipende dal pH, per valori di pH relativamente elevati (maggiori di 8.5 – 9.0 alla temperatura considerata), a causa della dissociazione dell'acido silicico e della formazione di complessi acquosi dello ione silicato. Questo effetto pH (vedi sotto), fa sì che la quantità di quarzo disciolto sia più grande a sistema chiuso che a sistema aperto.

A sistema aperto, la soluzione acquosa diventa satura rispetto alla calcite dopo 0.366 giorni (8.78 ore), rispetto al quarzo dopo 2.77 giorni (66.48 ore) e rispetto al serpentino dopo 96.51 giorni (2316 ore).

A sistema chiuso, la soluzione acquosa raggiunge la saturazione in calcite dopo 3.39 giorni (81.4 ore) e rispetto al serpentino ed al quarzo dopo 10.31 giorni (247.4 ore). Ovviamente, la dissoluzione di ciascun minerale termina completamente nel momento in cui viene raggiunta la saturazione; tuttavia, all'approssimarsi di questa condizione, il processo di dissoluzione rallenta in misura considerevole, come indicato dall'appiattimento delle curve moli-tempo.

Nel corso del processo a sistema aperto vengono prodotte due fasi solide secondarie, ossia una soluzione solida di idrossidi, a partire da 0.318 ore (19 minuti), ed una soluzione solida di carbonati trigonali, a partire da 1.59 giorni (38 ore), come mostrato in Figura 17, diagramma di sinistra.

La soluzione solida di idrossidi è costituita principalmente da Fe(OH)₃, la cui frazione molare varia fra 0.9999 e 0.774, ma questa fase solida secondaria sequestra anche quantità apprezzabili di Mn, Ni e Cr trivalente. Quest'ultimo viene inglobato nella soluzione solida di idrossidi a partire da 1.78 giorni (circa 43 ore), **quando le condizioni redox della soluzione acquosa diventano riducenti ed il Cr disciolto è pertanto presente allo stato trivalente.**

La soluzione solida di carbonati trigonali è formata essenzialmente da calcite, la cui frazione molare varia fra 0.891 e 0.956, ma in questo minerale secondario entrano anche Fe, Mn, Ni e Co (tutti in forma bivalente), in ordine di importanza decrescente.

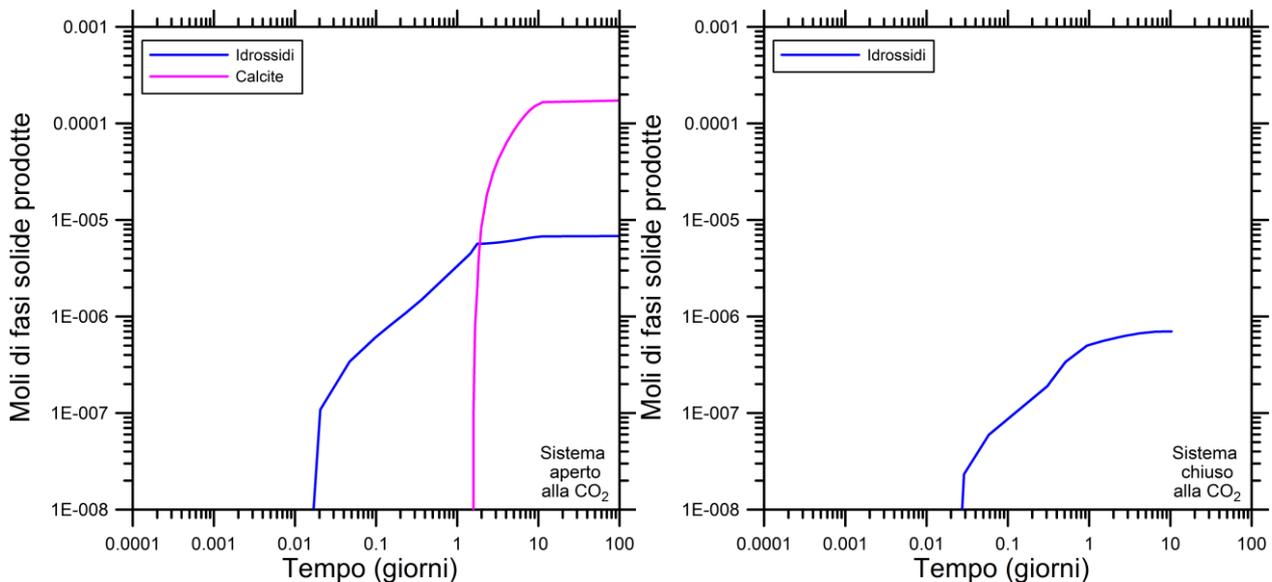


Figura 17 – Moli di fasi secondarie prodotte, in funzione del tempo, nel corso del processo di interazione fra acqua meteorica e smarino, in condizioni di sistema aperto alla CO₂ (grafico di sinistra) e di sistema chiuso alla CO₂ (grafico di destra).

Durante il processo a sistema chiuso, invece, precipita solamente la soluzione solida di idrossidi, a partire da 0.50 ore (30 minuti), come mostrato in Figura 17, diagramma di destra, ma in quantità decisamente inferiori rispetto a quelle prodotte a sistema aperto. La frazione molare di Fe(OH)₃ in questa fase aumenta progressivamente nel tempo, da 0.310 a 0.839, mentre diminuiscono gradualmente le frazioni molari di Mn(OH)₃, da 0.577 a 0.113, e di Ni(OH)₂, da 0.191 a 0.0484; la soluzione solida di idrossidi incorpora anche quantità estremamente modeste Mn²⁺ e Co²⁺, mentre Fe²⁺ e Cr³⁺ sono virtualmente assenti in essa.

5.3.3 Soluzione acquosa

Il differente rifornimento di CO₂, a sistema aperto e chiuso, si riflette in differenti valori di pH (Figura 18, grafico di sinistra). In effetti, questo parametro:

- è compreso fra 5.64 e 8.37, a sistema aperto, in cui la P_{CO2} resta costantemente a 10^{-3.5} bar;
- raggiunge il valore massimo di 9.89, a sistema chiuso, nel quale la P_{CO2} oscilla fra il valore iniziale di 10^{-3.5} bar ed il valore finale di 10^{-5.73} bar, passando per il minimo di 10^{-6.19} bar, in corrispondenza del valore massimo di pH; questa condizione di minima P_{CO2} e massimo pH corrisponde all'inizio della precipitazione degli idrossidi, processo che sottrae ioni OH⁻ dalla soluzione acquosa determinando una lieve diminuzione del pH ed un modesto aumento della P_{CO2}.

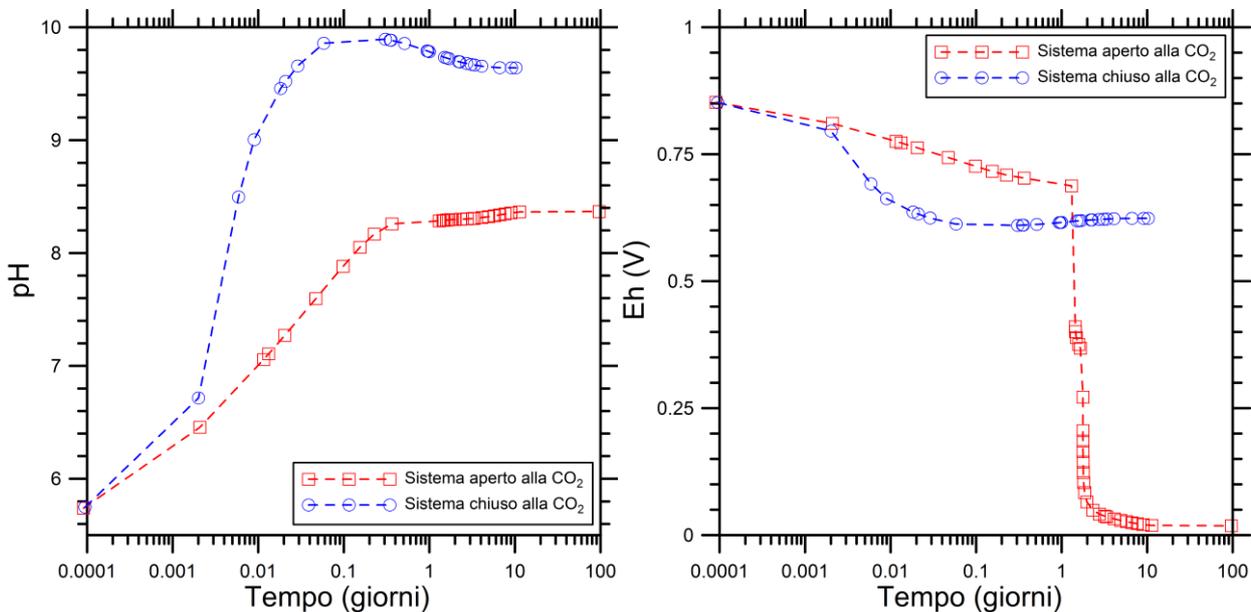


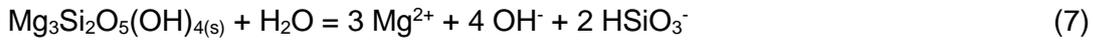
Figura 18 – Variazioni temporali di pH (grafico di sinistra) ed Eh (grafico di destra) nel corso del processo di interazione fra acqua meteorica e smarino, in condizioni di sistema sia aperto sia chiuso alla CO₂ (vedi legenda).

Da notare che, a sistema aperto, dal momento in cui inizia a precipitare la calcite secondaria, ossia a partire da 1.59 giorni (38 ore), il pH è quasi costante, variando solamente fra 8.29 e 8.37. Ciò è dovuto allo stabilirsi del tampone calcite-CO₂, a P_{CO2} costante. In queste condizioni, le limitate variazioni di pH sono imputabili ai cambiamenti dell'attività della calcite nella soluzione solida di carbonati trigonali (vedi sopra).

I due modelli, a sistema aperto e chiuso alla CO₂, sono caratterizzati anche da considerevoli differenze nelle variazioni temporali del potenziale redox (Figura 18, grafico di destra). Nel modello a sistema aperto, l'Eh decresce moderatamente da 0.858 a 0.688 V fra 0 e 1.31 giorni (31.4 ore), diminuisce repentinamente fino a raggiungere il valore di 0.049 V dopo 2.32 giorni (55.7 ore), per poi diminuire lentamente fino al valore finale di 0.019 V. Invece, nel modello a sistema chiuso, le variazioni di Eh sono molto più contenute, fra il valore iniziale di 0.858 V ed il valore finale di 0.624 V, passando per il minimo di 0.610 V che viene raggiunto dopo 0.307 giorni (7.36 ore), poco dopo l'inizio della precipitazione degli idrossidi. Come anticipato, il potenziale redox è controllato dal bilancio fra le specie redox aggiunte al sistema per dissoluzione dei minerali primari e le specie redox sottratte al sistema per precipitazione dei minerali secondari.

I principali costituenti disciolti nella soluzione acquosa sono alcalinità, calcio, magnesio e silice.

L'alcalinità è principalmente prodotta per conversione della CO₂ in ione bicarbonato e per rilascio di ioni carbonato dal reticolo della calcite, come indicato dalle reazioni (3) e (4). Tuttavia, anche gli ioni carbonato, ossidrilici e silicati contribuiscono all'alcalinità, soprattutto agli alti valori di pH che si registrano a sistema chiuso. In queste condizioni, infatti, le reazioni di dissoluzione di calcite, serpentino e quarzo sono schematizzabili come segue:



Come mostrato dal grafico di Figura 10 (a sinistra), a sistema aperto, l'alcalinità aumenta rapidamente fino a raggiungere il valore di 62.2 mg HCO₃/kg dopo 0.366 giorni (8.78 ore). Successivamente, l'alcalinità continua a crescere a causa della considerevole produzione di ioni HCO₃⁻ per dissoluzione del serpentino [vedi reazione (4)]; tuttavia l'aumento di alcalinità è meno pronunciato, poiché termina la generazione di ioni HCO₃⁻ per dissoluzione di calcite [vedi reazione (3)] e si instaura la precipitazione sia di idrossidi, che sottraggono ioni OH⁻, sia di calcite, che sottrae ioni CO₃²⁻.

A sistema chiuso, invece, l'alcalinità aumenta solamente nelle prime 7.36 ore (0.307 giorni), raggiungendo il valore di 14.5 mg HCO₃/kg. Successivamente, l'alcalinità rimane praticamente costante, oscillando fra 14.4 e 14.7 mg HCO₃/kg, a causa del bilancio fra gli ioni che contribuiscono all'alcalinità prodotti dalle reazioni di dissoluzione (6), (7) e (8) e gli ioni OH⁻ sottratti dalla precipitazione degli idrossidi. Il calcio è contribuito al sistema considerato attraverso le reazioni (3) e (6), che hanno importanza differente a seconda del rifornimento di CO₂ al sistema e del pH della soluzione acquosa.

A sistema aperto (diagramma di Figura 19, a destra), il calcio cresce velocemente fino a toccare la concentrazione massima di 19.5 mg/kg dopo 0.366 giorni (8.78 ore), quando la soluzione acquosa diventa satura in calcite. Successivamente, la concentrazione di calcio rimane invariata fino a quando, dopo 1.59 giorni (38.1 ore) ha inizio la precipitazione di calcite, i cui effetti sono peraltro modesti fino a circa 2 giorni dall'inizio del modello. Solo in seguito, la concentrazione di calcio diminuisce sensibilmente.

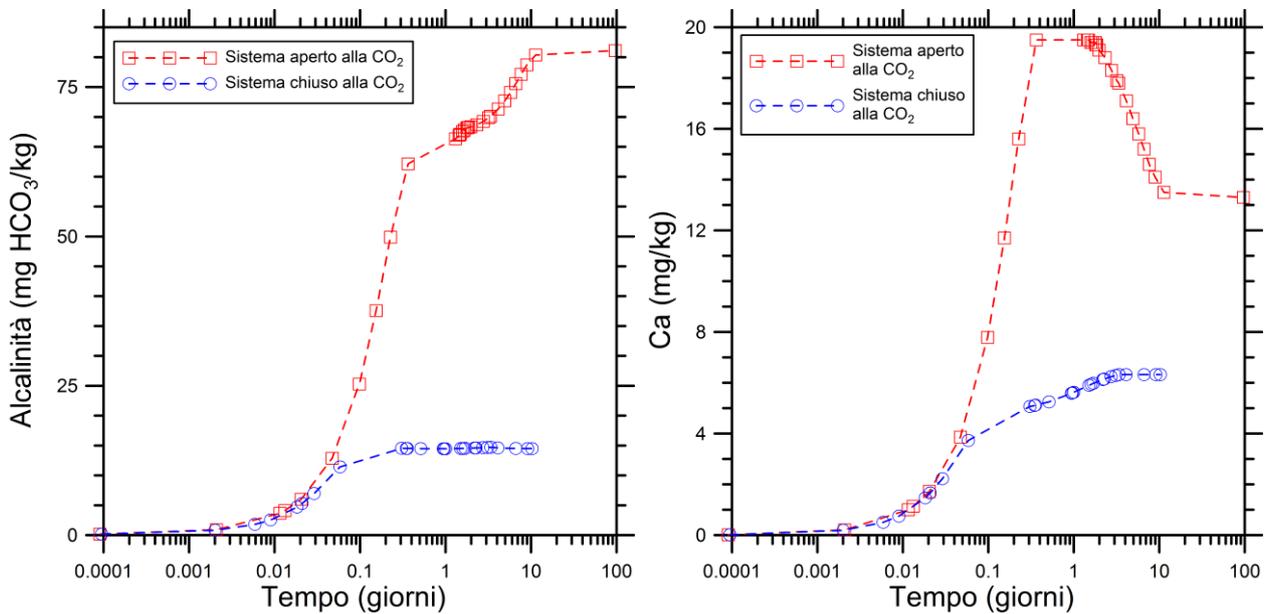


Figura 19 – Variazioni temporali dell’alcalinità (grafico di sinistra) e del calcio disciolto (grafico di destra) nel corso del processo di interazione fra acqua meteorica e smarino, in condizioni di sistema sia aperto sia chiuso alla CO₂ (vedi legenda).

