

Hexavalent Chromium: Analysis of the Mechanism of Groundwater Contamination in a Former Industrial Site in the Province of Vicenza (Northern Italy)

Cromo Esavalente: Analisi del Meccanismo di Contaminazione delle Acque Sotterranee in un Sito Industriale Dismesso in Provincia di Vicenza (Nord Italia)

Valentina Accoto, Pierluigi Bullo, Ruben Faccio, Leonardo Mason, Andrea Sottani

Riassunto: Lo studio è consistito nell'analisi dei meccanismi di mobilizzazione del Cromo esavalente (Cr(VI)) verso la falda presso un sito industriale di ex cromatura dismesso, ubicato in provincia di Vicenza.

Il sottosuolo è costituito prevalentemente da depositi ghiaiosi, con uno spessore di almeno un centinaio di metri: il sottosuolo alloggia una falda idrica di tipo libero, il cui livello freatico è posto a circa 23 m di profondità dal piano campagna. Nel corso dei sette anni di monitoraggio (2008-2014) le fluttuazioni del livello di falda sono risultate di oltre 6 m; la conducibilità idraulica orizzontale risulta dell'ordine di $1.0E03$ m/s e la velocità effettiva è pari a circa 12 m/giorno.

Nella zona sorgente di contaminazione il suolo insaturo è contaminato da cromo esavalente per tutto lo spessore: concentrazioni sono comprese tra 200 e 500 mg/kg. Alla base della zona di fluttuazione della falda freatica la concentrazione di cromo nel terreno scende al di sotto del limite di rilevabilità.

Parole chiave: cromo esavalente, trasporto di soluti, zona insatura.

Keywords: hexavalent chromium, solute transport, unsaturated zone.

Pierluigi BULLO 
Sinergo S.r.l., Vicenza
pbullo@sinergo.it

Valentina ACCOTO
Andrea SOTTANI
Sinergo S.r.l., Vicenza
vaccoto@sinergo.it
asottani@sinergo.it

Ruben FACCIO
Università di Padova, Padova
rubenfaccio@gmail.com;

Leonardo MASON
ARPA Veneto, Venezia
lmason@arpa.veneto.it

Ricevuto/Received: 15 November 2016-Accettato/Accepted: 21 December 2016
Pubblicato online/Published online: 12 January 2017

This is an open access article under the CC BY-NC-ND license:
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

© Associazione Acque Sotterranee 2016

I dati disponibili (e.g. concentrazioni di cromo delle acque sotterranee, livello piezometrico, precipitazioni locali) consentono di valutare gli effetti delle infiltrazioni efficaci rispetto alle variazioni del livello di falda sulla magnitudo della contaminazione delle acque sotterranee.

L'analisi principale è stata effettuata su base statistica, con lo scopo di scoprire quale fattore fosse maggiormente legato ai picchi periodici di cromo esavalente in falda. I risultati delle analisi statistiche sono stati verificati con un bilancio di massa.

I dati dimostrano che presso il sito sia l'infiltrazione efficace attraverso la zona insatura sia la lisciviazione del terreno contaminato da parte delle acque di falda quando il livello piezometrico supera una certa soglia producono picchi di concentrazione di cromo esavalente, anche se con caratteristiche ed effetti differenti.

Abstract: *The study consisted in the analysis of the mobilization mechanisms of hexavalent chromium (Cr(VI)) into groundwater from a decommissioned contaminated factory. The site is located in the Province of Vicenza and formerly was a chrome-plating plant. The subsoil consists predominantly of gravelly deposits with a thickness of at least one hundred meters. An unconfined aquifer is present with water table at about 23 m depth bgl. During the seven years of monitoring (2008-2014), the fluctuation of groundwater level was more than 6 m; hydraulic conductivity is about $1.0E-03$ m/s and groundwater seepage velocity about 12 m/day.*

At the area of the source of contamination, the unsaturated soil is contaminated by hexavalent chromium throughout the thickness: concentrations range from 200 to 500 mg/kg. At the bottom of zone of groundwater level fluctuation, the hexavalent chromium concentration decreases to below the detection limit.

The available data (e.g. hexavalent chromium concentrations in groundwater, groundwater level, local rainfall) give the opportunity to assess the effects, on the magnitude of groundwater contamination, of the effective infiltration versus the fluctuation of groundwater level.

The main analysis was performed on a statistical basis, in order to find out which of the two factors was most likely related to the periodic peaks of hexavalent chromium concentration in groundwater. Statistical analysis results were verified by a mass balance. Data show that at the site both the effective infiltration through the unsaturated zone and the leaching of soil contaminated by groundwater, when it exceeds a certain piezometric level, lead to peak concentrations of hexavalent chromium, even if with characteristics and effects different.

Premessa

Il cromo è un elemento chimico diffuso in natura e distribuito su tutta la crosta terrestre. Si rinviene nelle rocce, nel suolo, nelle piante e negli animali compreso l'uomo, in combinazione con altri elementi a formare sali di cromo, alcuni dei quali solubili. Gli stati di ossidazione più comuni sono +3 e +6, di cui la forma trivalente è la più stabile e diffusa allo stato minerale.

Il Cr(VI) è generalmente presente in acqua come monomero (HCrO_4^- e CrO_4^{2-}) o come dimero ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Le specie monomere conferiscono un colore giallo all'acqua mentre $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ha un colore arancione. Le concentrazioni relative di queste specie sono dipendenti sia dal pH che dalla concentrazione del Cr(VI). Il Cr(VI) è un forte ossidante e viene ridotto in presenza di donatori di elettrone. Nel sottosuolo i donatori possono essere quei composti presenti allo stato ridotto quali ferro, solfuri o materia organica (Hem 1992).

