



Roma, 26.02.2018

PREMESSA

Il presente report è relativo alla campagna di campionamenti effettuata in data 16/17.01.2018 presso la Centrale Elettrica ENEL di Piombino nel cosiddetto "campo prova CEST". Nella suddetta campagna sono stati prelevati 15 campioni di terra relativi a 5 punti di prelievo e tre altezze, è stata inoltre verificata l'eventuale presenza di fase oleosa nei due piezometri oggetto di indagine.

PRELIEVO CAMPIONI

I campionamenti sono stati effettuati in 5 punti di prelievo mediante la realizzazione di sondaggi geognostici con tubo carotiere 127-152 mm. La disposizione dei punti di prelievo come evidenziato nella 1 sono disposti 4 secondo i vertici di un rettangolo e uno nel punto baricentrale.

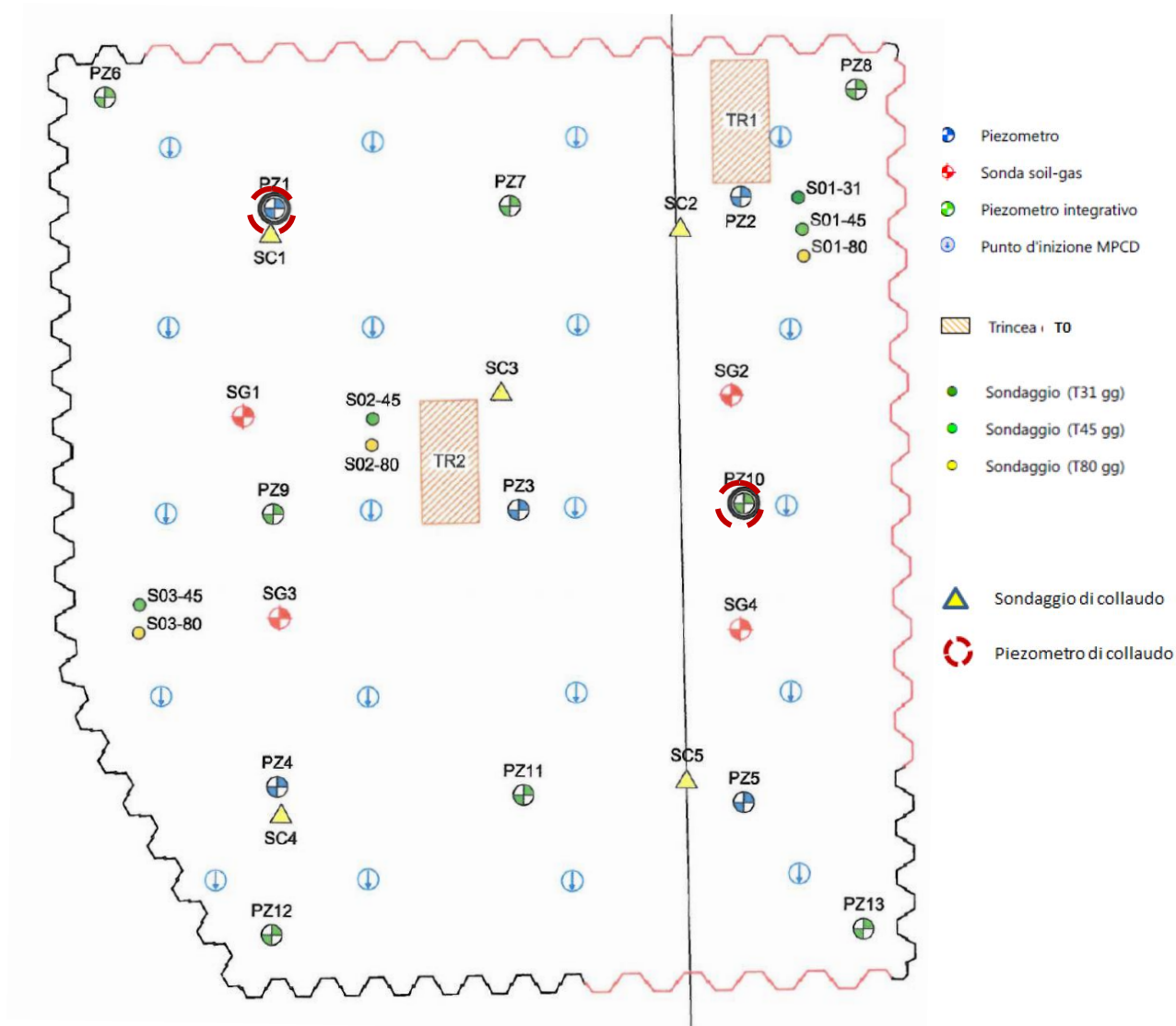


Figura 1 – disposizione planimetrica dei punti di campionamento e dei piezometri oggetto del presente report