A sistema chiuso, invece, non avviene precipitazione di calcite (vedi sopra). Quindi, la concentrazione di calcio segue un’evoluzione nel tempo che è sovrapponibile alla curva di dissoluzione della calcite (vedi Figura 16, diagramma di destra). Poiché la dissoluzione della calcite cessa dopo 3.39 giorni (81.4 ore), la concentrazione di calcio disciolto rimane invariata successivamente, nell’ultima parte del modello.

Poiché il magnesio non viene inglobato in nessuna fase secondaria, la sua concentrazione cresce nel tempo, sia a sistema aperto, sia a sistema chiuso (diagramma di Figura 20, a sinistra), e le variazioni temporali di questo parametro sono sovrapponibili alla corrispondente curva di dissoluzione del serpentino (vedi Figura 16).

Per la stessa ragione, la concentrazione di silice aumenta nel tempo, sia a sistema aperto, sia a sistema chiuso (diagramma di Figura 20 a destra), e le sue variazioni temporali sono sovrapponibili alla somma delle corrispondenti curve di dissoluzione del serpentino e del quarzo, tutte riportate in Figura 16.

Il fato del Cromo disciolto (diagramma di Figura 21, a sinistra) **depende dal suo stato redox, che a sua volta è controllato dall’Eh della soluzione acquosa** (vedi sopra). Alle condizioni ossidanti che si registrano nel modello a sistema chiuso, il Cromo disciolto permane allo stato esavalente nel corso dell’intero processo e, di conseguenza, non viene inglobato in nessuna fase secondaria. **Quindi, la concentrazione di Cromo disciolto cresce nel tempo e mostra variazioni temporali confrontabili con la curva di dissoluzione del serpentino, che è l’unica sorgente di Cromo presente nel sistema.** La concentrazioni massima raggiunta è peraltro modesta, **3.52 ppb**.

Il fato del Cromo disciolto è molto più complesso nel modello a sistema aperto, poiché la forma esavalente è presente solamente nei primi 1.66 giorni (39.9 ore), ossia fino a quando la soluzione

acquosa è in condizioni ossidanti o relativamente ossidanti. In questo intervallo di tempo, la concentrazione di Cromo esavalente aumenta gradualmente, fino a raggiungere il valore massimo di 15.2 ppb dopo 1.45 giorni (34.8 ore) dall'inizio del processo.

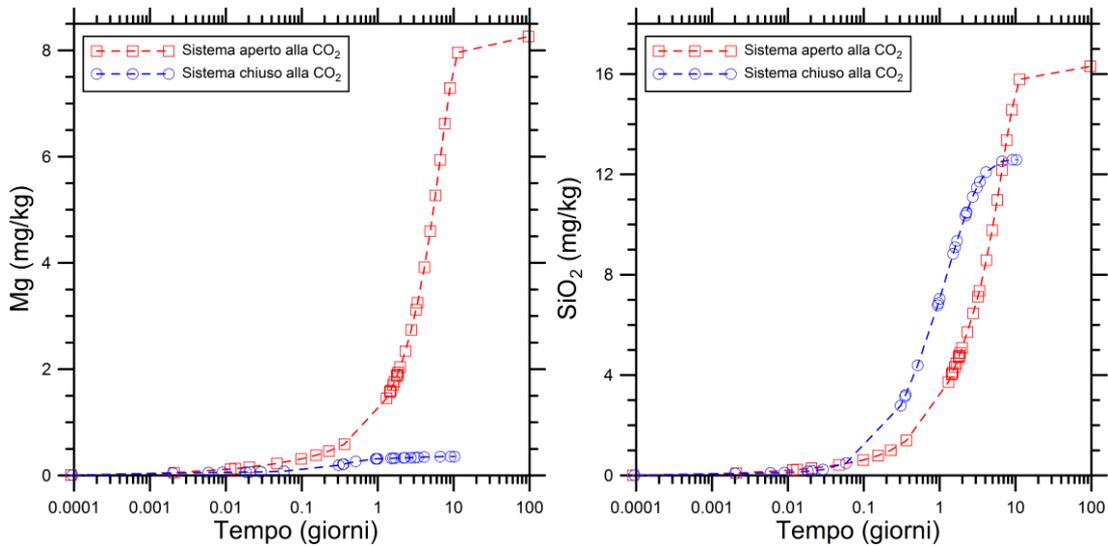


Figura 20 – Variazioni temporali del magnesio disciolto (grafico di sinistra) e della silice disciolta (grafico di destra) nel corso del processo di interazione fra acqua meteorica e smarino, in condizioni di sistema sia aperto sia chiuso alla CO₂ (vedi legenda).

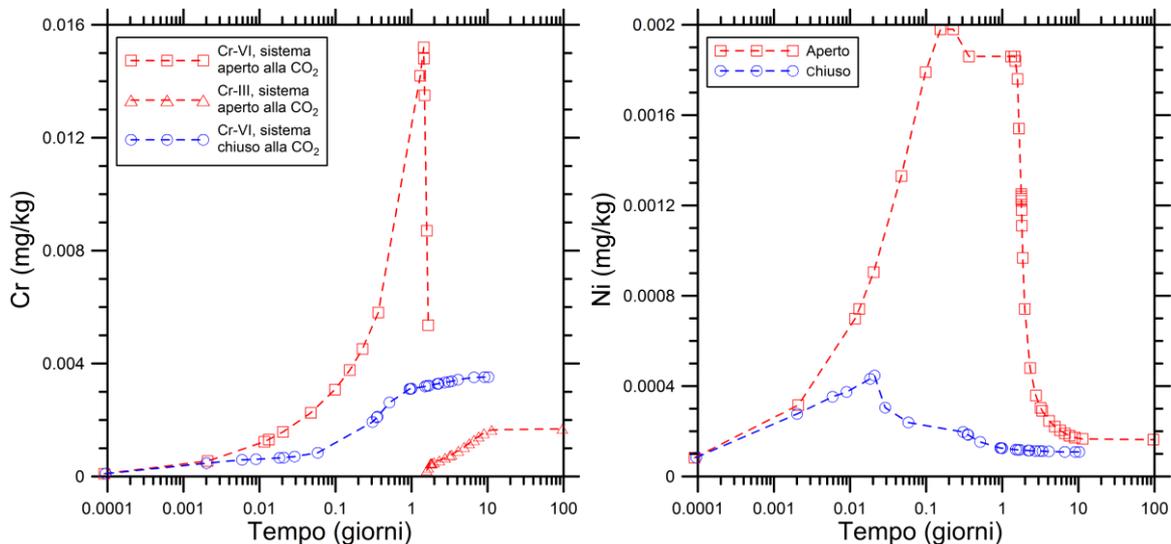


Figura 21 – Variazioni temporali del Cromo disciolto (grafico di sinistra) e del Nichel disciolto (grafico di destra) nel corso del processo di interazione fra acqua meteorica e smarino, in condizioni di sistema sia aperto sia chiuso alla CO₂ (vedi legenda).

In seguito, a causa della rapida diminuzione dell'Eh, la forma esavalente viene rapidamente convertita in quella trivalente che, a sua volta, viene parzialmente inglobata negli idrossidi in precipitazione.

Ciò spiega:

- sia la brusca diminuzione della concentrazione di Cromo esavalente fra 1.45 giorni (34.8 ore) ed 1.66 giorni (39.9 ore), a cui segue la sua virtuale scomparsa dalla soluzione acquosa,
- sia la comparsa del Cromo trivalente disciolto, a partire da 1.59 giorni (38.1 ore), ma in basse concentrazioni, variabili da **0.22 a 1.69 ppb**.

La concentrazione dell'altro metallo in traccia tipico delle rocce ultramafiche variamente serpentizzate, il **Nichel**, mostra **variazioni temporali relativamente simili a sistema aperto e chiuso, nonostante i valori massimi siano ben diversi, con 1.98 e 0.45 ppb**, rispettivamente (diagramma di Figura 12, a destra). In effetti, la prima parte delle due curve, caratterizzata da concentrazione di Nichel in progressiva crescita, è controllata dal rilascio del Nichel per dissoluzione di serpentino e calcite, mentre la seconda parte delle due curve mostra un decremento della concentrazione di Nichel, a causa del suo inglobamento nelle fasi secondarie in precipitazione.

Per il **Cobalto** disciolto, che è presente virtualmente *in toto* allo stato bivalente, si registrano variazioni di concentrazione molto limitate, a sistema chiuso, e relativamente contenute, a sistema aperto, a causa delle basse concentrazioni di questo elemento nelle fasi solide, sia primarie sia secondarie (diagramma di Figura 22). I valori massimi sono di **0.174 ppb** a sistema aperto e **0.096 ppb** a sistema chiuso.

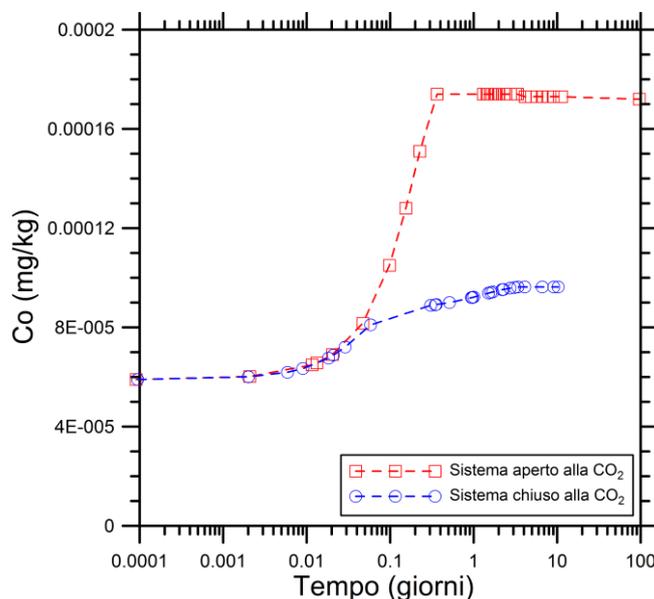


Figura 22 – Variazioni temporali del Cobalto disciolto nel corso del processo di interazione fra acqua meteorica e smarino, in condizioni di sistema sia aperto sia chiuso alla CO₂ (vedi legenda).

5.3.4 Variabili influenzanti la cinetica delle reazioni acqua-smarino

Analogamente a quanto specificato per lo Scenario 1 (cfr. paragrafo 5.2.4), anche in questo caso vigono le stesse considerazioni sull'affidabilità dei risultati, ovvero va specificato che le principali incertezze della modellizzazione riguardano le superfici delle fasi solide primarie, le quali influiscono sui tempi del processo considerato, ovvero sulle cinetiche di reazione. Tuttavia, va ribadito che tali incertezze non hanno nessun effetto sulle concentrazioni dei costituenti disciolti, sulle moli di fasi primarie disciolte e sulle moli di fasi secondarie prodotte, che sono unicamente vincolate dalla variabile progresso di reazione.

Anche in questo caso, per valutare l'effetto della variazione delle superfici totali sulla cinetica delle reazioni, e quindi sulle variazioni delle tempistiche di dissoluzione dei minerali primari e di precipitazione di quelli secondari, è stato realizzato uno studio di sensitività sul parametro della **porosità**, che costituisce la variabile primaria che controlla la superficie di scambio.

Per lo Scenario 2, il tempo necessario per il completamento del processo di 96.51 giorni è relativo alla superficie totale geometrica di $1.20 \cdot 10^7 \text{ cm}^2$ ossia alla porosità di 0.30. Poiché quest'ultimo è un valore massimo, sono stati valutati gli effetti determinati dalla diminuzione di porosità, ottenendo i seguenti risultati:

- tempo di completamento del processo di 75.06 giorni per porosità di 0.25 e superficie totale geometrica di $1.55 \cdot 10^7 \text{ cm}^2$
- tempo di completamento del processo di 56.03 giorni per porosità di 0.20 e superficie totale geometrica di $2.07 \cdot 10^7 \text{ cm}^2$
- tempo di completamento del processo di 39.74 giorni per porosità di 0.15 e superficie totale geometrica di $2.93 \cdot 10^7 \text{ cm}^2$.

Ne consegue che i picchi del Cr esavalente e del Nichel vengono traslati verso tempi minori all'aumentare della superficie totale geometrica ed al diminuire della porosità, come mostrato nei due diagrammi di Figura 23.

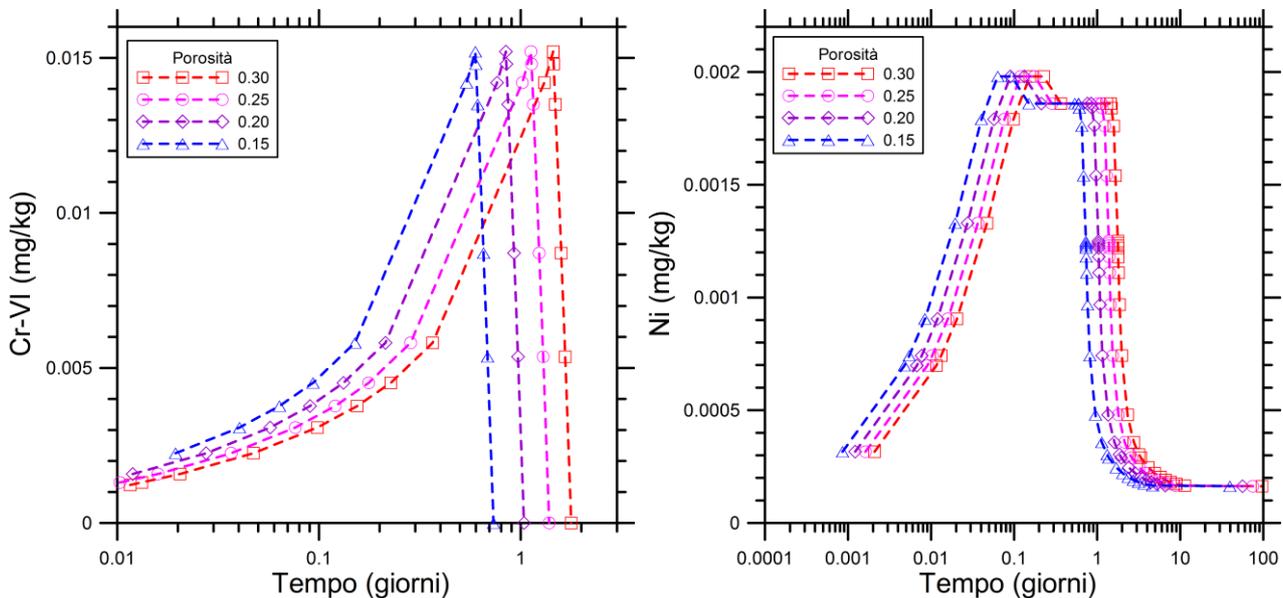


Figura 23 – Variazioni temporali del Cromo esavalente (grafico di sinistra) e del Nichel disciolto (grafico di destra) nel corso del processo di interazione fra acqua meteorica e smarino, proveniente solamente dalla Formazione di Molare, in condizioni di sistema aperto alla CO₂, per differenti valori di porosità dello smarino stesso (vedi legenda).