La presenza nelle acque sotterranee di cromo esavalente è generalmente associata con l'attività industriale, anche se è stato riscontrato che può formarsi per cause naturali per l'ossidazione del cromo trivalente da parte di ossidi di manganese nativi (Chung et al. 2001).

La principale fonte naturale di Cromo è il minerale Cromite (FeCr_2O_4), esso è associato a rocce ultramafiche. Il minerale è la materia prima per la produzione di cromati, bicromati ed acido cromico (cromo esavalente) costituenti principali dei prodotti base utilizzati per:

- produzione di cromo metallico da utilizzare in acciai e leghe speciali;
- cromatura galvanica;
- concia delle pelli;
- produzione di vernici e coloranti.

Le fasi di trattamento della cromite (macinazione del minerale e cottura in forno a 1800 °C, lisciviazione con acido solforico, concentrazione delle soluzioni acide e cristallizzazione di bicromato sodico e solfato sodico) sono tutte potenziali fonti d'inquinamento atmosferico ed idrico.

La principale fonte di esposizione del lavoratore al Cr(VI) si verifica durante "lavori a caldo" come la saldatura su acciaio inossidabile e altre leghe contenenti metallo cromato.

Gli studi sull'impatto sulla salute degli operai addetti agli impianti di produzione del cromato hanno evidenziato che il Cr(VI) è cancerogeno per i lavoratori, come riscontrato da una mortalità di cancro polmonare elevata che è legata all'esposizione cumulativa ed alla durata del lavoro. Gli studi di medicina del lavoro hanno inoltre fornito anche le evidenze degli effetti non cancerogeni dell'esposizione. L'inalazione di Cr(VI) conduce all'ulcerazione dei tessuti nasali ed alla perforazione del setto nasale. Il Cr(VI) è un sensibilizzante delle vie respiratorie e può condurre ad asma professionale in individui sensibilizzati e inoltre può causare allergia da contatto e dermatite irritante.

La popolazione può essere esposta al Cr(VI) tramite l'ingestione di acqua contaminata da pozzi sotterranei e l'inalazione di vapore acqueo dalle docce (OSHA).

Il limite legislativo per le acque potabili è stato fissato pari a 50 µg/l (DPR 236/88 e D.Lgs 31/01) facendo riferimento al cromo totale (quindi senza distinzione fra Cr(III) e Cr(VI)). La normativa ambientale italiana (D.Lgs. 152/06) ha definito in 5 µg/l per il Cr(VI) ed in 50 µg/l per il Cromo totale i limiti di accettabilità nelle acque sotterranee al di sopra dei quali un sito è definito contaminato.

A causa del suo uso diffuso, il Cr(VI) rappresenta un frequente contaminante delle acque sotterranee spesso associato ad altre sostanze inquinanti che rendono più complicata la bonifica. L'obiettivo degli interventi di bonifica è quello di ridurre il Cr(VI) nella forma Cr(III). Trattamenti ex situ prevedono l'impiego di sostanze riducenti che provocano la precipitazione del cromo, cui segue la filtrazione delle acque per la rimozione dei precipitati. Trattamenti in situ prevedono l'applicazione di composti in grado di ridurre il cromo e di fissarlo nel sottosuolo tramite per esempio la realizzazione di zone reattive o di barriere reattive permeabili (CLU-IN EPA).

Introduzione

Lo studio è consistito nell'analisi dei meccanismi di mobilitazione del Cromo esavalente (Cr(VI)) verso la falda presso un sito industriale dismesso (ex impianto di cromatura) ubicato nella zona industriale di Tezze sul Brenta (Vicenza) (Fig. 1).

L'area oggetto di studio si colloca nella porzione centrale della Regione Veneto nel territorio di alta pianura, dove il sottosuolo è costituito da potenti accumuli di materiali sciolti, costituiti principalmente da ghiaie e sabbie per uno spessore



Fig. 1 - Inquadramento geografico dell'area di studio.

Fig. 1 - Geographical setting of the investigated area.

di almeno un centinaio di metri. Nel sottosuolo è presente un acquifero di tipo freatico la cui soggiacenza media è di circa 23 m da pc. Tra il 2008 ed il 2014 l'escursione dei livelli di falda è risultata di più di 6 metri. Il deflusso idrico sotterraneo ha direzione NW-SE ed il gradiente idraulico medio risulta compreso tra 2-3 ‰. La conducibilità idraulica è stimata in $1.0E-03$ m/s mentre la velocità effettiva della falda è risultata dell'ordine di circa 12 m (Sinergeo, dati non pubblicati, 2005).

Presso la sorgente di inquinamento principale del sito è stata rinvenuta una vasca interrata, contenente un tempo i bagni di cromatura. Il sottosuolo risulta contaminato da cromo esavalente per l'intero spessore insaturo, con concentrazioni variabili fra 200 e 500 mg/kg. In profondità, alla base della zona di fluttuazione della superficie freatica, la concentrazione del cromo esavalente diminuisce, fino ad essere inferiore al limite di rilevabilità analitica (pari a 1.5 mg/kg).

In base ai dati storici riferiti al territorio è stato ricostruito un plume di contaminazione in falda della lunghezza di diversi chilometri (Fig. 2).

L'analisi svolta ha avuto come obiettivo lo studio dei meccanismi in grado di mobilizzare il cromo esavalente nella porzione insatura al fine di indirizzare nel modo ottimale gli interventi di bonifica. I meccanismi ipotizzati sono: l'innalzamento della falda e l'infiltrazione delle precipitazioni piovose.