Per ciascun punto di prelievo sono stati effettuati tre campionamenti a differenti profondità, il primo ad una profondità compresa tra il piano campagna e 1 m, il secondo tra 1 e 2 m e il terzo tra 2m e lo stato argilloso scuro corrispondente ad una profondità di circa 3 m. Si precisa che i campioni non sono rappresentativi di tutto lo spessore considerato (non è un campione medio rappresentativo di quell'intervallo di profondità) ma sono stati prelevati puntualmente lì dove la carota sembrava mostrare la maggior presenza di idrocarburi.

Per ciascun punto di campionamento sono state raccolte 3 aliquote distinte: 1 per la determinazione dei $C \leq 12$, una per i $C > 12$ e una terza di maggior volume per la prova di drenaggio. I campioni per le prove di drenaggio sono stati posti in colonna direttamente in campo, per evitare di modificare le caratteristiche della matrice. Per tali test, sono state utilizzate colonne in polipropilene del diametro di 90 mm, tappate alle estremità e riempite con circa 30 cm di terreno.

Tutti i campioni sono stati conservati a temperatura di 4°C fino al momento del trasporto che comunque è avvenuto in contenitore di polistirolo dotato di ghiaccio artificiale.

Ad una osservazione visiva le carote hanno mostrato una forte disomogeneità sia di materiale che di presenza di idrocarburi. Questi ultimi in alcune carote erano individuabili in modo ben definito in uno stato piuttosto sottile e ad un'altezza pressoché costante compresa tra 1 e 2 m di profondità e coincidente con l'altezza della falda.

In alcuni punti di prelievo a causa della presenza di acqua libera nel terreno la fase di rimozione della carota dal carotiere è stata accompagnata dalla perdita di una cospicua quantità di liquido costituito da acqua associata a goccioline oleose di colore bruno scuro. Si riportano allo scopo alcune fotografie relative alle carote appena estratte (Figure 2-4). Si fa presente che l'operazione di campionamento è avvenuta dopo diversi giorni di pioggia intensa e che l'ultimo spurgo dei piezometri era avvenuto cinque giorni addietro.

In tabella 1 è riportato l'elenco dei campioni e l'altezza a cui essi sono stati prelevati.

Tabella 1. Profondità campionamento per ciascun punto di prelievo

Campione	Data prelievo	Quota carotaggio (m)	Quota prelievo (m)
SC01_1	17/01/2018	0,0 – 1,0	0,7
SC01_2	17/01/2018	1,0 – 2,0	1,8
SC01_3	17/01/2018	2,0 – 2,8	2,1
SC02_1	16/01/2018	0,0 – 1,0	0,7
SC02_2	16/01/2018	1,0 – 2,0	1,6
SC02 bis _3	17/01/2018	2,0 - 2,6	2,3
SC03_1	16/01/2018	0,0 – 1,0	0,5
SC03_2	16/01/2018	1,0 - 2,0	1,8
SC03_3	16/01/2018	2,0 – 2,5	2,3

SC04_1	16/01/2018	0,0 – 1,0	0,5
SC04 bis _2	17/01/2018	0,0 – 1,0	1,9
SC04 bis _3	17/01/2018	2,0 - 2,80	2,5
SC05_1	16/01/2018	0,0 - 1,0	60
SC05_2	16/01/2018	1,0 - 2,0	1,0-2,0
SC05_3	16/01/2018	2,0 - 2,8	2,0-2,5



Figura 2. Carote relative al Punto di prelievo SC02, con evidenziate le posizioni di campionamento



Figura 3. Carote relative al punto di prelievo SC03 con evidenziate le posizioni di campionamento