Il diagramma di sinistra di Figura 23 mostra che, a causa della progressiva traslazione verso tempi minori (ossia verso sinistra) del picco del **Cromo esavalente**, **concentrazioni superiori al limite di legge, 5 ppb (ai sensi della Tabella 2, All. 5, parte V del D.Lgs. 152/06)**, si registrano fra **0.28 e 1.67 giorni per porosità di 0.30**, fra **0.22 e 1.30 giorni per porosità di 0.25**, fra **0.16 e 0.97 giorni per porosità di 0.20** e fra **0.12 e 0.69 giorni per porosità di 0.15**.

Anche il picco del **Nichel viene traslato verso tempi minori (ossia verso sinistra) al diminuire della porosità**, ma la **concentrazione di picco è inferiore al limite di legge, 20 ppb, di un ordine di grandezza** (diagramma di destra di Figura 23).

5.3.5 Osservazioni conclusive

In maniera del tutto analoga per quanto discusso nel paragrafo conclusivo relativo allo Scenario 1 (cfr. paragrafo 5.2.5), anche per lo Scenario 2 si possono ribadire i concetti già espressi, ovvero:

- Per il **Cromo**, che viene portato in soluzione in forma di Cromo esavalente, la possibilità che esso raggiunga la falda è vincolata unicamente alle tempistiche di percolazione che devono essere più rapide rispetto alle tempistiche necessarie alla conversione da CrVI a CrIII, a cui fa seguito il pressoché completo sequestro di questa specie da parte degli idrossidi in precipitazione.
- per il **Nichel**, la concentrazione massima attesa è di ca. 2 ppb, concentrazione che può diminuire nel tempo dopo ca. 2-10, giorni in funzione della porosità considerata e per effetto del suo inglobamento nelle fasi secondarie in precipitazione. A differenza dello Scenario 1 nel quale il Ni aumentava nel tempo fino a stabilizzarsi dopo ca. 200 giorni, in questo caso il Nichel

diminuisce dopo le tempistiche indicate. Quindi, analogamente al CrVI, la probabilità che in questo scenario il Ni possa raggiungere la falda è legata unicamente alle tempistiche di percolazione che devono essere più rapide rispetto alle tempistiche necessarie alla scomparsa di questo elemento dalla soluzione acquosa. Come si vedrà successivamente dalle modellizzazioni idrauliche, si può escludere che il Nichel raggiunga la falda in quanto le tempistiche richieste dall'acqua meteorica per l'attraversamento del deposito di materiali sono decisamente superiori alle tempistiche necessarie alla drastica diminuzione di questa specie in soluzione acquosa.

- rispetto alle due specie chimiche precedentemente considerate, il **Cobalto** è un metallo il cui contenuto atteso in soluzione acquosa è relativamente inferiore. Il Cobalto raggiunge concentrazioni massime, successivamente mantenute costanti in soluzione acquosa, pari a 0.6 ppb.

5.4 Differenze tra i modelli geochimici dello Scenario 1 e dello Scenario 2

Vanno rimarcate alcune differenze tra i modelli geochimici realizzati per lo Scenario 1 e per lo Scenario 2. Il modello geochimico dello Scenario 2, relativo alla dissoluzione dello smarino proveniente dalla sola Formazione di Molare, alla temperatura di 20 °C ed in condizioni di sistema aperto alla CO₂, con $PCO_2 = 10^{-3.5}$ bar, ha alcune differenze di impostazione rispetto al modello relativo allo Scenario 1, relativo alla dissoluzione dello smarino costituito dalle formazioni di Molare e delle Argille di Lugagnano per il 40 ed il 60%, rispettivamente, nonostante la temperatura e la PCO₂ siano identiche e le tre fasi solide in dissoluzione siano le stesse, ossia:

- soluzione solida ideale di carbonati, formata quasi interamente da calcite e chiamata calcite per semplicità
- soluzione solida ideale di minerali del serpentino, costituita principalmente da crisotilo e denominata serpentino per semplicità
- quarzo.

Le differenze fra i due modelli geochimici derivano principalmente dall'approccio utilizzato per il calcolo delle quantità di calcite e serpentino e delle frazioni molari dei differenti componenti di queste due fasi solide. Altre differenze, riguardanti Ni e Co disciolti sono dovute al fatto che nello Scenario 2 è stata consentita la precipitazione di una soluzione solida ideale di carbonati, costituita da calcite, gaspeite e sferocobaltite, che è in grado di sequestrare Mn, Ni, Co e, mentre nello Scenario 1 è stata permessa la precipitazione di calcite pura.

Infine, ulteriori differenze sono dovute allo stato di conoscenza della granulometria, che è sufficientemente dettagliata per lo smarino costituito dalla formazione delle Argille di Lugagnano, mentre è maggiormente arbitraria per lo smarino proveniente dalla Formazione di Molare. Questo differente stato di conoscenza si riflette nei differenti valori della superficie totale geometrica ($1.20 \cdot 10^7$ cm² per il modello dello Scenario 2 e $1.33 \cdot 10^6$ cm² per il modello dello Scenario 1), delle superfici delle tre fasi solide e del tempo necessario per il completamento del processo, corrispondente al

raggiungimento della saturazione rispetto al serpentino in entrambi i modelli; il tempo necessario per il completamento del processo è di 96.51 giorni per lo Scenario 2 e in 243.10 giorni per lo Scenario 1.

Una differenza importante che va rimarcata è che nello Scenario 1, a fronte del contenuto relativamente inferiore di Cr, contenuto in roccia totale (per effetto del maggior contenuto volumetrico di Argille di Lugagnano rispetto alla Formazione del Molare, 60% e 40% rispettivamente), la concentrazione massima attesa in soluzione di CrVI (i.e. 34.5 ppb) è relativamente superiore rispetto a quella massima attesa per la stessa specie chimica nello Scenario 2 (i.e. 15.2 ppb), sebbene tale elemento sia presente in roccia totale con contenuti relativamente maggiori. Tale comportamento trova una giustificazione nel fatto che nello Scenario 2 gli idrossidi, che sequestrano quantitativi significativi di Cr e Ni, iniziano a precipitare molto prima rispetto allo Scenario 1, non consentendo alle soluzioni acquose di raggiungere quindi concentrazioni più elevate come nel caso dell'altro scenario.

6 MODELLIZZAZIONE IDRAULICA DEI METALLI PESANTI NELLA PORZIONE INSATURA

6.1 Introduzione

In questo capitolo vengono descritti i risultati di modellizzazioni idrauliche, per quanto riguarda i potenziali contaminanti in oggetto (i.e. CrVI, Ni e Co), nella porzione insatura di sottosuolo sul sito di deposito di C.na Romanellotta. Lo scopo di tali modellizzazioni è quello di stimare le infiltrazioni efficaci all'interno della porzione insatura dell'acquifero e di quantificare le tempistiche impiegate dalle particelle d'acqua che si infiltrano attraverso i depositi di smarino per raggiungere la superficie di falda sottostante.

Come descritto nel paragrafo conclusivo della modellizzazione geochimica (cfr. paragrafo 5.2.5 e paragrafo 5.3.5), le tempistiche di percolazione sono molto importanti in quanto tale parametro va incrociato con le tempistiche di reazione simulate per verificare la concentrazione in soluzione dei metalli pesanti considerati. In particolare, per quanto riguarda il CrVI, si è visto che la concentrazione di tale specie in soluzione può variare considerevolmente in periodi brevi a causa dei processi ossidoreducibili che controllano la conversione dalla forma esavalente a quella trivalente. Pertanto, le simulazioni che verranno discusse sono utili per definire la probabilità che il CrVI si trovi in soluzione quando le particelle d'acqua provenienti dal deposito di smarino sono prossime alla superficie di falda.

In breve, nei successivi paragrafi si fornisce:

- un'analisi delle precipitazioni, delle temperature e dei parametri meteorologici utili alla successiva definizione dell'evapotraspirazione e delle infiltrazioni efficaci nei terreni in oggetto. Sono stati analizzati i dati di precipitazione e di temperatura relativi a 10 anni nel periodo compreso tra il 2008-2018. Si è fatto riferimento alla stazione pluviometrica più prossima alla cava di C.na Romanellotta, ovvero alla stazione di Castellar Ponzano;
- modellizzazione idraulica nell'insaturo per la quantificazione delle infiltrazioni efficaci attraverso i primi due metri di terreno soprastanti i depositi di smarino;
- modellizzazioni idrauliche delle tempistiche di percolazione delle particelle liquide che transitano attraverso i depositi di smarino fino a raggiungere la superficie di falda.

6.2 Analisi dei dati termo-pluviometrici e calcolo dell'evapotraspirazione

Lo scopo dell'analisi termo-pluviometrica è quello di identificare le condizioni al contorno più realistiche possibile per quantificare l'infiltrazione di acqua meteorica nella porzione di terreno insaturo. In questo modo, è possibile incorporare nel modello di flusso dell'insaturo un'infiltrazione efficace media affidabile poiché mediata in un periodo di 10 anni.

L'analisi dei dati termo-pluviometrici della stazione di Castellar Ponzano ha permesso di identificare quello che, in un periodo di monitoraggio considerevolmente lungo, può essere considerato come l'evento piovoso di riferimento per intensità e altezza di pioggia cumulata (i.e. "pioggia di progetto").

In Piemonte il mese di novembre 2014 è stato caratterizzato da valori eccezionali di precipitazione. In media sono caduti circa 377 mm sul territorio piemontese con un surplus di 298 mm (pari al 378%) rispetto alla norma del periodo 1971-2000. Tale mese è risultato non solo il mese di novembre più

piovoso dal 1957, ma anche quello più ricco di precipitazione dell'intera serie storica, superando i 368 mm di Ottobre 1976.

Dall'analisi dei dati della stazione di Castellar Ponzano, si osserva che in Novembre 2014 il valore di precipitazioni cumulate è stato pari a **416.6 mm, risultando il valore mensile più elevato rispetto alla serie storica degli ultimi 10 anni per questa stazione (Figura 24)**. Dallo studio di altre stazioni pluviometriche limitrofe (es. Alessandri Lobbi) risulta che tale evento costituisce il più intenso tra quelli riferibili agli ultimi 30 anni. E' quindi chiaro che l'aver considerato il periodo 2008-2018 costituisce un'assunzione cautelativa in termini di infiltrazioni efficaci massime attese nel sottosuolo.

Castellar Ponzano					Precipitazioni cumulate [mm]							
Anno	Gennaio	Febbraio	Marzo	Aprile	Maggio	Giugno	Luglio	Agosto	Settembre	Ottobre	Novembre	Dicembre
1998					63.6	34.8	15	37.2	31.6	15.6	12.8	31.6
1999	81.8	0.2	80.4	81.4	47.2	6.8	26	73.8	88.8	121.2	83.4	26.6
2000	5.8	8.8	44.2	121.4	31.6	30.8	59.8	16.2	55	228.4	268.4	65
2001	68.8	28	113.4	17.4	45.6	30.6	15.6	21.4	73	98.2	38.4	
2003	17.8	0	9.4	49.8	37.6	51.4	23.6	2.2	63	123.8	185.6	131.4
2004	25.2	65.4	22.8		58.8	4.4	10.8	5.8		86.8	120.4	59.2
2005	1.6	22	47.8	62.8	40.6	4.4	54.4	33.2	45.6	67.8	53	52.8
2006	32.2	58	28.6	21	39.2	1.2	17.8	50.2	97.8	33.4	41.4	63.4
2007	45.2	15.6	47.2	8.4	40.8	55	7.8	57.2	21.4	46.2	50.2	
2008					83	48.6	8.8	47	20.8	51.8	169.4	78.2
2009	40.4	89.4	84	144.2	4.2	25.6	54.6	21.2	57.8	40.8	191.6	49.6
2010	31	88.4	51.6	57.6	78	98	37.4	58.6		193.4	166	79.8
2011	18.4	42.2	94	1.6	23.2	68	22.8	0.2	32.4	43	220.6	2
2012	32	1.6	57.2	87.4	58.8	10.8	3.4	11.2	74	68.8	153.2	13.4
2013	60.6	27.4	164.2	72	138	18.4	5.8	89	42.8	105.6	46.8	127.6
2014	162	150.6	56.2	79.4	23	47.2	133	21	28.6	187.8	416.6	46
2015	69	77	29.6	28.2	12.6	50.2	7	32	35	95.2	11.2	14.2
2016	25.4	121.6		8.4	64.2	37.2	31	18.8	25.6	98	133	16.4
2017	5.6	58.2	34.4	33.4	54.6	11.6	7.6	0	52.8	0	72.8	47.6
2018	51	19.2	98.6	66.6	84.6	27.6	75.8	24	3	158.6	82.2	10.4

Figura 24 – Valori di piovosità mensile riferiti al decennio 2008-2018, stazione di Castellar Ponzano.

L'evapotraspirazione potenziale è stata calcolata utilizzando l'equazione di Penman-Monteith (Monteith, 1981; Monteith and Unsworth, 1990; FAO, 1990), utilizzata come base di riferimento dalla FAO (Organizzazione delle Nazioni Unite per l'alimentazione e l'agricoltura). Seppur complesso, tale modello di analisi è accurato in quanto, a differenza di molti altri metodi disponibili in letteratura, prende in considerazione molteplici variabili climatiche, tra cui le variabili relative all'apporto energetico (radiazione solare) e al trasporto turbolento dell'aria (velocità del vento); tali valori risultano disponibili per la stazione di Castellar Ponzano. Il calcolo dell'evapotraspirazione è stato effettuato sulla base del dataset dei valori di monitoraggio giornalieri ed utilizzando il software HYDRUS-1D v.4 (Simunek et al., 2013), di uso comune, sviluppato dal U.S. Salinity Laboratory dell'U.S. Department of Agriculture.

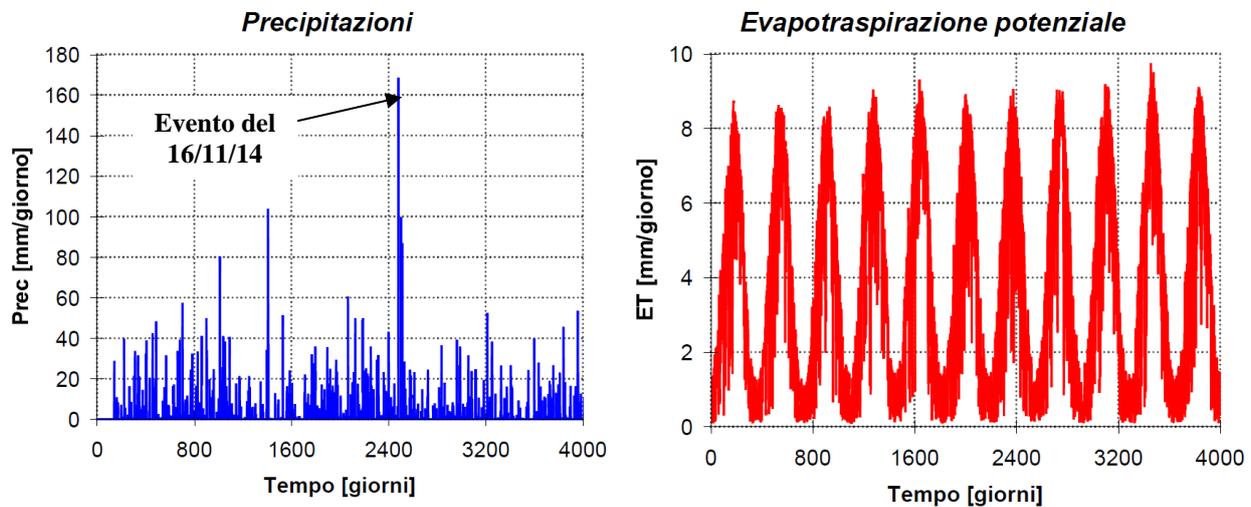


Figura 25 – Rappresentazione del valore di precipitazione e di evapotraspirazione potenziale relativo al periodo di tempo compreso tra Settembre 2014 e Agosto 2015.