Dati disponibili

Lo studio si è avvalso dei dati derivati da indagini sperimentali condotte tramite la realizzazione di 17 sondaggi poi completati come piezometri/pozzi di monitoraggio (Fig. 3). Nel corso delle attività geonostiche sono stati prelevati campioni di terreno e si è intrapreso un monitoraggio della qualità delle acque di falda nel tempo. A partire dal 2004 è peraltro attiva nel sito una barriera idraulica, che a seguito di lavori di potenziamento progressivo è attualmente costituita dai pozzi G2, G3, G4, G5 e G6.

Il pompaggio non avviene in modo continuo ma è attivato in occasione dell'aumento della concentrazione in falda di Cr(VI). Le portate di emungimento sono comprese fra 5-6 mc/h nei pozzi G2, G3, G4 e G5, mentre in G6 è pari a 50-60 mc/h.

La serie informativa utilizzata in questo studio va dal 04/01/2008 al 03/11/2014 e consiste nei seguenti dati:

- valori di concentrazione del Cr(VI) in falda nel pozzo G6 (ogni tre giorni);
- quota piezometrica della falda nel pozzo G1, posto a monte idraulico del sito (ogni tre giorni);
- portate di emungimento del pozzo G6 (cadenza giornaliera);
- precipitazioni alla stazione di Rosà (VI).

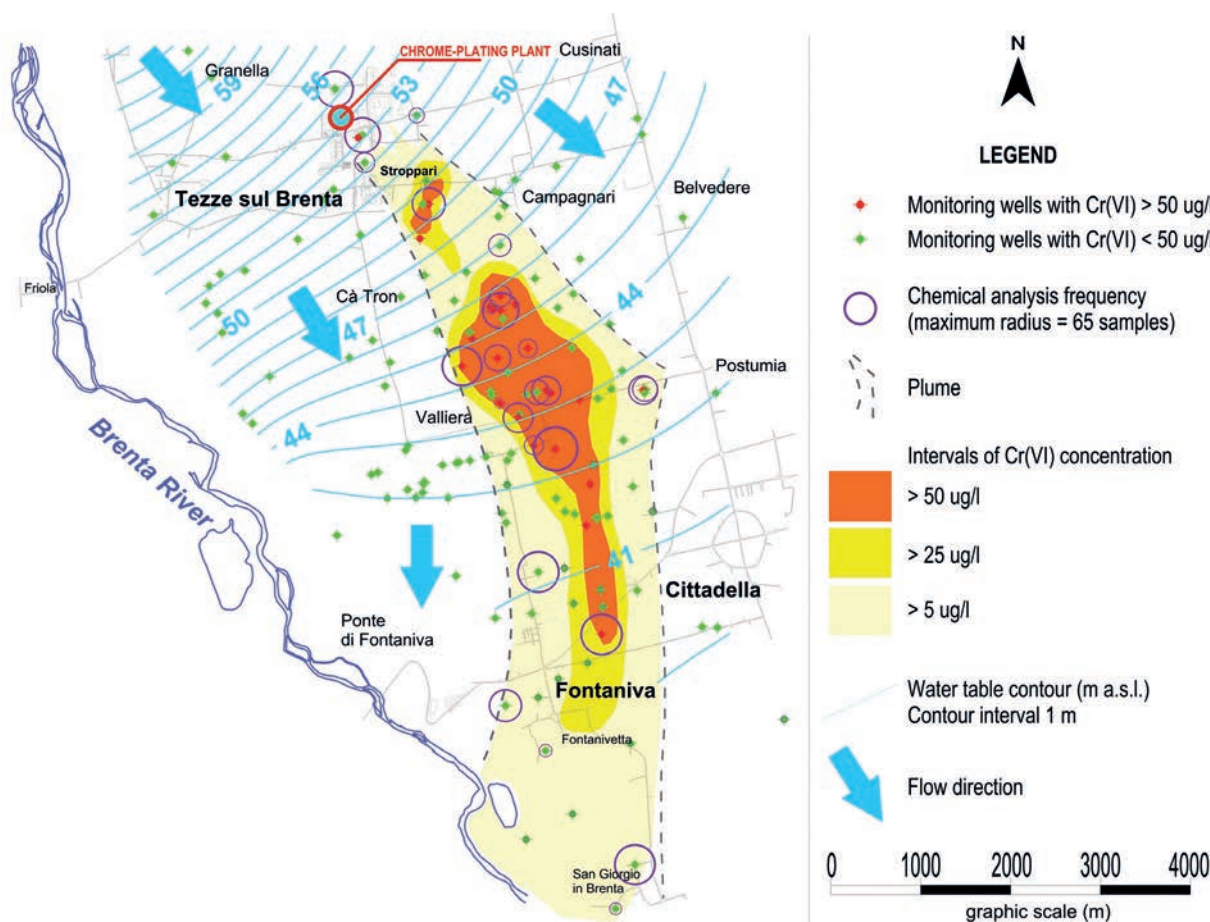


Fig. 2 - Mappa del plume storico di contaminazione da Cr(VI) (Sinergeo, dati non pubblicati, 2005).

Fig. 2 - Historical geographic layout of plume of Cr(VI) contamination (Sinergeo, unpublished data, 2005).