Figura 4. Carote e particolari relativi al punto di prelievo SC5

CARATTERIZZAZIONE AI SENSI DEL Dlgs 152/06

L'analisi degli idrocarburi $C \leq 12$ è stata condotta su un'aliquota raccolta a parte, in campo, prelevando terreno il più possibile privo di materiale grossolano e ponendola immediatamente in una viala pesata e sigillata. Per l'analisi degli idrocarburi $C > 12$ i campioni sono stati prelevati cercando di eliminare in campo la frazione più grossolana e quindi posti in barattoli sigillati. In laboratorio sono stati essiccati per 48 ore vagliati a 2 cm, il materiale grossolano è stato scartato, mentre la frazione inferiore a 2 cm è stata ulteriormente vagliata a 2 mm. Le analisi sono state eseguite su tale frazione, mentre il dato finale di concentrazione è stato riportato all'intero campione secco di pezzatura inferiore a 2 cm.

METODI ANALITICI E INCERTEZZA ASSOCIATA

Idrocarburi $C \leq 12$ Metodo EPA 8015C, 2007 Modificato

Sono state adottate le seguenti condizioni analitiche: estrazione del terreno con metanolo mediante ultrasuoni. L'estratto è stato analizzato, previo aggiunta di spike, mediante

estrazione in spazio di testa con SPME (Solid Phase Microextraction) con fibra PDMS da 100µm e misura in gas cromatografia con rivelatore FID nelle seguenti condizioni strumentali: Iniettore split-splitless a temperatura di 240°C, colonna HP-5 30 m, diametro interno 0.32 mm, spessore film: 0.25 µm. Pre-colonna capillare in silice fusa disattivata, 2 m × 0,53 mm, gas di trasporto: Elio, rivelatore FID. Temperatura rivelatore: 280 °C, temperatura del forno: 35 °C per 2 min, 10 °C/min a 200 °C poi 15 °C/min fino a 280°C. Temperatura di 280°C per 10 min.

Frazionamento Idrocarburi C_≤12 Come da protocollo Università di Milano

Sono state adottate le seguenti condizioni analitiche: estrazione del terreno con metanolo mediante ultrasuoni. L'estratto è stato analizzato, previo aggiunta di spike, mediante estrazione in spazio di testa con SPME (Solid Phase Microextraction) con fibra PDMS da 100µm e misura in gas cromatografia nelle seguenti condizioni strumentali: Iniettore split-splitless a temperatura di 240°C, colonna HPMS-5 50 m, diametro interno 0.32 mm, spessore film: 0.25 µm. Gas di trasporto: Elio. Temperatura sorgente MS: 250 °C, ionizzazione 70 eV masse acquisite 35-240 a.m.u., programma di temperatura: temperatura iniziale 35 °C per 2 min, 10 °C/min a 200 °C poi 15 °C/min fino a 280°C. Temperatura di 280°C per 10 min.

Idrocarburi C_>12 Metodo UNI EN 14039, 2004

Per la preparazione del campione sono state adottate le seguenti condizioni analitiche: estrazione del terreno essiccato per 48h a temperatura ambiente in bagno ad ultrasuoni per 1 ora con miscela acetone/eptano (eptano come soluzione normalizzata RTW). Dopo la sedimentazione del materiale solido, la maggiore quantità possibile del surnatante è stata trasferita in un imbuto di separazione e lavata per due volte con acqua per rimuovere l'acetone. Lo strato organico raccolto è stato trattato con sodio solfato anidro e purificato con Florisil. Il campione così ottenuto è stato analizzato mediante gascromatografia. Le condizioni strumentali adottate sono state le seguenti: Iniettore on column alla temperatura di 310°C, colonna capillare HP-5 30 m, diametro interno 0.32 mm, spessore film: 0.25 µm. Pre-colonna capillare in silice fusa disattivata, 2 m × 0,53 mm, gas di trasporto: Elio, rivelatore FID. Temperatura rivelatore: 330 °C, temperatura del forno: 80 °C per 1 min, 20 °C/min a 310 °C per 30 min.