6.3 Breve richiamo teorico sui processi di flusso nella zona insatura

Il moto e la filtrazione di un fluido, nel caso specifico dell'acqua, nella zona insatura di un suolo o più in generale di un acquifero, è un processo più complesso rispetto a quello del flusso nella zona satura. Se si considera il flusso idraulico verticale in un mezzo insaturo, l'equazione monodimensionale per il flusso transitorio derivata dalla legge di Richards diventa (Ritzema, 1994):

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{1}{C(h)} \frac{\partial}{\partial z} \left[K(h) \left(\frac{\partial h}{\partial z} + 1 \right) \right] \quad (1)$$

dove $C(h)$ viene definita come la capacità capillare specifica, $K(h)$ è la conducibilità idraulica, la quale assume un valore dipendente dal carico idraulico h . L'equazione (1) è valida sia per terreni insaturi che per terreni saturi. Tuttavia a differenza del caso di flusso nella zona satura, dove a livello teorico la conducibilità idraulica k , qualora si rimanga nello stesso mezzo acquifero, non varia, nel caso di flusso nella zona insatura essa cambia in funzione del grado di saturazione in acqua del mezzo. Per definizione nella zona insatura la saturazione non raggiunge mai il massimo valore possibile, condizione che viene raggiunta solo in corrispondenza del passaggio dalla zona insatura alla zona satura. Più in particolare, minore è il grado di saturazione del suolo/acquifero, minore è la conducibilità idraulica; pertanto la velocità di flusso dell'acqua e delle sostanze che essa trasporta nella zona insatura è sempre inferiore rispetto a quella della zona satura e tale velocità sarà tanto minore, quanto minore è il grado di saturazione.

Una caratteristica fondamentale della zona insatura è quella di possedere un "carico di pressione del fluido" o "potenziale idrico" h negativo, ovverosia la pressione in questa zona è inferiore alla pressione atmosferica alla quota a cui essa viene misurata. Questa pressione negativa viene spesso denominata "potenziale matriciale" o "capacità di suzione" ed è quella che, in vicinanza della superficie

piezometrica, ne determina un innalzamento più o meno marcato per il fenomeno detto di “capillarità” (Kresic, 2006).

Nella zona insatura esiste sempre una relazione tra il contenuto volumetrico in acqua θ (quindi praticamente il grado di saturazione), il potenziale idrico h , la conducibilità idraulica k e alcuni altri parametri caratteristici del suolo/acquifero che verranno brevemente illustrati in seguito.

Più in particolare, per definire la relazione tra il contenuto volumetrico in acqua e il potenziale idrico tra materiali caratterizzati da diversi gradi di saturazione è stata messa a punto la seguente equazione (van Genuchten, 1980):

$$\theta(h) = \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{[1 + (\alpha h)^n]^m} \quad (2)$$

Nella precedente equazione θ , ovverosia il contenuto volumetrico in acqua, è il rapporto tra il volume d’acqua e il volume totale di una porzione unitaria di acquifero. θ_r [-] è il contenuto d’acqua residuo, ovverosia la porzione d’acqua che non contribuisce al flusso perché bloccato dalle particelle solide per fenomeni di adsorbimento; esso è una frazione del contenuto volumetrico totale che dipende dalle caratteristiche del suolo/acquifero e, seppur in maniera impropria, può essere fatto corrispondere alla frazione di acqua che non può essere rimossa dall’acquifero neanche per disseccamento. θ_s [-] è invece il contenuto volumetrico in acqua alla saturazione, cioè il massimo contenuto in acqua possibile per il suolo/acquifero; esso generalmente è sempre inferiore del 5-10% rispetto alla porosità efficace, poiché nel suolo/acquifero esistono sempre delle bolle d’aria intrappolate che occupano parte dei vuoti e che non possono essere sostituite dall’acqua. n [-] è un parametro ricavato empiricamente che dipende dalla forma dei granuli ed m [-] si ricava invece da n poiché equivale a $1-1/n$. α [m^{-1}] è un altro parametro empirico, definito come l’inverso del valore di ingresso dell’aria, ovverosia del carico negativo oltre il quale l’aria comincia ad entrare nel suolo/acquifero e a spostare le particelle d’acqua (Konay et al., 2009); anche tale valore dipende dalla granulometria del mezzo.

Come si può osservare dall’equazione (2), la definizione del contenuto volumetrico in acqua dipende da vari fattori, non tutti di facile definizione. Esistono in letteratura delle tabelle di riferimento per tali valori (soprattutto n ed α). Per ogni diverso tipo di terreno, in base alla relazione (2) è possibile ricavare dei diagrammi definiti come “*curve di ritenzione idrica*”, che sono tipiche del terreno stesso e che mostrano la variazione del carico di pressione del fluido al variare di θ . Van Genuchten (1980), basandosi sulla precedente relazione (2), ha poi derivato un’espressione in forma chiusa che restituisce la conducibilità idraulica in funzione del potenziale idrico:

$$k(h) = k_s \frac{[1 - (\alpha h)^{n-1} (1 + (\alpha h)^n)^{-m}]^2}{[1 + (\alpha h)^n]^{m\gamma}} \quad (3)$$

dove k_s è la conducibilità idraulica per il mezzo in condizioni di saturazione e γ è un ulteriore fattore di forma dei granuli che è funzione della variazione del potenziale idrico.

Basandosi su queste equazioni esistono diversi software che permettono di definire la velocità con cui un fronte di saturazione si propaga nella zona insatura a seguito di un impulso di precipitazione in superficie o per la presenza di un carico idraulico imposto (presenza di una lama d'acqua di una certa altezza).

6.4 Modellizzazione dell'infiltrazione efficace nel primo metro di terreno

In una prima fase, tramite il software HYDRUS-1D v.4 (Simunek et al., 2013), utilizzato per il calcolo dell'evapotraspirazione potenziale (cfr. paragrafo 6.2), è stato effettuato il calcolo dell'infiltrazione efficace nel primo strato di terreno, soprastante il deposito di materiali di smarino, che sarà costituito da terreno vegetale e dal riporto di materiale sterile precedentemente asportato dallo stesso sito.

Utilizzando la serie pluviometrica della decade 2008-2018 è stato ricostruito, implementando nel modello i parametri di Van Genuchten (cfr. paragrafo 6.3) relativi al terreno in oggetto.

Per eseguire il calcolo della velocità di propagazione di un fluido nella zona insatura il software HYDRUS-1D necessita quindi che vengano preliminarmente definiti i seguenti parametri: θ_r , θ_s , n , α , k_s . Deve inoltre essere definito lo stato di potenziale idrico iniziale, o meglio la variazione presunta di tale parametro tra la superficie e la zona insatura. Naturalmente, dal momento che questi parametri non possono che essere determinati in via sperimentale attraverso complesse prove dirette, il processo di calcolo implica il ricorso a stime ed assunzioni basate su quello che si suppone ragionevolmente essere lo stato di saturazione in acqua del suolo/acquifero e le caratteristiche granulometriche di quest'ultimo. La rappresentazione grafica delle proprietà dei materiali modellizzati per l'insaturo è riportata in Figura 26.

I parametri utilizzati per questo esercizio sono quelli tipici per questa tipologia di terreno, mentre come conducibilità idraulica è stato utilizzato il valore medio di riferimento ottenuto dalle prove infiltrometriche (cfr. paragrafo 3.3.3). Complessivamente i parametri utilizzati sono i seguenti:

θ_r : 0.065

θ_s : 0.41

n : 1.89

α : 0.0075 1/m

k_s : 11.6 m/giorno

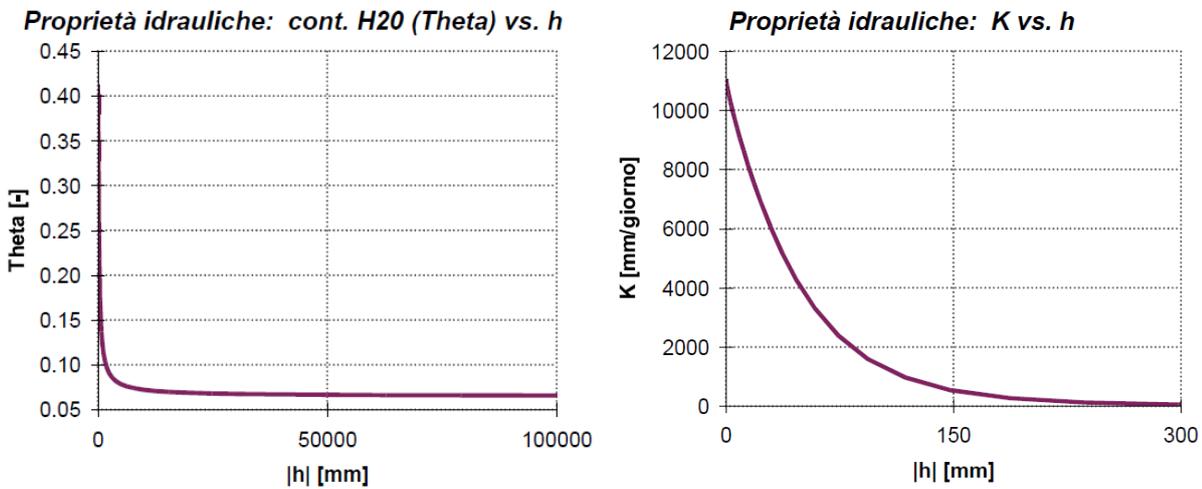


Figura 26 – Rappresentazione grafica delle proprietà dei materiali (contenuto d’acqua vs. carico idraulico e conducibilità idraulica vs. carico idraulico) derivante dall’adozione dei parametri illustrati nella figura precedente.

A partire dalle condizioni al contorno definite precedentemente (precipitazioni ed evapotraspirazione potenziale) e dalle condizioni idrauliche del materiale considerato è stata realizzata una simulazione delle infiltrazioni efficaci nel terreno sottostante i materiali di riempimento della cava, ovvero nel primo metro di spessore del terreno. L’andamento nel tempo dell’infiltrazione efficace e dell’infiltrazione cumulativa (relativa all’anno di simulazione) è illustrata in Figura 27.

Si può osservare come il valore medio di flusso d’acqua sulla superficie dei depositi di smarino (tolto il valore iniziale che deriva da un’assunzione arbitraria) corrisponda a **3.4 mm/giorno**. Si consideri che tale valore risulta molto elevato in relazione alle elevate permeabilità misurate in situ, oltre al fatto che nel modello considerato sono stati volutamente esclusi eventuali effetti dovuti al ruscellamento superficiale.

Tale valore viene considerato successivamente per la definizione attraverso un modello 2D in sezione verticale per la verifica dei tempi di percolazione dal deposito di materiali di scavo fino alla superficie di falda.

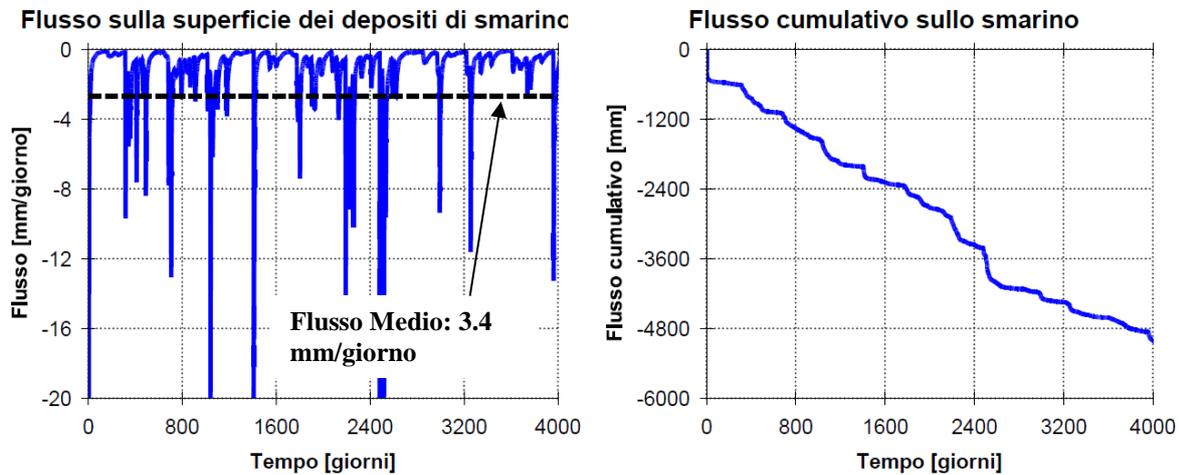


Figura 27 – Rappresentazione del flusso sulla superficie dei depositi di smarino e del flusso cumulativo cumulativo relativamente al periodo di tempo compreso tra l’inizio 2008 e fine 2018.

6.5 Modellizzazione dei tempi di percolazione di un flusso idrico nell’insaturo fino al raggiungimento della superficie di falda

Per la quantificazione dei tempi di transito delle particelle d’acqua a contatto dei depositi di materiale di smarino sono state effettuate delle simulazioni 2D il software Feflow (DHI-WASY) v. 6.2. Tale software è un codice ad elementi finiti che permette di gestire simulazioni di flusso idraulico sotterraneo, in condizioni stazionarie o transitorie, con la possibilità di accoppiare al flusso il trasporto di massa (es. soluti) e/o di calore. Rispetto ad altri codici di calcolo ad elementi finiti o alle differenze finite, questo software ha il vantaggio di una maggiore flessibilità a livello di gestione della simulazione. Infatti, esso può riprodurre con buon grado di accuratezza anche contesti geometricamente complessi. Il modello è stato su una sezione verticale considerando la propagazione del fluido nell’insaturo, e quindi utilizzando l’equazione di Richards (van Genuchten et al., 1991), come indicato nell’equazione (1).

La geometria della sezione considerata è rappresentata in Figura 28. Ai materiali sono state applicate le conducibilità idrauliche medie ricavate dalle prove di permeabilità realizzate sul sito di cava (cfr. paragrafo 3.3.3). I parametri idraulici considerati, per i materiali di smarino e per i depositi alluvionali, sono i seguenti (le proprietà relative al terreno vegetale e allo sterile di copertura costituente il primo metro sono stati precedentemente illustrati):

Deposito dei materiali di smarino:

θ_r : 0.1
 θ_s : 0.39
 n : 1.89
 α : 0.8 1/m
 k_s : 0.458 m/giorno

Depositi alluvionali:

θ_r : 0.045
 θ_s : 0.43
 n : 2.68
 α : 1.64 1/m
 k_s : 11 m/giorno

Le condizioni al contorno poste al modello sono costituite, in superficie dall'infiltrazione efficace media (3.4 mm/g) e in profondità dai carichi idraulici in ingresso e in uscita alla base del modello alle quote corrispondenti alla falda acquifera. E' stato considerato un franco di 1.5 m tra la base dei depositi di materiale abbancato e il livello di falda massima.

Per tenere in considerazione la relativa incertezza che riguarda la porosità del mezzo costituito dai depositi di smarino, sono state effettuate due simulazioni, una con una porosità pari al 30% ed una con porosità pari al 15%, congruamente con quanto fatto nell'ambito delle modellizzazioni geochimiche (cfr. paragrafo 5.2.4 e paragrafo 5.3.4).