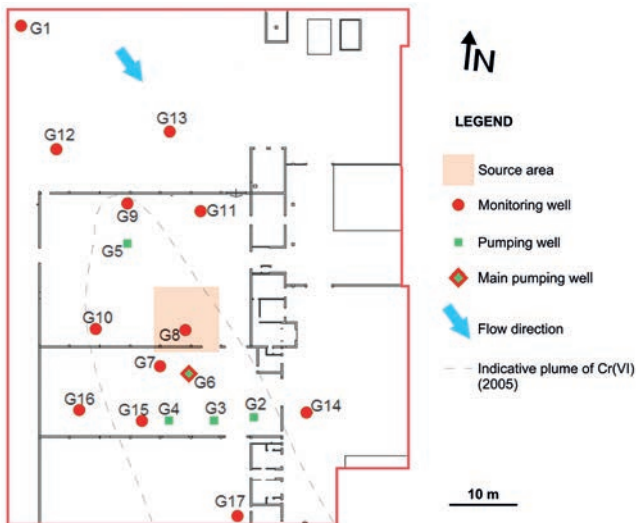


Fig. 3 - Layout del sito e ubicazione dei punti di indagine.

Fig. 3 - Site layout and investigation points.

I dati acquisiti ogni tre giorni sono stati interpolati tramite calcolo della derivata fra i punti noti ed esecuzione della sommatoria iterativa nei punti non noti per disporre della frequenza giornaliera. Gli andamenti dei vari parametri considerati sono rappresentati in Fig. 4.

Le precipitazioni sono state trasformate in precipitazioni efficaci considerando sia l'evapotraspirazione potenziale (Thornthwaite 1948), che tiene conto della posizione dell'area di indagine e della temperatura media mensile sia la capacità di infiltrazione (Horton 1940). La capacità di infiltrazione è funzione del tempo fra un evento piovoso ed il successivo e

delle caratteristiche del terreno in relazione alla potenzialità di deflusso.

Dall'analisi del grafico si osserva che:

- alcuni picchi di concentrazione sono effettivamente associati a livelli di falda che superano quota -23 m dal p.c.; tuttavia a questi eventi non corrispondono valori di concentrazione massimi, cosa che ci si dovrebbe aspettare visto che i livelli piezometrici attraversano strati con gli stessi tenori di Cr(VI); inoltre le concentrazioni dovrebbero diminuire nel tempo invece di aumentare;
- l'andamento dei tenori di Cr(VI) in fase di picco è fortemente attenuato dall'azione del pompaggio, che provoca un richiamo di acque di falda meno contaminate dall'intorno del punto sorgente: tale effetto produce una diluizione delle elevate concentrazioni iniziali; ne consegue che il plume presente al punto G6 è estremamente limitato arealmente;
- in occasione di periodi piovosi intensi e non associati a livelli elevati di falda si manifestano tenori di Cr(VI) di circa 500-600 $\mu\text{g}/\text{l}$; questi picchi sono molto simili fra di loro ad indicare che il meccanismo di trasporto è sempre lo stesso (i.e. lisciviazione lungo lo spessore insaturo);
- laddove si sovrappongono eventi piovosi intensi e fasi di alto piezometrico si registra un abbassamento nel valore massimo del picco di concentrazione rispetto a quello legato alla sola lisciviazione ad opera della falda degli strati ancora contaminati da Cr(VI).

Si può pertanto affermare che nel pozzo G6 le concentrazioni di Cr(VI) sono riconducibili ad entrambi i fattori studiati ma con un peso ed un effetto diverso. La lisciviazione per

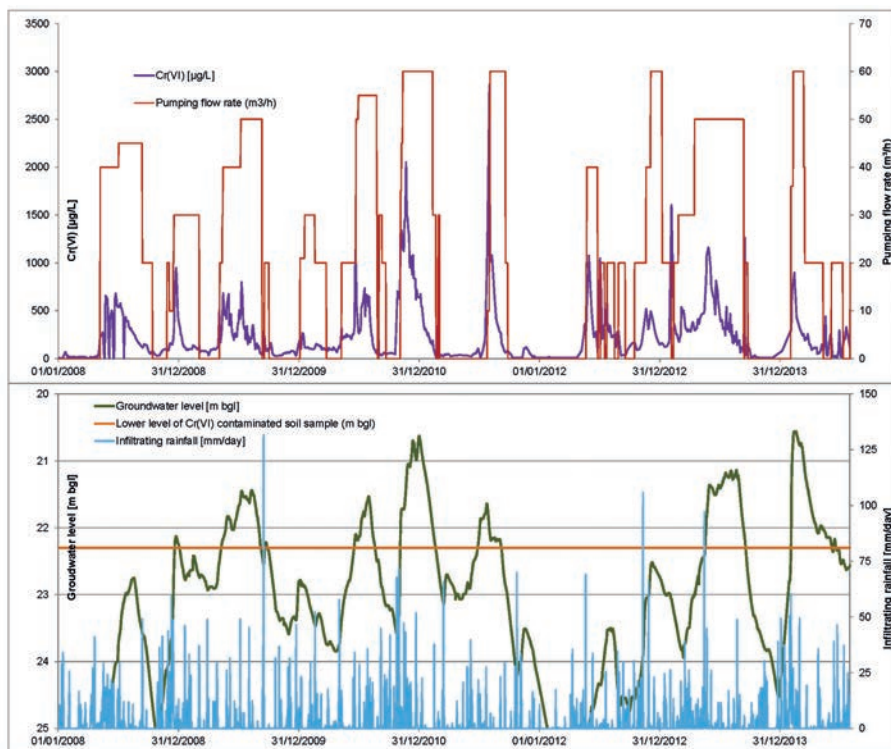


Fig. 4 - Correlazione tra la concentrazione di Cr(VI), il livello piezometrico, le precipitazioni efficaci e la portata di emungimento al pozzo G6.