Frazionamento Idrocarburi C>12 Metodo MDEP, 2004

Per la preparazione del campione sono state adottate le seguenti condizioni analitiche: estrazione del campione miscelato con sodio solfato anidro in soxhlet con diclorometano, concentrazione dell'estratto a piccolo volume e cambio solvente con esano. Frazionamento degli idrocarburi in alifatici e aromatici, mediante passaggio dell'estratto ridotto a piccolo volume in colonna con gel di silice. La frazione con idrocarburi alifatici è ottenuta mediante eluizione con n-esano, la frazione con idrocarburi aromatici mediante eluizione con diclorometano.

Incertezza del dato

Le incertezze sono per lo più legate alla metodologia di campionamento (campione puntuale) e alla eterogeneità della matrice, lo scheletro può avere, infatti, una forte influenza sul dato finale come mostrato in figura 5.

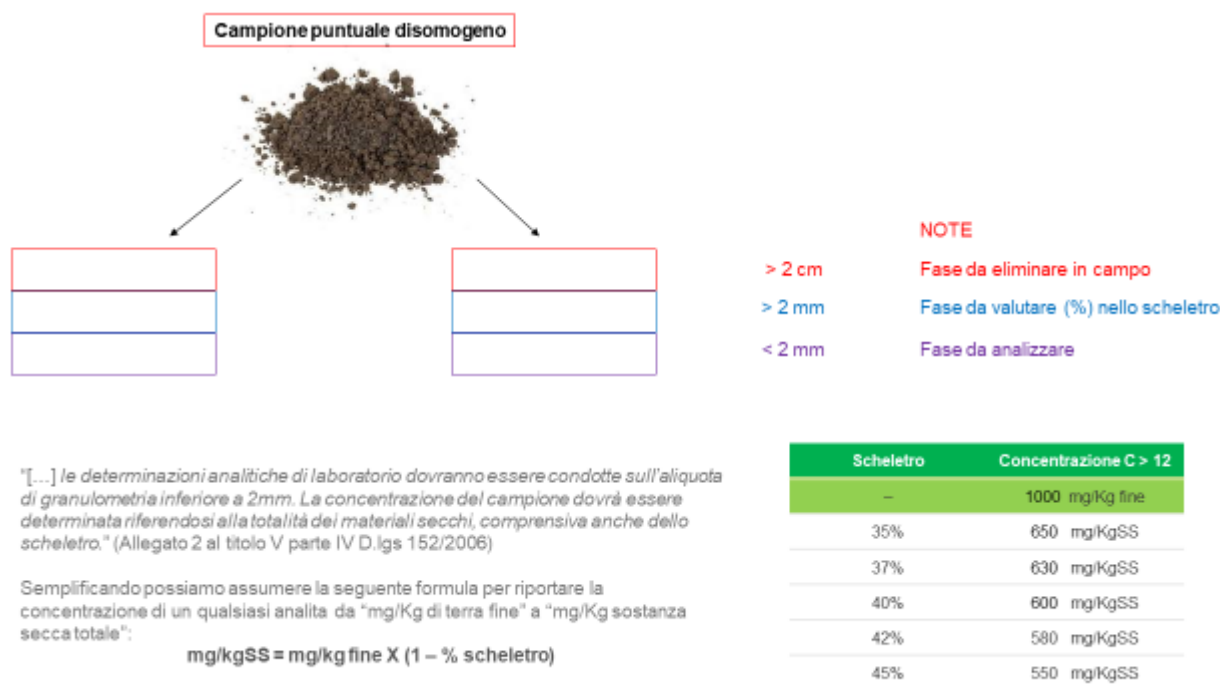


Figura 5. Determinazione scheletro e influenza dello stesso sul valore di concentrazione di idrocarburi

Nel caso specifico, la modalità di campionamento può determinare una variabilità del dato che può arrivare fino al 40% (vedi test drenaggio SC02_2, SC02_3bis, SC03_2 e SC03_3) a causa della presenza di idrocarburi molto stratificata all'interno dei campioni, mentre l'eterogeneità della matrice, valutabile dalla differente quantità di scheletro rilevabile a diverse altezze all'interno dello stesso campione (vedi prove di drenaggio), può portare ad una variabilità del dato di circa il 15% (vedi tabella 2)

TEST DI DRENAGGIO DELLA FASE ORGANICA LIQUIDA (LIBERA)

Le prove di drenaggio sono state condotte in accordo con il protocollo sperimentale fornito dal Committente, sul terreno allo stato naturale di umidità e a temperatura di $25^{\circ} \pm 3^{\circ}\text{C}$.