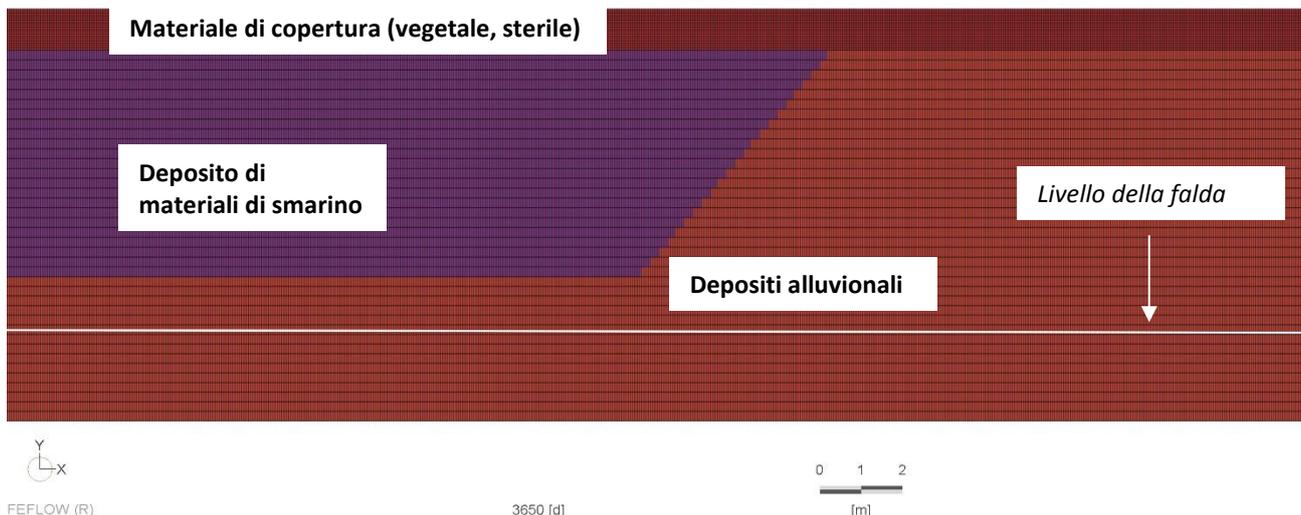


Figura 28 – Geometria del modello realizzato in sezione verticale con rappresentazione dei vari materiali considerati nella simulazione per il settore di terreno insaturo.

Le modellizzazioni dei tempi di percolazione sono state protrate per 10 anni. In questo tipo di simulazioni l'età delle particelle viene gestita dal codice alla stregua della massa di una determinata sostanza, caratterizzata da una certa capacità diffusiva e dispersiva. La condizione al contorno corrispondente al luogo dei punti in cui le particelle iniziano il loro percorso ($t = 0$) è stata applicata in corrispondenza della superficie del deposito di materiali abbancati.

Dalle simulazioni, dopo 10 anni si ottiene la distribuzione di isocrone illustrata in Figura 29 e in Figura 30. Dalla simulazione con **porosità pari al 30%** emerge che il **tempo medio di transito delle particelle d'acqua all'interno dei materiali di smarino fino al raggiungimento della superficie di falda è pari a 150-160 giorni**. Dalla simulazione con **porosità pari al 15%** emerge che il **tempo medio di transito delle particelle d'acqua all'interno dei materiali di smarino fino al raggiungimento della superficie di falda è pari a 80-90 giorni**.

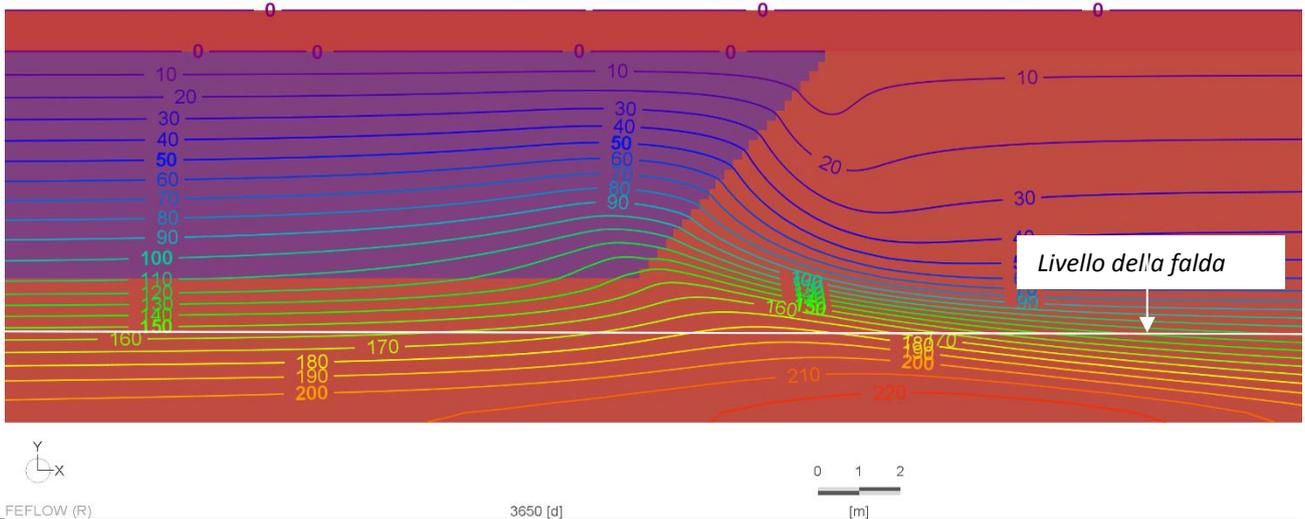


Figura 29 – Distribuzione delle isocrone [giorni] dopo 10 anni di percolazione delle particelle attraverso il deposito dei materiali di smarino, assumendo una porosità del deposito pari al 30%. Si può osservare come l'isocrona $t=0$ corrisponda alla superficie del deposito.

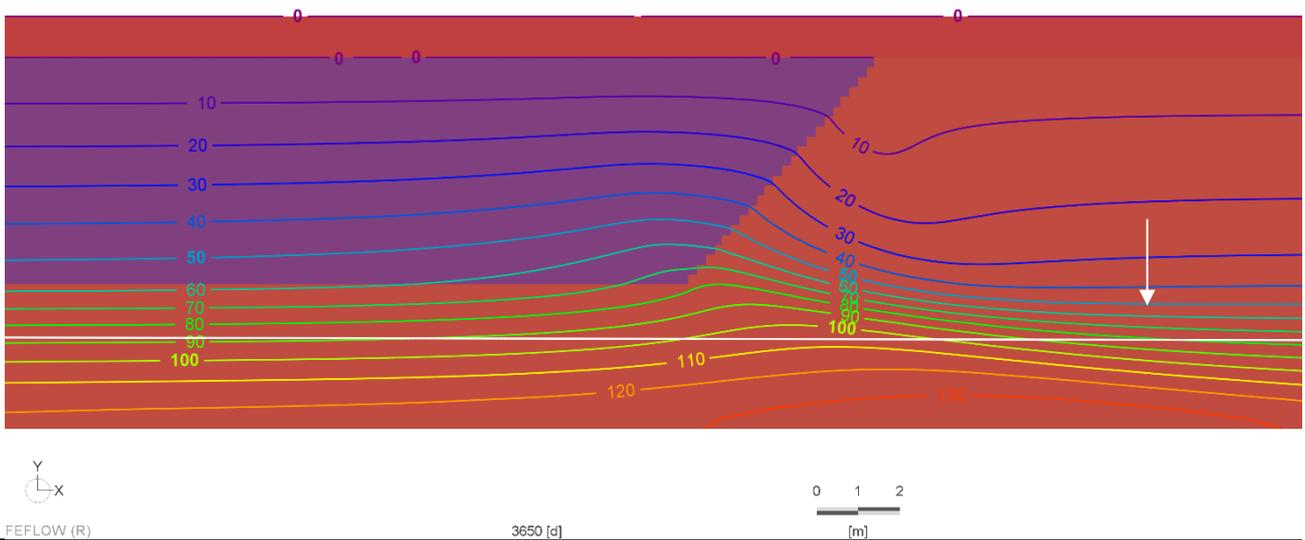


Figura 30 – Distribuzione delle isocrone [giorni] dopo 10 anni di percolazione delle particelle attraverso il deposito di materiali, assumendo una porosità dei materiali di smarino pari al 15%. Si può osservare come l'isocrona $t=0$ corrisponda alla superficie del deposito.

Associando i risultati di tale simulazione con quanto espresso nel paragrafo 5.2.5 e nel paragrafo 5.3.5, relativamente alla geochimica di Cr, Ni e Co, rispettivamente per lo Scenario 1 e Scenario 2, si può concludere che:

- per quanto riguarda il **CrVI**, nello Scenario 1, con una porosità del 30% la massima concentrazione attesa viene raggiunta dopo 10 giorni di interazione acqua-smarino, mentre tale specie chimica si trasforma pressoché interamente in CrIII dopo 11 giorni (Figura 14). Con una porosità del 15% la massima concentrazione attesa viene raggiunta dopo 4 giorni di interazione acqua-smarino, mentre tale specie chimica si trasforma pressoché interamente in CrIII dopo 11 giorni (Figura 14). Se si inseriscono nel modello idraulico i risultati della modellizzazione geochimica, visualizzando in particolare i valori di concentrazione che risultano superiori alle CSC di riferimento (ai sensi della Tabella 2, All. 5, parte V del D.Lgs. 152/06), che nel caso del CrVI in soluzione è pari a 5 ppb, si osserva che per entrambe le porosità considerate, tali concentrazioni si determinano in una fascia collocata nella parte alta del deposito di materiale di smarino, così come illustrato con la zona di colore fucsia in Figura 31 (porosità pari al 30%) e in Figura 32 (porosità pari al 15%). Invece, nella porzione medio-bassa del deposito di materiali di smarino l'acqua che percola non porta in soluzione CrVI, bensì al massimo minimi contenuti di CrIII (comunque ca. 2 ordini di grandezza inferiori rispetto ai limiti normativi consentiti), in quanto la maggior parte di CrIII precipita con gli idrossidi. Il comportamento sopra descritto è valido anche per lo Scenario 2, ove peraltro la conversione CrVI-CrIII avviene ancora più rapidamente e quindi la fascia in cui il CrVI in soluzione ha contenuti maggiori ai limiti normativi si concentra ancora più superficialmente nel deposito di quanto rappresentato in Figura 31 e in Figura 32. **In conclusione, sulla base delle precedenti considerazioni si può affermare che il CrVI sia nello Scenario 1 sia nello Scenario 2 non raggiunge la falda acquifera, mentre il CrIII potrà raggiungere la falda, seppure in concentrazioni così ridotte da poter considerare la sua presenza in falda come praticamente irrilevante (CrIII < 3 ppb in entrambi gli scenari);**
- per quanto riguarda il **Ni**, a differenza della precedente specie chimica, l'evoluzione attesa per lo Scenario 1 è diversa in quanto è atteso un aumento progressivo nel tempo del contenuto in soluzione di tale metallo, fino al raggiungimento di un valore massimo pari a 12 ppb, valore che viene raggiunto a partire da ca. 60 giorni (porosità del 30%) o da ca. 30 giorni (porosità del 15%), per poi rimanere circa costante nel tempo. Quindi, cautelativamente, si può assumere che probabilmente l'acqua di percolazione raggiunga la falda con questa concentrazione. Pertanto, tale valore viene assunto come condizione al contorno nelle successive simulazioni di flusso e trasporto di massa in falda (cfr. paragrafo 7.4). Per lo Scenario 2 invece è atteso che la concentrazione del Ni in soluzione, dopo aver raggiunto un valore massimo pari a 2 ppb, si riduca decisamente nel tempo. Quindi, lo Scenario 1 si configura come quello maggiormente cautelativo. In ogni caso, emerge che **le concentrazioni massime che il Nichel potrà raggiungere in soluzione saranno comunque sempre inferiori al valore di CSC previsto dalla normativa (Tabella 2, All. 5, parte V del D.Lgs. 152/06), che nel caso di questa specie chimica è pari a 20 ppb. Pertanto, è possibile escludere ogni forma di contaminazione significativa delle acque sotterranee da parte del Nichel.** Per tale motivo non si riportano figure simili alla Figura 31 e in Figura 32 riportate

per il CrVI. **Si sottolinea che, comunque, il valore massimo stimato di concentrazione di Ni in acqua deriva da ipotesi estremamente cautelative già inserite in fase di modellazione geochimica.**

- per quanto riguarda il **Co**, sia per lo Scenario 1, che per lo Scenario 2, tale specie raggiunge concentrazioni massime, successivamente mantenute costanti in soluzione acquosa, pari a 0.17 ppb e 0.6 ppb, rispettivamente. In entrambi i casi, tali valori di concentrazioni sono ampiamente inferiori **al valore di CSC previsto dalla normativa (Tabella 2, All. 5, parte V del D.Lgs. 152/06)**, che nel caso di questa specie chimica è pari a 50 ppb.

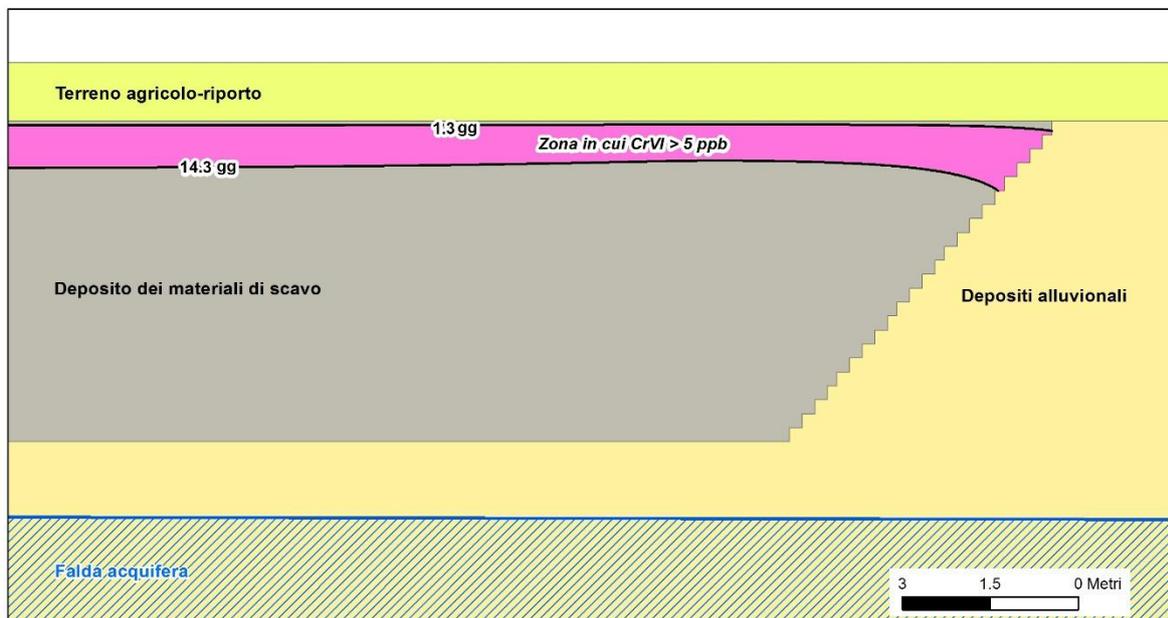


Figura 31 – Visualizzazione in fucsia della zona in cui sussiste il CrVI in soluzione in concentrazioni superiori alle CSC (i.e. > 5 ppb), ai sensi della Tabella 2 (All. 5, parte V del D.Lgs. 152/06). La configurazione è relativa ad una porosità dei materiali di smarino pari al 30%.