Fig. 4 - Correlation between Cr(VI) concentration, groundwater level, infiltrating rainfall and pumping flow rate in G6 well.

effetto dell'innalzamento della falda si verifica solo quando la soggiacenza della tavola d'acqua è inferiore a 23 m da p.c.: in tali occasioni in G6 si innesca una mobilitazione della contaminazione con valori massimi di qualche migliaio di µg/l ma con dimensioni areali del plume molto limitate. La lisciviazione della porzione insatura ad opera delle infiltrazioni di acque piovane determina invece un effetto meno rilevante in termini di concentrazione massima di Cr(VI) in G6.

Per consolidare la tesi interpretativa è stato eseguito un confronto quantitativo fra la distribuzione verticale delle concentrazioni di Cr(VI) (vedi Tab. 1) e la massa estratta tramite pompaggio in G6 (vedi. Tab. 2).

Tab. 1 - Distribuzione in profondità delle concentrazioni di Cr(VI) nei campioni di terreno del sondaggio G8.

Tab. 1 - Distribution in the depth of the Cr(VI) concentrations in G8 survey soil samples.

Sample number Numero Campione	Depth (m b.g.l.) Profondità (m da p.c.)	Concentration of Cr(VI) Concentrazione Cr(VI) (mg/kg)
1	4.5-5.5	360
2	9-10.1	460
3	14.1-14.8	220
4	19-20	540
5	20.8-21	210
6	22-22.3	215
7	22.5-22.7	42
8	23.3-24.4	3.1
9	27-28	<1.5

Tab. 2 - Quantità di Cr(VI) estratto dal 04/01/2008 al 03/11/2014.

Tab. 2 - Total Amount of Cr(VI) extracted from January 4, 2008 to November 3, 2014.

ID Well ID Pozzo	Total amount of Cr(VI) extracted Totale Cr(VI) estratto (kg)
G2	4.5
G3	5.9
G4	7.4
G5	4.7
G6	473.6
TOTAL TOTALE	496.1

Dalla Tab. 1 si osserva che fino a 22 m da p.c. le concentrazioni sono dell'ordine del centinaio di mg/kg, mentre in prossimità della frangia capillare, posta a circa 20 m da p.c., esse diminuiscono bruscamente. Ciò è ragionevole dal momento che gli orizzonti più profondi sono soggetti ad una lisciviazione per via della vicinanza con la fascia satura (vedi Fig. 4).

Dalla Tab. 2 si ricava che la quasi totalità della massa di Cr(VI) estratta (circa 500 kg) dal 2008 al 2014 proviene dal pozzo G6. Nell'ipotesi che tutta la massa di Cr(VI) provenga

esclusivamente dalla frangia capillare (e quindi che l'unico meccanismo di mobilitazione coinvolto sia quello della lisciviazione operata nelle fasi di morbida della falda), ovvero da una porzione di sottosuolo di area 100 m² e spessore di 6 m considerando un peso specifico del terreno di 1.7 t/m³, si ricava che la concentrazione media di partenza di questa porzione (del peso di circa 1000 t) ad inizio 2008 avrebbe dovuto essere almeno pari a 473 mg/kg, diminuendo progressivamente nel tempo.

Tuttavia le concentrazioni massime di Cr(VI) in falda si sono mantenute elevate, né si sono osservati trend in decrescita dei picchi massimi e della massa annuale di Cr(VI) estratta. Ne consegue che oltre al contaminante contenuto in frangia capillare bisogna considerare un'altra sorgente di mobilitazione del Cr(VI) ad oggi ancora attiva.

Un ulteriore doppio confronto qualitativo (Fig. 5) è stato posto tra la massa di Cr(VI) estratta annualmente da G6 e:

- la precipitazione efficace totale annua da un lato;
- la quota piezometrica annua del sito dall'altro.

Dal confronto emerge la maggiore correlazione fra la massa di Cr(VI) estratta e la precipitazione annua. Va segnalato che a scala idrologica del sito l'innalzamento del livello piezometrico talora è indipendente dalle precipitazioni a scala locale. Esso è, infatti, legato anche ad un altro importante fattore di alimentazione, rappresentato dalle dispersioni del Fiume Brenta.

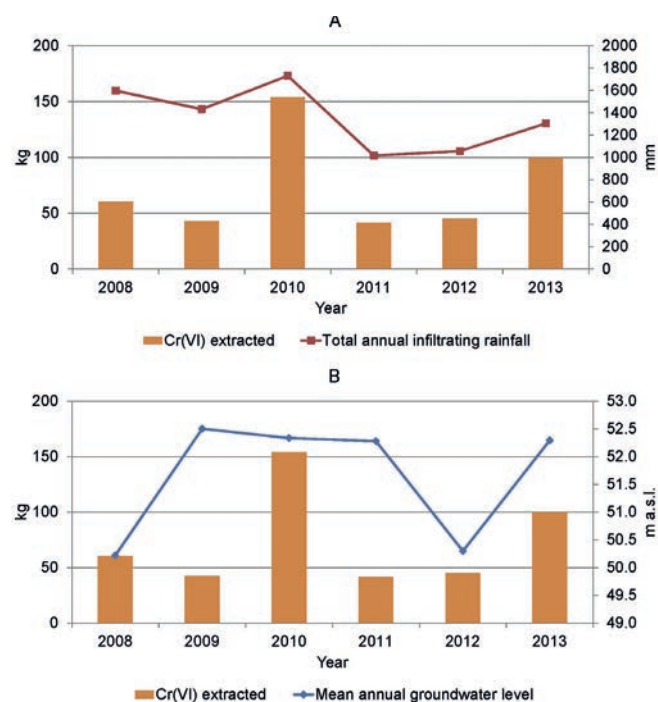


Fig. 5 - A) Confronto tra la massa di Cr(VI) estratta annualmente al pozzo G6 e le precipitazioni efficaci totali annue. B) Confronto tra la massa di Cr(VI) estratta annualmente al pozzo G6 ed il livello piezometrico medio annuo.