Una volta il laboratorio, sul fondo delle colonne è stata posta una rete con fori di circa 1.5 mm, in fibra di vetro, per permettere alla fase organica libera eventualmente presente di drenare dagli strati superiori a quelli inferiori e un contenitore per raccogliere l'eventuale liquido fuoriuscito.

Dopo 24 ore e dopo 10 giorni, sono stati raccolti dei campioni di terreno sulla parte superiore delle colonne. Il prelievo è stato effettuato scartando un primo strato di circa 5 cm e prelevando i successivi 5 cm di terreno. Sui campioni così prelevati sono state condotte analisi relative ai $C_{\leq 12}$, $C_{>12}$ e THP secondo le metodologie precedentemente illustrate.

RISULTATI

Prove di drenaggio

La presenza dell'eventuale fase mobile è stata valutata sia mediante osservazione visiva in presenza di gocciolamento, sia mediante confronto tra la concentrazione di idrocarburi misurata nel campione di riferimento e nel campione sottoposto a test.

In nessun campione è stata osservata la presenza di un drenaggio costituito da acqua libera o olio. In un solo campione si è osservata la presenza di drenaggio di consistenza fangosa.

In tabella 2 si riporta la caratterizzazione granulometrica dei campioni sottoposti ad analisi, mentre in tabella 3 sono riportati i risultati analitici di concentrazione di idrocarburi nei campioni ai punti di prelievo alle diverse profondità e dopo test di drenaggio.

Tabella 2 caratterizzazione granulometrica dei campioni sottoposti ad analisi

Camp.	Tempo 0	Tempo 24 ore		Tempo 10gg	
	% Scheletro	% camp >2 cm	% Scheletro	% camp >2 cm	% Scheletro
SC01_1	60.1	26.3	56.6	26.3	53.7
SC01_2	72.5	3.3	81.7	34.8	66.4
SC01_3	77.4	49.7	56.1	28.2	72.3
SC02_1	82.3	3.8	76.4	18.2	75.2
SC02_2	75.1	4.1	85.7	15.3	72.4
SC02bis_3	76.8	4.4	87.3	10.2	74.3
SC03_1	52.7	9.7	45.2	21.0	44.5
SC03_2	78.7	5.5	73.3	1.1	76.8
SC03_3	85.8	0.7	86.2	2.2	75.6
SC04_1	65.3	5.5	70.7	21.0	64.9
SC04bis_2	64.0	2.1	89.6	40.0	73.7
SC04bis_3	61.4	4.4	77.5	37.1	70.0
SC05_1	73.5	23.5	74.1	14.7	67.0
SC05_2	70.6	3.0	83.9	52.6	78.8
SC05_3	66.7	3.3	64.8	16.0	60.5

Tabella 3. Concentrazioni di idrocarburi riscontrate nei campioni ai diversi punti di prelievo

Campione	Tempo t=0			Tempo t=24 ore		Tempo T=10gg
	Umidità	C≤12	C>12	C≤12	C>12	C>12
	(%)	(mg/kg _{ss})	(mg/kg _{ss})	(mg/kg _{ss})	(mg/kg _{ss})	(mg/kg _{ss})
SC01_1	7,4	< 20	<50	< 20	<50	<50
SC01_2	11,9	<20	7162	<20	4301	7890
SC01_3	11,4	<20	345	<20	418	498
SC02_1	8,0	<20	<50	<20	<50	<50
SC02_2	7,4	<20	2138	<20	1655	1252
SC02bis_3	10,4	<20	1251	<20	1340	688
SC03_1	5,9	< 20	<50	< 20	<50	<50
SC03_2	10,6	<20	2317	<20	1648	1559
SC03_3	12,1	<20	1155	<20	1824	2220
SC04_1	6,0	<20	<50	<20	<50	<50
SC04bis_2	16,1	<20	25248	<20	12442	31457
SC04bis_2 Dreno				<20	89578	90230
SC04bis_3	9,8	<20	13110	<20	5815	7749
SC05_1	10,7	<20	<50	<20	<50	<50
SC05_2	15,8	<20	20309	<20	9147	23063
SC05_3	12,2	<20	5606	<20	9062	10175