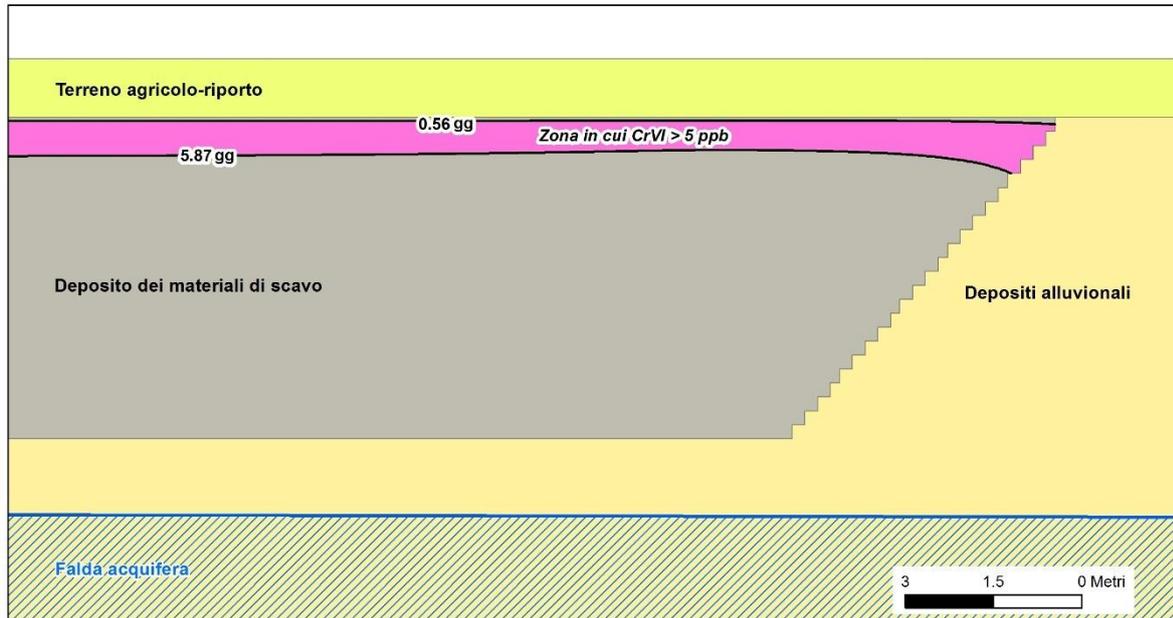


Figura 32 – Visualizzazione in fucsia della zona in cui sussiste il CrVI in soluzione in concentrazioni superiori alle CSC (i.e. > 5 ppb), ai sensi della Tabella 2 (All. 5, parte V del D.Lgs. 152/06). La configurazione è relativa ad una porosità dei materiali di smarino pari al 15%.

7 SIMULAZIONE DELLA PROPAGAZIONE DI UN ELUATO IN FALDA

7.1 Introduzione

I precedenti capitoli hanno permesso di valutare il rischio di contaminazione delle acque sotterranee derivante dall'interazione tra acque meteoriche e materiali di scavo abbancati nel sito di cava di C.na Romanellotta. Riprendendo le conclusioni del precedente capitolo si è osservato che per quanto riguarda il Cromo esavalente (CrVI) non sussiste il rischio che questo contaminante raggiunga la falda acquifera in quanto soluzioni contenenti tale specie chimica rimangono circoscritte all'interno del deposito di materiali abbancati. Per il Cromo totale (CrVI + CrIII) non sussiste il rischio di contaminazione della falda, perché il CrIII può raggiungere le acque sotterranee, anche se in concentrazioni bassissime, praticamente nulle, e comunque ben inferiori rispetto ai limiti previsti dalla normativa. Per quanto riguarda il Nichel, tale specie può raggiungere la falda in soluzione, anche se comunque le concentrazioni previste sono più basse rispetto a quelle imposte dalla normativa. Per il Cobalto vale quanto osservato per il CrIII, ovvero tale specie può raggiungere la falda anche se in concentrazioni bassissime, praticamente nulle, e comunque ben inferiori rispetto ai limiti previsti dalla normativa. Tali valutazioni valgono sia per lo Scenario 1 (abbancamento del 60% di Argille di Lugagnano e del 40% delle rocce della Formazione Molare), sia per lo Scenario 2 (100% abbancamento delle rocce della Formazione Molare).

In pratica, si può affermare che dalle previsioni effettuate, applicando un approccio molto cautelativo, solo il Nichel può raggiungere la falda in concentrazioni massime di 12 ppb, benché più basse rispetto a quelle previste dalla normativa (i.e. 20 ppb, ai sensi della Tabella 2, All. 5, parte V del D.Lgs. 152/06).

Per questo motivo si è deciso, limitatamente al Nichel, di effettuare delle simulazioni numeriche di circolazione di flusso e di trasporto di massa in falda acquifera. Lo scopo di tale simulazione è quello di valutare la propagazione del pennacchio di Nichel in falda, al fine di valutarne la diffusione rispetto ai limiti del sito di deposito.

Tale modello numerico è stato implementato utilizzando la ricostruzione del modello idrogeologico concettuale, i risultati della modellizzazione chimico reattiva la modellizzazione idraulica dell'insaturo.

Richiamando in sintesi i risultati principali ottenuti, nel settore di acquifero sottostante la cava è presente una falda che, in condizioni di livello massimo piezometrico presenta una soggiacenza, riferita al livello piezometrico massimo della falda, di ca. 1.5 m sotto la base del piano di scavo. In questa porzione di acquifero la falda ha una direzione da SSE verso NNW.

Come per le simulazioni già realizzate precedentemente e discusse nel paragrafo 6.5, anche per queste simulazioni è stato utilizzato il software FeFlow 6.2 (DHI-WASY).

7.2 Geometria del modello

La geometria degli elementi finiti utilizzati per la simulazione è illustrata in Figura 33. Il modello è stato realizzato con un'estensione tale da garantire una sufficiente distanza tra il sito di cava di C.na Romanellotta e i bordi a cui sono stati imposte le condizioni di carico idraulico al contorno.

E' stato effettuato un affinamento degli elementi finiti in corrispondenza di quegli elementi più sensibili ai fini del risultato della simulazione, ed in particolare in corrispondenza ai bordi del sito di deposito di C.na Romanellotta.

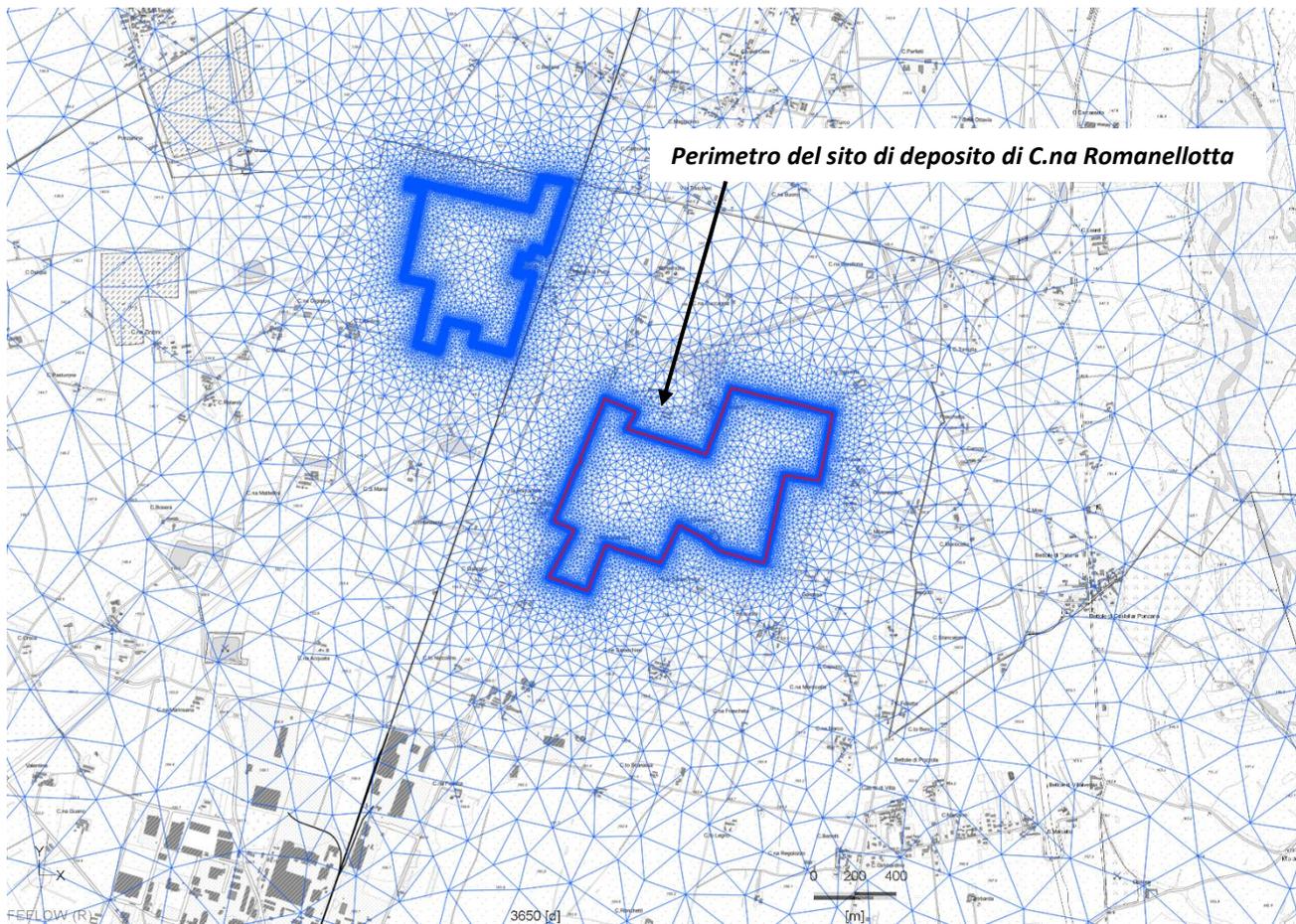


Figura 33 – Geometria della griglia di elementi finiti triangolari utilizzati per la simulazione 2D di flusso e di massa in falda.

7.3 Simulazione del flusso di falda

In una prima fase di simulazione è stato considerato il solo flusso di falda senza l'abbinamento del trasporto di massa. Questa fase di simulazione di solo flusso è stata effettuata per permettere la calibrazione del modello rispetto alla situazione piezometrica ricostruita attraverso il monitoraggio effettuato a Maggio 2018 (paragrafo 3.3.2).

Per l'implementazione del modello di flusso sono state applicate le seguenti condizioni al contorno:

- Condizioni di carico idraulico (I tipo) - applicate al bordo Sud e Nord del modello;
- Condizione di flusso dalla superficie (II tipo) - applicata alla superficie del modello considerando i valori di infiltrazione efficace media annuale relativi al settore in oggetto (cfr.

paragrafo 6.4). La trasmissività idraulica del dominio di simulazione è stata ricavata utilizzando il valore di conducibilità idraulica media ricavato dalle prove in situ e ipotizzando uno spessore di acquifero pari a 15 m.

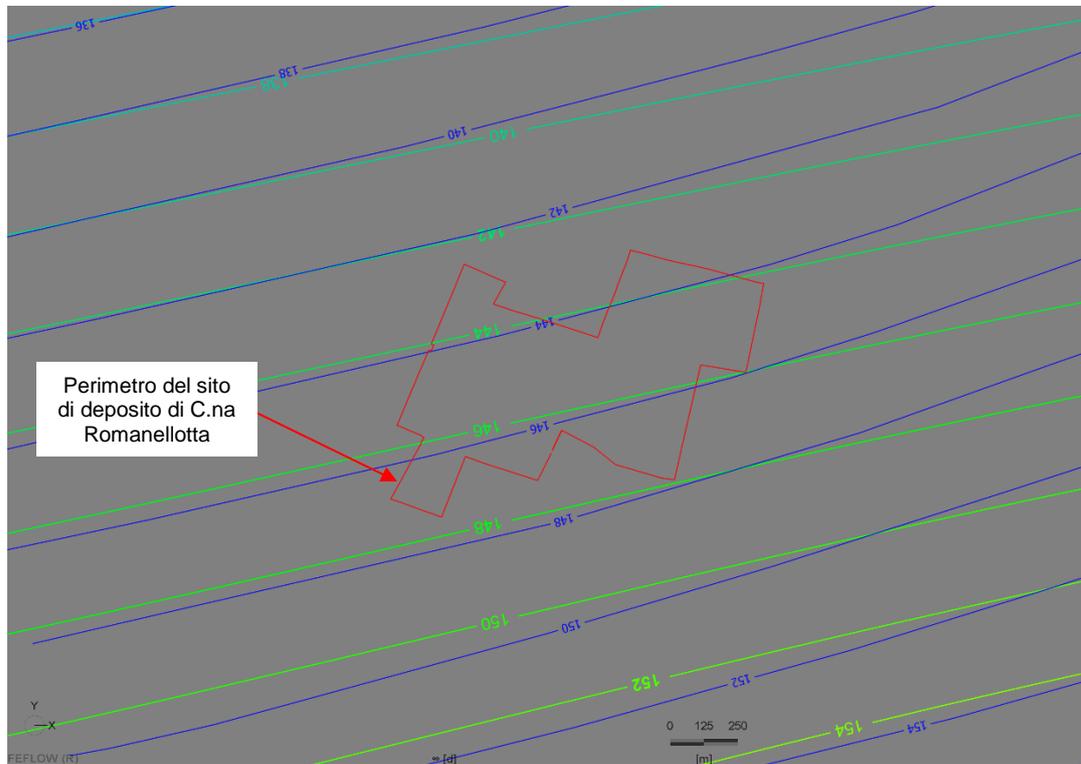


Figura 34 – Risultato della calibrazione con confronto tra piezometria simulata (linee verdi) e piezometria ricostruita sulla base dei dati di monitoraggio (linee blu); dati relativi a Maggio 2018.

In una prima fase il modello è stato calibrato utilizzando la piezometria ricostruita per il mese di Maggio 2018 come parametro di calibrazione. E' stata ottenuta una calibrazione soddisfacente per l'area di C.na Romanellotta, come è possibile osservare dal confronto tra piezometrie simulate e piezometrie costruite sulla base dei dati di monitoraggio COCIV dei piezometri.

7.4 Simulazione della propagazione del Nichel

L'ipotesi alla base dei modelli di flusso di cui si discute in seguito è quindi quella che un eluato di Nichel percoli attraverso la zona insatura nei depositi di materiali di scavo e che raggiunga infine la sottostante falda acquifera.

Il modello di trasporto di massa simula quindi la propagazione di eluati con le suddette concentrazioni, considerando un periodo di tempo sufficientemente prolungato (30 anni) da poter valutare gli effetti di sull'acquifero nel settore limitrofo alla cava.

Le condizioni imposte al modello per la parte di simulazione di trasporto di massa in falda sono sintetizzate nella tabella seguente:

Porosità	15%
Spessore acquifero	15 m
Dispersività longitudinale/laterale	5/0.5 m
Formulazione utilizzata per il trasporto	forma convettiva
Schema computazionale	Full upwinding

La costante di ripartizione (K_D) relativa all'adsorbimento della soluzione del Nichel è stata derivata utilizzando per questo elemento la tabella di riferimento dell'ISS (Istituto Superiore Sanità), che fornisce valori specifici in relazione al pH della soluzione acquosa considerata. In questo caso si è considerato un valore di pH, derivato dalla media delle misure dell'acqua di falda, pari a 7.3. Il valore corrispondente di ripartizione solido-liquido è pari a 12 l/kg.