Fig. 5 - A) Annual extracted amount of Cr(VI) from G6 well vs annual infiltrating rainfall. B) Annual extracted amount of Cr(VI) from G6 well vs mean annual groundwater level (m a.s.l.).

Discussione

Ai fini dell'approfondimento statistico è stato valutato preliminarmente lo sfasamento temporale (corrispondente al tempo di infiltrazione) fra le precipitazioni efficaci e la concentrazione di Cr(VI) in falda. La valutazione di questo periodo di tempo è stata fatta eseguendo una correlazione incrociata tra i segnali.

Considerando due segnali, per esempio quello relativo alle precipitazioni infiltrate P_{inf} ; e quello relativo alle concentrazioni di cromo Cr si ipotizza che essi differiscano di uno spazio temporale t . È possibile effettuare una correlazione incrociata per calcolare di quanto sia necessario traslare temporalmente le precipitazioni efficaci P_{inf} affinché sia massima la correlazione tra P_{inf} e Cr.

In particolare possiamo definire la correlazione tra P_{inf} e Cr (Weisstein):

$$R_{P_{inf}/Cr} = \int_{-\infty}^{+\infty} C_r(\tau) \cdot P_{inf}(t + \tau) d\tau$$

Per ogni valore di t si ha dunque un valore di $R_{P_{inf}|Cr}$. I due segnali sono stati correlati iterativamente incrementando t di un giorno ad ogni iterazione. È stato così ottenuto un vettore di valori di $R_{P_{inf}|Cr}$. Si è valutato di considerare il ritardo temporale tra P_{inf} e Cr in corrispondenza del massimo valore del vettore $R_{P_{inf}|Cr}$.

Dal grafico di Fig. 6 si ricava che la massima cross-correlazione si verifica con un ritardo pari a 35 giorni, pertanto questo valore è stato utilizzato per sincronizzare i dati. Considerando uno spessore insaturo medio di circa 23 m, si ricava che la velocità di filtrazione verticale è pari a 0.7 m/giorno, corrispondente ad 1/18 della velocità effettiva della falda.

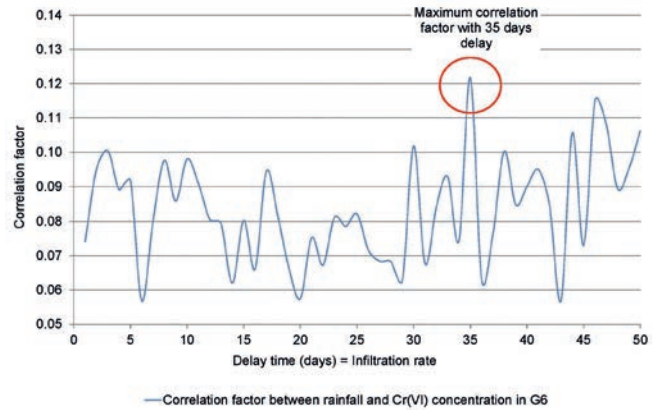


Fig. 6 - Trend della correlazione tra le precipitazioni efficaci e la concentrazione di Cr(VI) in G6 in funzione del ritardo.

Fig. 6 - Trend of correlation between infiltrating rainfall and Cr(VI) concentration in G6 function of delay time.

Dal momento che l'effetto di una precipitazione viene modulato nel tempo a causa dei fenomeni di dispersione durante la migrazione verso la falda, la correlazione successiva è stata effettuata utilizzando la media aritmetica della precipitazione giornaliera ogni 35 giorni per tutta la serie temporale considerata, parametro di seguito indicato come P_{inf}^{M35} .

In Fig. 7 viene riportato il grafico relativo al confronto tra la serie di dati della concentrazione di Cr(VI) ed il parametro P_{inf}^{M35} per quanto riguarda il pozzo G6. Dal grafico si osserva come in alcuni periodi di tempo i valori di P_{inf}^{M35} si sovrappongono bene ai picchi di Cr(VI). È, quindi, evidente un certo legame tra i due segnali, che tuttavia non è verificato per tutta la serie temporale.