Commenti alle prove di drenaggio

A causa dell'eterogeneità del campione e della metodologia di campionamento effettuata (campione puntuale relativo alla sezione visibilmente più inquinata), nonché alla localizzazione dello strato inquinato in cui era visibile la fase idrocarburica e alla variabilità dello scheletro (vedi tabella 2) dei prelievi effettuati all'interno della colonna, le analisi sono soggette ad un elevato grado di incertezza. Nei campioni a più elevato grado di umidità (SC04bis_2 e SC05_2) sembra comunque plausibile che si sia avuta una migrazione della fase idrocarburica verso la parte inferiore della colonna dove si è osservato un incremento della sua concentrazione.

Da quanto detto si evince che la fase idrocarburica sembra essere trascinata verso gli strati più bassi dall'acqua che nei suddetti campioni era particolarmente elevata. L'osservazione visiva del campione (figura 6) mostra infatti sulla superficie del materiale la presenza di

acqua mista a goccioline oleose brune, ma non appena il contenuto di acqua diminuisce a valori di circa il 10%, la fase idrocarburica viene completamente riassorbita dal terreno e non è più evidente (figura 7). Questo fenomeno potrebbe essere interpretato come un effetto di sineresi degli idrocarburi dal terreno dovuta alla presenza di acqua o per effetto dell'iniezione dei prodotti utilizzati nel test di bonifica. Non è però osservabile una fase idrocarburica libera sul campione anche parzialmente essiccato.

Da questo punto di vista la prova di drenaggio sembra essere influenzata dalla presenza di fase mista libera (acquosa con idrocarburi) proveniente da fonti esterne (es. acque falda superficiale) che produce durante il test di drenaggio un eccesso di eluato non direttamente correlato alla reale presenza di fase libera oleosa.



Figura 6, Foto del campione al momento del prelievo.



Figura 7. Foto del campione dopo parziale essiccamento.

Verifica presenza surnatante nei piezometri PZ01 e PZ10

La verifica di presenza di surnatante è stata effettuata utilizzando dei bailer. In entrambi i casi i bailer dopo prelievo del campione di acqua sono risultati esternamente coperti di fase oleosa pesante, l'acqua al suo interno è però apparsa limpida, priva o con un sottile strato di surnatante. In particolare nel piezometro PZ1 non si è osservata la presenza di surnatante, mentre nel piezometro PZ10 era presente una fase surnatante il cui spessore, sebbene difficilmente misurabile con precisione anche a causa del menisco, era dell'ordine di qualche mm (1-3 mm)

Le figure 8 e 9 mostrano i bailer dopo recupero dai piezometri con un particolare dell'interfaccia dove si osserva l'assenza di surnatante sul PZ1 e la presenza di una fase oleosa scura sul PZ10. La Figura 10 mostra campioni di acqua prelevata dai piezometri.



Figura 8. Bailer utilizzato per il prelievo dal piezometro PZ1 e particolare dell'interfaccia



Figura 9. Bailer utilizzato per il prelievo dal piezometro PZ10 e particolari dell'interfaccia



Figura 10. Particolarare dell'acqua prelevata dai piezometri

CONCLUSIONI

Le analisi dei campioni relativi ai punti di prelievo prescelti mostrano una drastica riduzione del contenuto di idrocarburi nel terreno la cui concentrazione si è ridotta nel caso peggiore di almeno un ordine di grandezza rispetto alla campagna di caratterizzazione compiuta nel luglio 2017.

La presenza di idrocarburi sembra essere particolarmente elevata in uno spessore di terreno piuttosto modesto compreso tra 1 e 2 m di profondità da piano campagna e circa coincidente con il livello dell'acqua nei piezometri.

La fase idrocarburea, ove osservata (campione SC04bis_2 e SC05_2), sembra essere facilmente soggetta in presenza di acqua ad un effetto di sineresi e ad una sua migrazione (insieme all'acqua) verso i piezometri. Si può quindi supporre che un trattamento più prolungato nel tempo e uno spurgo più frequente dei piezometri possa contribuire in maniera significativa alla rimozione della fase libera dal terreno.

Prof. Paolo De Filippis

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Paolo De Filippis', written over a horizontal line.