Come condizione di massa al contorno è stata considerata quella più conservativa tra quelle emergenti dai due scenari considerati, ovvero quella corrispondente allo Scenario 2 che è pari ad una concentrazione massima di Ni pari a 12 ppb.

I risultati della simulazione del pennacchio del Ni in falda dopo 30 anni dall'abbancamento del materiale di scavo sono rappresentati in Figura 35 e in Figura 36.

Prendendo come riferimento la linea di isoconcentrazione pari a 10 µg/l, si osserva che il contaminante mostrerebbe una propagazione, dopo 30 anni, di un massimo di ca. 60 metri verso Nord dal perimetro del sito di deposito, mentre la linea di isoconcentrazione pari a 5 ppb si colloca a ca. 110 m dal perimetro del sito, e la linea di concentrazione pari a 1 ppb si colloca a ca. 170 m dal perimetro del sito.

Si ribadisce nuovamente che il limite normativo per il Ni nelle acque sotterranee, ai sensi della Tabella 2 (All. 5, parte V del D.Lgs. 152/06), è pari a 20 µg/l e che quindi la condizione al contorno posta al modello (i.e. 12 ppb) corrisponde ad un valore inferiore rispetto a quello previsto dai limiti normativi. Peraltro, dalla simulazione della diffusione del pennacchio di Ni è possibile affermare che, comunque, sul lungo periodo tale specie chimica sarà presente in falda solo nelle zone immediatamente più prossime al sito di deposito, mentre esso sarà virtualmente assente a partire da una distanza di ca. 150-200 m dai limiti del deposito di C.na Romanellotta. Per confronto, si fa presente che i limiti di rilevabilità analitica di tale specie sono pari a 2 ppb.



Figura 35 – Previsione di diffusione del Nichel per lo Scenario 1: visualizzazione alla scala di dettaglio delle isolinee di concentrazione dell'eluato dopo 30 anni dall'abbancamento del deposito.

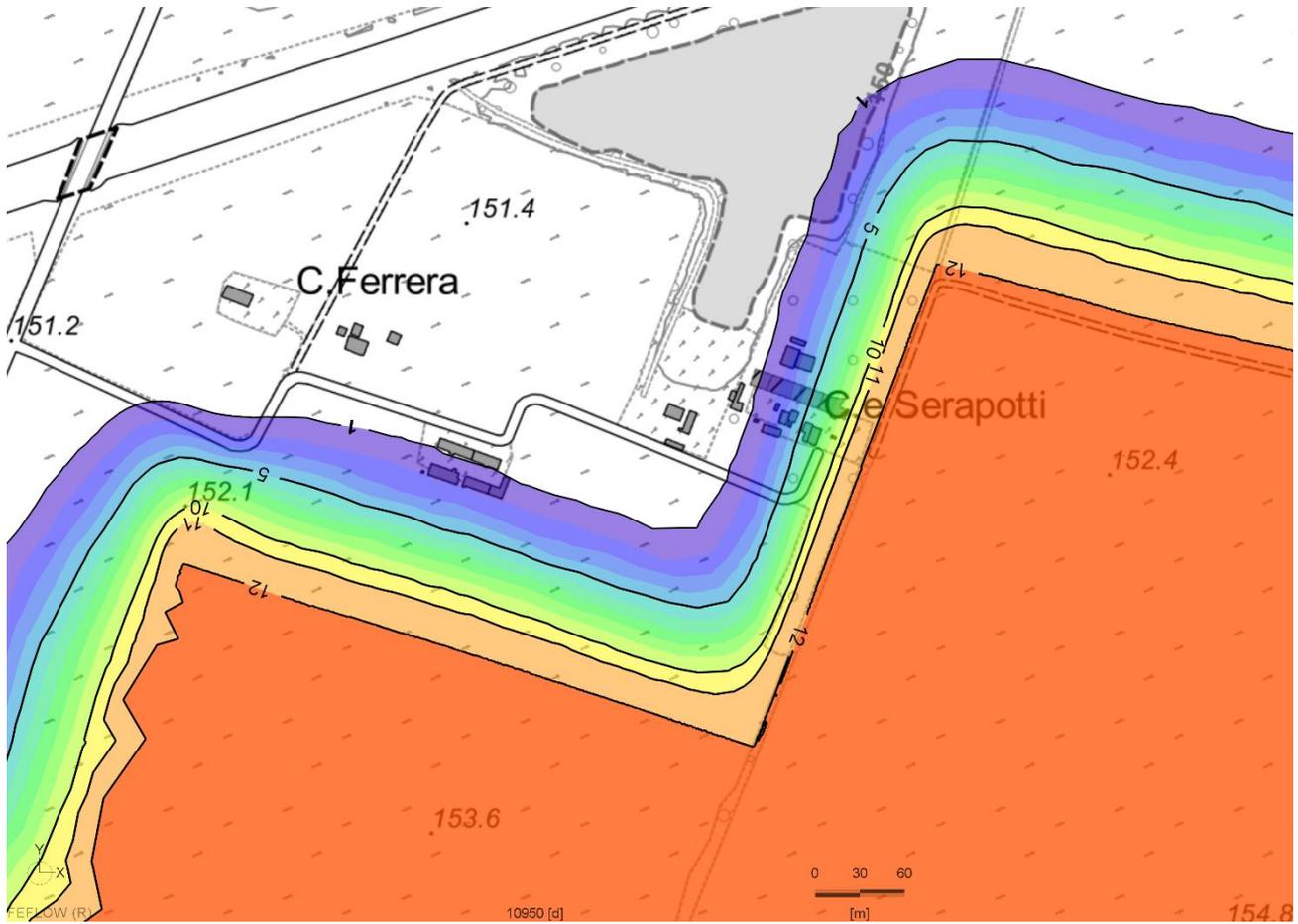


Figura 36 – Ingrandimento del bordo verso nord del sito di deposito con previsione della propagazione del Ni in falda, dopo 30 anni dall'avvenuto abbancamento; valori di concentrazione di Ni in soluzione espressi in ppb (scritte nere).

8 CONCLUSIONI

Il rapporto ha discusso i risultati di uno studio di valutazione del rischio di contaminazione della falda acquifera da parte di metalli pesanti provenienti dalla lisciviazione dei materiali di scavo che verranno depositati presso il sito di deposito di C.na Romanellotta operata da acque meteoriche infiltranti. In particolare, è stato valutato il rischio di inquinamento della falda ad opera di smarino contenente Cobalto, Cromo totale e Nichel in concentrazioni superiori ai limiti di cui alla Tabella A, benché nei limiti della Tabella B, dell'allegato 5, Parte quarta, del D.lgs 152/06 e ss.mm.ii.

L'esigenza dello studio, come è stato ampiamente illustrato, nasce dal riscontro di superamenti saltuari dei limiti di concentrazione di Tabella A, non previsti dalla caratterizzazione preliminare dei materiali da scavo. Alla luce di tali superamenti, al fine di poter comunque utilizzare i materiali per il recupero della cava di Cascina Romanellotta, si rende necessario escluderne la pericolosità ambientale.

Per quanto ragionevolmente possibile in funzione della elevata variabilità dei materiali naturali e delle conseguenti incertezze, lo studio è stato condotto secondo un approccio metodologico di dettaglio elevato. Tale approccio ha previsto:

- la modellizzazione chimica dell'evoluzione temporale delle specie ioniche potenzialmente mobilizzate per effetto dell'interazione tra acque meteoriche e materiali di scavo (Cr, Ni e Co);
- La modellizzazione della dinamica di percolazione attraverso la porzione insatura dell'acquifero delle soluzioni acquose contenenti i medesimi metalli oggetto di studio;
- La modellizzazione della propagazione di tali soluzioni all'interno della falda acquifera.

Nell'ottica di fornire una valutazione cautelativa degli effetti attesi in falda, considerata anche la relativa incertezza a priori riguardante i valori di concentrazione dei metalli contenuti nei materiali che effettivamente verranno abbancati, lo studio è stato effettuato considerando due possibili scenari:

- i. Scenario 1, da considerarsi come maggiormente realistico, che prevede l'abbancamento di un mix di materiali costituiti volumetricamente da un 60% di Argille di Lugagnano, provenienti dal cantiere operativo "COP7-Serravalle" e da un 40% di rocce appartenenti alla Formazione di Molare, provenienti dal cantiere operativo "COP20-Radimero";
- ii. Scenario 2, da considerarsi come poco probabile ma ampiamente cautelativo, che prevede l'abbancamento delle sole rocce della Formazione del Molare provenienti dal cantiere operativo "COP20-Radimero", ovvero della litologia che presenta le maggiori concentrazioni relative di Cr, Ni e Co, con valori spesso nettamente superiori rispetto ai limiti della Colonna A, benché nei limiti di Colonna B, della Tabella 1 (All. 5 della parte V del D.Lgs. 152/2006).

In conclusione, per le singole specie chimiche presenti nei materiali per cui viene proposta la riqualifica del sito, ovvero Cr, Ni e Co, che presentano valori conformi alle CSC di cui alla colonna B dell'allegato 5, della Tabella 1 (All. 5 della parte V del D.Lgs. 152/2006), ma non alla Colonna A, si può affermare quanto segue:

- **Cromo**: nel periodo iniziale di interazione tra acqua meteorica e rocce costituenti i materiali di scavo, il Cromo totale viene solubilizzato in forma di Cromo esavalente (CrVI). Tuttavia, la

cinetica di reazione che porta al valore massimo del CrVI in soluzione e alla sua successiva scomparsa dalla soluzione acquosa per precipitazione come Cromo trivalente (CrIII) è relativamente rapida (indicativamente l'intero processo avviene entro 11 giorni dall'inizio dell'interazione acqua-roccia), sia per lo Scenario 1 sia per lo Scenario 2. Tali tempistiche di scomparsa del Cromo esavalente appaiono tanto più rapide se le si confronta con le tempistiche necessarie perché le acque meteoriche percolanti attraversino interamente lo spessore dei materiali di scavo messi a banco e raggiungano la falda, stimate ragionevolmente mediante modellizzazione numerica in 150 giorni. In pratica, dai modelli numerici di flusso nell'insaturo è stato possibile verificare che per entrambi gli scenari il CrVI potrà esistere in soluzione solo nella porzione più elevata del corpo di deposito, con concentrazioni che localmente potranno raggiungere 35 ppb (Scenario 1) o 15 ppb (Scenario 2), mentre nella parte intermedia e bassa del deposito (comunque compresa in una porzione insatura di acquifero), dopo un breve lasso di tempo il CrVI viene completamente rimosso dalla soluzione acquosa a causa della sua totale conversione in Cromo trivalente (CrIII), a cui segue il pressoché totale inglobamento di quest'ultimo negli idrossidi che precipitano come fasi solide negli spazi interstiziali del materiale.

Tale processo è stato verificato attraverso diversi test modellistici in cui è stata confrontata la tempistica di trasformazione CrVI-CrIII al variare della porosità del mezzo, parametro che influisce sia sulle tempistiche di trasformazione del CrVI, sia sulle velocità di percolazione della soluzione acquosa. **In sostanza, è stato verificato che in tutte le configurazioni possibili il Cromo esavalente non raggiungerà mai la superficie di falda, e pertanto la presenza di tale specie può essere esclusa nella porzione satura dell'acquifero. Tale previsione è in ottemperanza a quanto prescritto dalla normativa (Tabella 2, All. 5, parte V del D.Lgs. 152/06), che indica per il CrVI una concentrazione massima consentita pari a 5 ppb. Anche il Cromo trivalente in soluzione sarà in concentrazioni così ridotte da poter considerare la sua presenza in falda come praticamente irrilevante (CrIII < 3 ppb in entrambi gli scenari) e pertanto anche il contenuto atteso di Cromo totale (inteso come somma di CrVI e CrIII) è in ottemperanza con quanto prescritto dalla normativa (CSC pari a 50 ppb).**

- **Nichel:** nel corso dell'interazione tra acque meteoriche e rocce costituenti i materiali di scavo, il Nichel potrà subire un diverso trend evolutivo in termini di concentrazione attesa nella soluzione acquosa, in funzione dello scenario considerato. Nello Scenario 1 il Nichel aumenta gradualmente nella soluzione fino a raggiungere un massimo di 12 ppb, valore che si mantiene poi costante nel tempo a causa della saturazione della soluzione in serpentino. Invece, nello Scenario 2 la concentrazione massima attesa è di ca. 2 ppb, concentrazione che può diminuire nel tempo dopo ca. 2-10 giorni in funzione della porosità considerata e per effetto del suo inglobamento nelle fasi secondarie in precipitazione. Considerando lo Scenario 1, pur ribadendo che questo è stato derivato dall'assunzione di ipotesi molto cautelative, è possibile che il Nichel possa raggiungere la falda all'interno della quale tale specie può successivamente migrare formando un pennacchio di diffusione. **Tuttavia, è importante sottolineare che: (i) la propagazione del pennacchio risulta comunque sostanzialmente limitata alla prossimità del perimetro del sito di deposito (scomparendo di fatto ad una distanza di**

150-200 m), (ii) in tutte le configurazioni considerate, le concentrazioni massime possibili che il Nichel potrà raggiungere in soluzione saranno comunque sempre inferiori al valore di CSC previsto dalla normativa (Tabella 2, All. 5, parte V del D.Lgs. 152/06), che nel caso di questa specie chimica è pari a 20 ppb. Pertanto, è possibile escludere la contaminazione delle acque sotterranee da parte del Nichel.

- **Cobalto:** rispetto alle due specie chimiche precedentemente considerate il Cobalto è un metallo il cui contenuto atteso in soluzione acquosa è relativamente inferiore. Sia per lo Scenario 1, che per lo Scenario 2, il Cobalto raggiunge concentrazioni massime, successivamente mantenute costanti in soluzione acquosa, pari a 0.17 ppb e 0.6 ppb, rispettivamente. In entrambi i casi, tali valori di concentrazioni sono ampiamente inferiori al valore di CSC previsto dalla normativa (Tabella 2, All. 5, parte V del D.Lgs. 152/06), che nel caso di questa specie chimica è pari a 50 ppb.

In conclusione, per i tre metalli di transizione considerati (Cr, Ni e Co) si esclude la possibilità che avvengano episodi di contaminazione delle acque sotterranee derivanti dalla loro lisciviazione per effetto della percolazione di acque meteoriche attraverso i materiali di scavo che verranno depositati presso il sito di C.na Romanellotta.