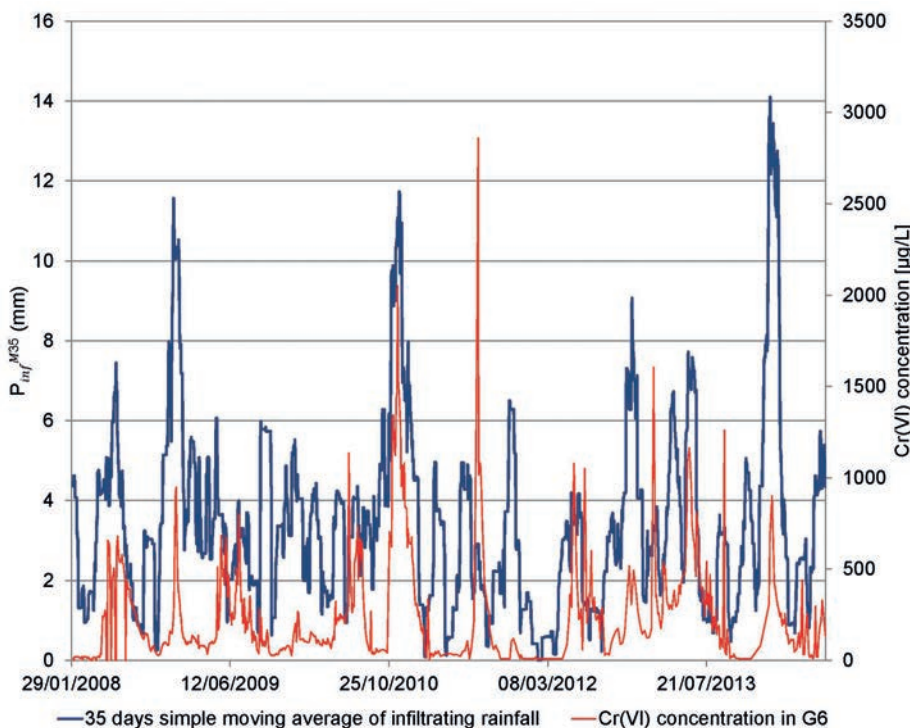


Fig. 7 - Confronto tra P_{inf}^{M35} e la concentrazione di Cr(VI) in G6 nel tempo.

Fig. 7 - Trend of P_{inf}^{M35} and Cr(VI) concentration in G6.

La correlazione positiva tra la concentrazione di Cr(VI) e P_{inf}^{M35} emerge anche dall'analisi di cui al grafico di Fig. 8. In Fig. 9 è, infine, mostrata la correlazione fra concentrazione Cr(VI) e quota piezometrica, da cui si evidenzia un rapporto positivo solo al superamento di un certo valore della quota freatica.

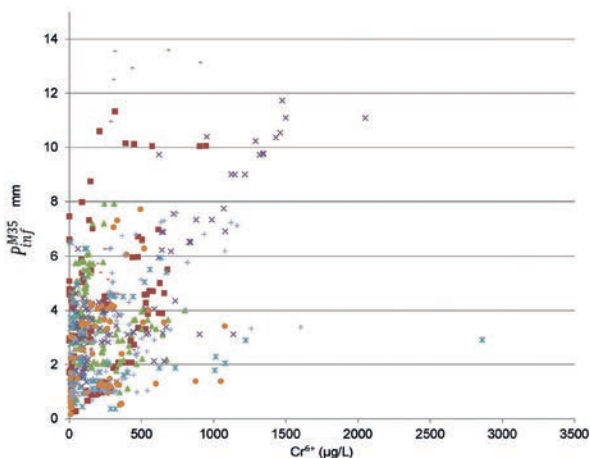


Fig. 8 - Correlazione tra P_{inf}^{M35} e la concentrazione di Cr(VI) in G6.

Fig. 8 - Correlation between P_{inf}^{M35} and Cr(VI) concentration in G6.

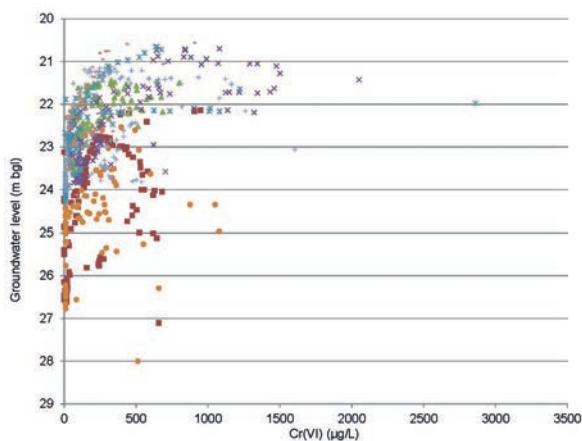


Fig. 9 - Correlazione tra il livello piezometrico e la concentrazione di Cr(VI) in G6 nel tempo.

Fig. 9 - Correlation between groundwater level and Cr(VI) concentration in G6.

Al fine di rappresentare in modo più significativo i risultati della analisi tecnica, le tre variabili sono state plottate su grafici a tre assi (Fig. 10, Fig. 11) in cui:

- l'asse x rappresenta la quota piezometrica (m da p.c.);
- in asse y sono indicate le precipitazioni efficaci (mm) con media mobile a 35 giorni;
- in asse z è diagrammata la concentrazione di Cr(VI) espressa in µg/l.

Gli elaborati in argomento confermano quanto già delineato dall'analisi di Fig. 4. In particolare, la presenza di precipitazioni superiori a 5 mm/giorno determina l'attivazione del plume con

concentrazioni inferiori a 2000 µg/l (zona A), mentre quote piezometriche elevate ma associate a basse precipitazioni determinano isolati eventi ma con concentrazioni di Cr(VI) più elevate (zona B).

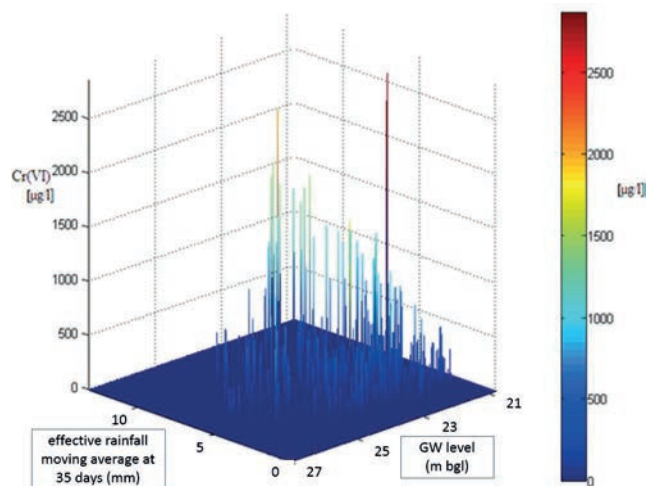


Fig. 10 - Grafico tridimensionale della distribuzione dei dati di concentrazione come funzione del livello piezometrico e della media mobile delle precipitazioni efficaci su 35 giorni.

Fig. 10 - Tridimensional graph of concentration data distribution as function of groundwater level and effective rainfall moving average at 35 days.

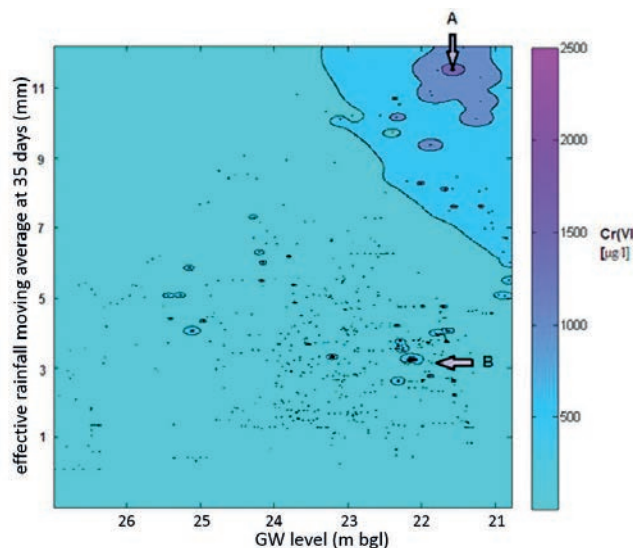


Fig. 11 - Grafico bidimensionale della distribuzione dei dati di concentrazione come funzione del livello piezometrico e della media mobile delle precipitazioni efficaci su 35 giorni.

Fig. 11 - Bidimensional graph of concentration data distribution as function of groundwater level and effective rainfall moving average at 35 days.

Conclusioni

Lo studio ha permesso di evidenziare che il principale meccanismo di mobilizzazione del Cr(VI) verso la falda nel sito contaminato di Tezze sul Brenta (VI) è legato alle infiltrazioni meteoriche. Questo fatto è in grado di spiegare l'assenza di un trend in decrescita della massa di Cr(VI)

estratta annualmente dai pozzi barriera. Il Cr(VI) è quindi principalmente mobilizzato lungo la verticale insatura, che presenta concentrazioni residuali ancora significative.

L'analisi dei dati ha permesso di appurare che le fluttuazioni del livello di falda determinano fenomeni di rilascio meno frequenti, in quanto richiedono livelli piezometrici particolarmente elevati per attivare una mobilizzazione significativa dell'inquinante. È stato riscontrato inoltre che il plume generato si estingue rapidamente nel tempo appena riattivata la barriera idraulica in quanto provoca un richiamo di acque di falda meno contaminate dall'intorno del punto sorgente producendo una diluizione delle elevate concentrazioni iniziali

Lo studio ha inoltre consentito di evidenziare come le concentrazioni di Cr(VI) assumono valori diversi in relazione al meccanismo di mobilizzazione:

- con l'innalzamento della quota piezometrica al di sopra di una soglia limite, le concentrazioni di Cr(VI) presentano valori elevati (qualche migliaio di $\mu\text{g/l}$) ma tali valori risultano limitati come estensione spaziale (immediatamente a valle della zona sorgente) e di breve durata (fino all'attivazione della barriera);
- con l'infiltrazione delle acque di pioggia le concentrazioni di Cr(VI) in falda assumono valori massimi di qualche centinaio di $\mu\text{g/l}$, ma l'impatto areale è più ampio rispetto all'area sorgente e più duraturo nel tempo malgrado l'attivazione della barriera in quanto la massa di Cr(VI) mobilizzata è più elevata e distribuita su una superficie maggiore per effetto della dispersione laterale durante la migrazione lungo la verticale;
- se il meccanismo di mobilizzazione è costituito dall'azione combinata delle precipitazioni piovose e dell'innalzamento della falda si registrano valori di concentrazione intermedi fra quelli sopra citati ed effetti temporali prolungati nel tempo .
- nel complesso i risultati ottenuti evidenziano che l'attività prioritaria per limitare l'impatto in falda, senza intervenire fin da subito direttamente sulla fase adsorbita di Cr(VI) lungo uno spessore di 20 m di terreno insaturo, è quella di impedire l'infiltrazione meteorica diretta tramite l'impermeabilizzazione superficiale. Successivamente, a valle dei riscontri sulle analisi chimiche, si potrà intervenire sulle eventuali infiltrazioni laterali e solo come ultima soluzione si potrà prevedere l'intervento diretto mediante trattamento della fase adsorbita nell'insaturo.

BIBLIOGRAFIA

- Chung J et al. (2001) Chromate Generation by Chromate Depleted Subsurface Materials, *Water Air and Soil Pollution*, 128: 407-417
- CLU-IN EPA. In: Chromium VI. Overview. https://clu-in.org/contaminantfocus/default.focus/sec/chromium_VI/cat/Overview/
- Hem JD (1992) Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water, United States Geological Survey Water Supply, Paper 2254
- Horton RE (1940) The infiltration-theory of surface-runoff. In *Transactions, American Geophysical Union*, 21: 541-541. doi: 10.1029/TR021i002p00541-1
- OSHA. In: Safety and Health Topics Page Chromium. <https://www.osha.gov/SLTC/chromium/index.html>
- Thorntwaite CW (1948) An Approach toward a Rational Classification of Climate. In *Geographical Review*, 38: 55-94
- Weisstein EW. Cross-Correlation Theorem. In *MathWorld--A Wolfram Web Resource*. <http://mathworld.wolfram.com/Cross-CorrelationTheorem.html>.