Bibliografia

- Alizadeh, A. e Naseri, R., 2014. An Investigation on the Influence of EAF Slag Particle Size on AMD Neutralization Behavior in Static and Dynamic Slag Leaching Systems Mine water and the environment. *Mine Water and the Environment*, 34 (2), pp. 204-212.
- Andreani M., Muñoz M., Marcaillou C., Delacour A. (2013) μ XANES study of iron redox state in serpentine during oceanic serpentinization. *Lithos*, 178, 70-83.
- Apollaro C., Fuoco I., Brozzo G., De Rosa R. (2019) Release and fate of Cr (VI) in the ophiolitic aquifers of Italy: the role of Fe (III) as a potential oxidant of Cr (III) supported by reaction path modelling. *Science of the Total Environment*, 660, 1459-1471.
- Banca dati ISS-INAIL, 2015. Banca Dati per Analisi di Rischio Sanitario Ambientale. Sito web: <http://old.iss.it>. Accesso in data 10/06/2018.
- Bernhard M., Brinckman F. E., e Sadler S. P., 1986. The importance of chemical speciation in Environmental Process. Report of the Dahlem Workshop on the Importance of Chemical "Speciation" in Springer-Verlag, Berlin 1984, September 2–7.
- Crawford J., 1999. Geochemical Modelling – A Review of Current Capabilities and Future Directions. Swedish Environmental Protection Agency, NV Report, 262 pp.
- Cristi Sansone M.T., Prosser G., Rizzo G., Tartarotti P. (2012) Spinel-peridotites of the Frido Unit ophiolites (Southern Apennine-Italy): evidence for oceanic evolution. *Periodico di Mineralogia* 81, 35-59.
- Denbigh K. (1971) *The Principles of Chemical Equilibrium*, Terza edizione. Cambridge University Press.
- Dondi M., Fabbri B. (1996) Impiego delle argille del Monferrato nella produzione di laterizi. *Ceramurgia*, 26, 1-10.
- Fantoni D., Brozzo G., Canepa M., Cipolli F., Marini L., Ottonello G., Vetuschi Zuccolini M. (2002) Natural hexavalent chromium in groundwaters interacting with ophiolitic rocks. *Environmental Geology*, 42, 871-882.
- Filgueiras, A.V., Lavilla, I., e Bendicho, C., 2002. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples in *Journal of Environmental Monitoring*, 4, pp. 823-587.
- Gelati R., Gnaccolini M., Granata P., Masi M., Polino R., Brovero M., Drago D., Fioraso G., Mosca P., Morelli M., Sorzana P., Fontan D. (2010) Carta Geologica d'Italia alla scala 1:50.000, Foglio 211 Dego. ISPRA – Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale.

- Gleyzes, C., Tellier, S. and Astruc, M., 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trends Anal. Chem.*, 21, pp. 451 – 467.
- Kaasalainen, M., and Yli-Halla, M. 2003. Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils. in *Environmental Pollution*. 126, pp. 225-233.
- Klein F., Bach W., Jöns N., McCollom T., Moskowicz B., Berquó T. (2009) Iron partitioning and hydrogen generation during serpentinization of abyssal peridotites from 15N on the Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 6868-6893.
- Ma L.Q., Rao G.N., 1997. Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel, and zinc in contaminated soils. *J. Environ. Qual.* 26:259–264.
- Mallants D. & Van Genuchten M. & Simunek J., Jirka & Jacques, Diederik & Seetharam, Suresh., 2010. Leaching of Contaminants to Groundwater. *Dealing with Contaminated Sites. From Theory to Practical Applications*. Swartjes, Frank A. (Eds) Springer Netherlands, 787-850 pp.
- Marini L., 2006. Geological Sequestration of Carbon Dioxide - Thermodynamics, Kinetics, and Reaction Path Modeling, *Developments in Geochemistry*, 11, 453 pp.
- Marini L., Ottonello G. (Editors) (2002). *Atlante degli acquiferi della Liguria. Volume III: Le acque dei complessi ofiolitici (bacini: Arrestra, Branega, Cassinelle, Cerusa, Erro, Gorzente, Leira, Lemme, Lerone, Orba, Piota, Polcevera, Rumaro, Sansobbia, Stura, Teiro, Varena, Visone)*. Pacini Editore, Pisa, 102 pp.
- Monteith, J. L., 1981. Evaporation and surface temperature, *Quarterly J. Royal Meteor. Soc.*, 107, 1-27.
- Monteith, J. L. and M. H. Unsworth, 1990. *Principles of Environmental Physics*, Edward Arnold, London.
- Quevauviller, P., Olazabal, J., 2002. Links between the water framework directive the thematic strategy Soil protection and Research trends with focus on pollution issues. *Journal of Soil and Sediments* 3: 243-244.
- Rai D., Sass B.M., Moore D.A., 1987. Chromium (III) hydrolysis constants and solubility of chromium (III) hydroxide. *Inorganic Chemistry*, 26(3), 345-349.
- Ritzema. *Drainage Principles and applications. ILRI – International Institute of Land Reclamation and Improvement – Wageningen, The Netherlands, 1125pp*, Ritzema (1994). *Drainage Principles and applications. ILRI – International Institute of Land Reclamation and Improvement – Wageningen, The Netherlands, 1125pp*.
- Rodriguez, L., Ruiz, E., Alonso-Azcárate, J., Rincón J., 2009. Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings sediments and soils around a Pb–Zn mine in Spain. *Journal Environ. Manag.* 90:1106–1116.

- Šimůnek, M. Šejna, H. Saito, M. Sakai, and M. Th. van Genuchten, 2013. The HYDRUS-1D Software Package for Simulating the One-Dimensional Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in Variably-Saturated Media. *Online Manual attached to the HYDRUS-1D software.*
- Tessier A., P.G.:C. Campbell and M. Bisson, *Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals*, Analytical Chemistry, Vol 51 n.7, June 1979
- Jensen, M. E., R. D. Burman, and R. G. Allen, Evapotranspiration and irrigation water requirements. *ASCE Manual No. 70*, 1990.
- van Genuchten M. T., 1980. A closed-form equation for predicting hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Science Society of America Journal*, 44, 892-898.
- Wolery T.W., Jarek R.L., 2003. Software User's Manual. EQ3/6, Version 8.0. Sandia National Laboratories, US Dept. of Energy Report.
- Wolery T.W., Jove-Colon C., 2007. Qualification of thermodynamic data for geochemical modeling of mineral-water interactions in dilute systems. Sandia National Laboratories Report ANL-WIS-GS-000003 REV 01.



*Ministero dell' Ambiente
e della Tutela del Territorio e del Mare*

OSSERVATORIO AMBIENTALE TERZO VALICO DEI GIOVI

Prot. 49301 del 25/07/2019

Spett.le
Cociv
c.a Direttore del Consorzio
Ing Nicola Meistro
pec@cociv.postecert.it

Spett.le
Ministero dell' Ambiente e della Tutela del Territorio
e del Mare
Direzione Generale per le Valutazioni
e Autorizzazioni Ambientali
DGSalvaguardia.Ambientale@PEC.minambiente.it

Spett.le
Regione Piemonte
Competitività del Sistema Regionale
Settore Polizia Mineraria, Cave e Miniere
c.a. Dott Guerrini
competitivita@cert.regione.piemonte.it

e p.c.

Spett.le
Arpa Piemonte
Dipartimento Territoriale Piemonte Sud Est
c.a Dott Maffiotti
dip.sudest@pec.arpa.piemonte.it

Spett.le
RFI Rete Ferroviaria Italiana S.p.A.
c.a. Ing Cocchetti
rfi-din-dipav.pv@pec.rfi.it

Spett.le
Italferr S.p.A.
c.a. Ing Vercellone
terzovalico.italferr@legalmail.it

OGGETTO: Piano di Utilizzo Terre del Terzo Valico – riscontro a comunicazione di modifica non sostanziale di riutilizzo interno di materiali di scavo da sito di produzione COP7 Novi Ligure al DP22 C.na Romanellotta

Con riferimento all'istanza presentata da Cociv per l'attuazione di una modifica non sostanziale al PUT approvato con DVA 287 del 06/10/2016 per il conferimento del materiale estratto dalla galleria naturale denominata "Serravalle" in un contesto geologico caratterizzato da valori naturali di Cromo Nichel e Cobalto superiori alle CSC di colonna A ma inferiori a quelle di colonna B della Tab 1 dell'allegato 5 alla parte quarta del D.Lgs. 152/2006 come riutilizzo interno all'Opera presso il cantiere DP22 Cascina Romanellotta, ove è ubicata l'omonima cava apri e chiudi, si forniscono le seguenti considerazioni

Il sito di deposito DP22 di cava "apri e chiudi" C.na Romanellotta rientra tra i quattro siti di deposito previsti già nel progetto originario approvato con Delibera CIPE 80/2006 insieme al DP04 Vallemme, il DP05 Libarna e il DP06 La Pieve di Novi.

Tutti questi siti venivano individuati come funzionali al cantiere e pertanto qualificati come siti produttivi con la possibilità di conferire il materiale di scavo in regime di sottoprodotto

Per il solo sito di Cascina Romanellotta vi era la raccomandazione di garantire che la qualità del materiale conferito fosse tale da consentire il riuso agricolo del suolo al termine del riempimento (“...In riferimento al sito di prelievo inerti in loc Romanellotta ... a fine intervento il sito conservi dal punto di vista ambientale la sua piena vocazione agraria/naturale”).

Nei successivi atti di approvazione del Put da parte del Ministero nonché di approvazione del Piano di Reperimento Materiali Litoidi approvato della regione Piemonte veniva mantenuta l’indicazione della prescrizione CIPE in ordine alla qualità del suolo per il riuso agricolo.

Con Determina Direttoriale prot DVA n° 2015-325 del 16/09/2015 veniva approvato l’aggiornamento del Piano di Utilizzo delle Terre e rocce da scavo della Tratta AV/AC “Terzo Valico dei Giovi” di cui alla Determina Direttoriale prot DVA n°2013-24380 del 24/10/2013 con allegato il Parere n° 1859 del 01/09/2015 della CTVA ove al punto 6 veniva riportato: “...C.na Romanellotta: I valori limite di concentrazione di riferimento sono quelli della Tab 1 col A in quanto il sito è soggetto alla Prescrizione CIPE 3.b “a fine intervento il sito conservi dal punto di vista ambientale la sua piena vocazione agraria/naturale””

Successivamente con Delibera CIPE n°82/2017 “Approvazione variante al progetto definitivo dell’interconnessione di Novi Ligure alternativa allo Shunt e autorizzazione del quinto lotto costruttivo.(CUP F81H92000000008)” al p.to 12 veniva prescritto “12.1. Rivedere le modalità di conferimento dei materiali nei siti di destinazione. Prevedere il conferimento ai 2 siti di destinazione finali individuati (Cascina Romanellotta e Cascina Opera Pia) delle sole terre e rocce da scavo conformi alla Colonna A della Tabella 1, Allegato 5 alla Parte IV Titolo V del decreto legislativo n. 152/2006, in considerazione della destinazione e del fatto che i siti, anche se attualmente oggetto di attività estrattive o di cantiere, avranno una destinazione d’uso finale al termine della coltivazione con riuso naturalistico/agricolo; il tutto fatti salvi eventuali superamenti naturali dei valori delle CSC da individuarsi con apposito piano di accertamento secondo le modalità previste dal decreto ministeriale n. 161/2012. Prevedere il conferimento a Cascina Romanellotta delle terre conformi a colonna B solo in regime di deposito intermedio, come peraltro previsto dal parere della Commissione tecnica verifica impatto ambientale n. 1859 del 1° settembre 2015 e Regione Piemonte - nota protocollo 17823/2016/A18000 del 18 aprile 2016 - Parere regionale sulla localizzazione - I.044”.

Queste condizioni erano volte alla conservazione della vocazione agricola del sito al termine del riempimento non essendo ancora prevista, all’epoca delle determinazioni assunte, la normativa di riferimento per la qualità dei terreni in area agricola.

Con DM 46/2019 il Ministero ha adottato il “Regolamento relativo agli interventi di bonifica, di ripristino ambientale e di messa in sicurezza, d’emergenza, operative permanente, delle aree destinate alla produzione agricola, ai sensi dell’articolo 241 del D.Lgs 152/2006” ai fini della tutela della salute umana e dell’ambiente.

Con questo nuovo regolamento viene definita la qualità minima che devono garantire i suoli e i terreni con destinazione agricola andando di fatto a colmare un vuoto normativo rispetto alle destinazioni di uso residenziale ad aree verdi (Colonna A Tab 1) e produttivo e commerciale (Colonna B Tab 1) già previste nel D.Lgs 152/2006.

In questo nuovo contesto normativo il rispetto del DM 46/2019 nel sito di C.na Romanellotta parrebbe già ottemperare l’originaria prescrizione imposta dalla Delibera Cipe 80/2006 (“...In riferimento al sito di prelievo inerti in loc Romanellotta ... a fine intervento il sito conservi dal punto di vista ambientale la sua piena vocazione agraria/naturale”) che era stata successivamente ripresa dalla Determina Direttoriale prot DVA n°2015-325 del 16/09/2015 di approvazione dell’aggiornamento del PUT e dalla Delibera CIPE n°82/2017 ove, in mancanza della normativa di riferimento in ordine alla qualità dei terreni e suoli destinati all’utilizzo agricolo, era stato stabilito di assoggettare a titolo cautelativo i conferimenti di terre e rocce da scavo al rispetto dei limiti di Colonna A Tab 1 dell’allegato 5 alla parte quarta del D.Lgs. 152/2006

Per quanto sopra esposto la nuova modalità di esecuzione del riempimento come riutilizzo interno al cantiere DP22 Cascina Romanellotta non può essere considerata una modifica del Put, indipendentemente da qualificarla come non sostanziale o meno, ma piuttosto come richiesta di Verifica di Attuazione alle prescrizioni dettate sia dalle Determinazioni Direttoriali del Ministero dell’ambiente che delle citate Deliberazioni Cipe sulla base dell’ultimo disposto normativo

Si invita pertanto Cociv a presentare, al competente Ministero dell'Ambiente, la richiesta di Verifica di Attuazione alla Delibera Cipe 82/17, se possibile anche solo a stralcio per quanto attiene il punto 12.1 vista l'urgenza dichiarata in merito alla prosecuzione dei lavori di scavo in Piemonte senza rischi di interruzione degli stessi, anche in accordo a quanto indicato all'art. 9, comma 2, del DM n. 150/2007.

Va peraltro precisato che già la Regione Piemonte con nota Protocollo n. 00068896/2019 del 16/07/2019 ha richiesto al Ministero dell'Ambiente un parere in merito alla compatibilità delle indicazioni già previste dall'atto regionale di approvazione del Piano di Reperimento dei Materiali Litoidi rispetto ai disposti del nuovo DM 46/2019, parere che sarebbe sicuramente di supporto anche in ordine alla valutazione del caso di specie e che si auspica venga reso nel minor tempo possibile.

Si riportano infine le seguenti due ulteriori informazioni per quanto di eventuale interesse del Ministero e della Commissione Tecnica Via:

a) si precisa che il sito di Cascina Romanellotta risulta adiacente al deposito intermedio Romanellotta (ricadenti entrambi nel cantiere DP22 "Romanellotta") cui vengono già conferiti le terre e rocce da scavo provenienti dal cantiere Serravalle per la normale pratica industriale di biodegradazione dei Tensioattivi presenti negli schiumogeni utilizzati dalla TBM, attraverso una pista di cantiere dedicata esclusivamente ai mezzi operativi di Cociv e degli appaltatori confermando in tal modo la dichiarazione di utilizzo interno al cantiere presente nella documentazione presentata da Cociv.

b) nel corso della seduta dell'Osservatorio Ambientale ultima scorsa si sono comunque approfondite, sotto l'aspetto tecnico, le relazioni allegate alla comunicazione presentata da Cociv (in particolare da parte dei componenti dell'Osservatorio rappresentanti dell'ISS e dell'ARPA Piemonte) ritenendole idonee a dimostrare il non peggioramento della qualità ambientale dell'area e la garanzia del corretto ripristino dell'uso agrario dell'area.

Restando a completa disposizione del Ministero dell'Ambiente per le eventuali ulteriori valutazioni tecniche ritenute necessarie o per uno specifico incontro anche con la CTVA si porgono i più cordiali saluti

Il Presidente
Ing. Claudio Coffano

(il presente documento è sottoscritto, omettendo la firma olografa, esclusivamente con firma digitale ai sensi degli artt. 20 e 21 del D.Lgs 82/2005 che attribuisce pieno valore probatorio)