



UNIVERSITA' DELLA CALABRIA

Dipartimento **DIBEST**

Dottorato di Ricerca

Scienze e Ingegneria dell'Ambiente, delle Costruzioni e dell'Energia

CICLO XXX

TITOLO TESI

*“Impianto Syndial-Eni di Cirò Marina (Kr): analisi geologica, ambientale e
valutazione del livello del rischio (D.Lgs 81/2008)”*

Settore Scientifico Disciplinare GEO 09

Coordinatore: Ch.mo Prof. Salvatore Critelli

Supervisore/Tutor: Ch.mo Prof. Donatella Barca

Supervisore/Tutor: Ch.mo Prof. Anastasia Macario

Dottorando: Dott. Luigi Spezzano

INDICE

PREMESSA

OBIETTIVO DEL LAVORO

1. **DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO SYNDIAL E CICLO DI LAVORAZIONE NELLO STABILIMENTO DI CIRO' MARINA (KR)**
 - 1.1 *Ricostruzione storica*
 - 1.2 *Descrizione dell'Impianto di estrazione Syndial di Belvedere Spinello (KR)*
 - 1.2.1 *La Miniera di Salgemma*
 - 1.2.2 *La Vecchia Miniera*
 - 1.2.3 *La Nuova Miniera*
 - 1.2.4 *Salinodotto*
 - 1.2.5 *Stabilimento*
 - 1.3 *Processo di produzione sale iperpuro (99,96% di NaCl) della Syndial di Cirò Marina (KR)*
 - 1.3.1 *Purificazione*
 - 1.3.2 *Evaporazione*
 - 1.3.3 *Produzione di vapore e di energia elettrica*
 - 1.3.4 *Turbina per produzione energia elettrica*
 - 1.3.5 *Impianti e infrastrutture*

2. **INQUADRAMENTO GEOLOGICO, STRATIGRAFICO ed IDROGEOLOGICO**
 - 2.1 *Geologia*
 - 2.2 *Stratigrafia*
 - 2.2.1 *Unità della falda di Cariati*
 - 2.2.2 *Unità del Bacino Crotonese*
 - 2.2.3 *Depositi terrazzati Pleistocenici*
 - 2.2.4 *Depositi Olocenici*
 - 2.3 *Caratteristiche idrogeologiche dell'area*
 - 2.4 *Regime Pluviometrico*
 - 2.5 *Regime Igrometrico*
 - 2.6 *Regime Anemologico*
 - 2.7 *Ambiente Idrico*

3. **FASE DI CAMPIONATURA: SUOLO - ACQUA - ARIA**
 - 3.1 *Campionatura acque effettuata dalla Syndial*
 - 3.2 *Campionatura Suolo*
 - 3.3 *Campionatura Acqua*
 - 3.4 *Campionatura Aria*

4. **METODOLOGIA ANALITICA PER L'ANALISI CHIMICA DEI CAMPIONI**
 - 4.1 *Lo spettrometro di massa al Plasma*
 - 4.2 *Funzionamento della strumentazione ICP-MS*
 - 4.3 *Trattamento dei campioni di suolo*
 - 4.4 *Analisi dei metalli pesanti mediante ICP-MS*

- 5. **VALUTAZIONE DEI RISULTATI DELLE ANALISI CHIMICHE**
- 5.1 *Decreto legge: concentrazione limite per i suoli e acque sotterranee.*
- 5.2 *Analisi delle acque di falda*
- 5.3 *Confronto tra campioni d'acqua prelevati nei pozzi limitrofi e analisi eseguite sulle acque dei piezometri all'interno dello stabilimento Syndial*
- 5.4 *Analisi dei Suoli*
- 5.4.1 *Discussione sei risultati ottenuti*
- 5.5 *Presenza dell'Arsenico nei suoli e nelle acque*
- 5.5.1 *Introduzione*
- 5.5.2 *Presenza dell'Arsenico nel mondo*
- 5.5.3 *Presenza dell'Arsenico in Italia*
- 5.5.4 *Presenza dell'Arsenico nell'Impianto Syndial di Cirò Marina*
- 5.6 *Analisi aria*

- 6. **ANALISI E APPLICAZIONE DI UNO STRUMENTO DI VALUTAZIONE AMBIENTALE: Life Cycle Assessment**
- 6.1 *Introduzione*
- 6.2 *La metodologia LCA*
- 6.2.3 *Le fasi della valutazione del ciclo di vita (LCA)*
- 6.2.4 *Definizione dell'obiettivo e scopo (Goal and scope definition)*
- 6.2.5 *Definizione degli obiettivi e degli scopi*
- 6.2.6 *Definizione e scelta dell'unità funzionale*
- 6.2.7 *Delimitazione del campo di studio (confini del sistema)*
- 6.2.8 *Esame della rappresentatività*
- 6.2.9 *Preparazione del life-cycle inventory*
- 6.2.10 *La valutazione degli impatti*
- 6.2.11 *L'interpretazione dei risultati*
- 6.2.12 *Tipologie di LCA*
- 6.3 *Analisi LCA applicato al caso di studio*
- 6.3.1 *Lo scopo*
- 6.3.2 *La funzione e l'unità funzionale scelte*
- 6.3.3 *I confini del sistema*
- 6.3.4 *LCI Inventario*
- 6.3.5 *Valutazione*
- 6.3.6 *Il software GaBi 6*
- 6.4 *Interpretazione*

- 7. **VALUTAZIONE DEL LIVELLO DI RISCHIO (D.Lgs.81/2008)**
- 7.1 *Aree industriali in attività o dismesse*
- 7.2 *Descrizione del Rischio*
- 7.3 *Criterio di calcolo adottato per la valutazione del rischio*
- 7.4 *Valutazione del rischio per la salute*
- 7.5 *Valutazione dell'Indice di esposizione per via inalatoria E_{INAL}*
- 7.6 *Criterio di valutazione dell'Indice di esposizione per via cutanea (E_{cute})*
- 7.7 *Valutazione del rischio per la sicurezza*
- 7.8 *Rischio Cancerogeno*
- 7.8.1 *Descrizione del Rischio*
- 7.8.2 *Criterio di calcolo*

7.8.3 *Valutazione e Rischio per la Salute*

8. **CONCLUSIONI**

Allegati

PREMESSA

Negli ultimi anni una quantità molto elevata di sostanze inquinanti è stata introdotta nell'ambiente e negli ecosistemi da attività industriali. Le contaminazioni ambientali hanno comportato problemi relativi soprattutto alla sicurezza di chi opera su tali luoghi di lavoro. Siti industriali dismessi possono ancora rappresentare luoghi potenzialmente pericolosi per le popolazioni che abitano nei territori limitrofi.

Il problema dell'impatto ambientale dei siti industriali, pertanto, si riferisce sia ad industrie in produzione che ad industrie non più attive.

La produzione e l'uso di prodotti chimici nei posti di lavoro rappresenta una delle sfide più significative dei programmi di protezione e prevenzione. I prodotti chimici sono indispensabili alla vita e i loro benefici sono diffusi e ampiamente riconosciuti.

Dai pesticidi che migliorano la portata e la quantità della produzione alimentare, ai prodotti farmaceutici che curano le malattie, ai prodotti per la pulizia che contribuiscono a migliorare le condizioni igieniche; i prodotti chimici sono fondamentali per una vita sana e per la comodità del mondo moderno.

Questi prodotti rappresentano altresì una parte fondamentale di molti processi industriali finalizzati a sviluppare prodotti importanti per il tenore di vita globale.

L'Italia, con 52 miliardi di euro di fatturato nel 2014, è il terzo produttore europeo di prodotti chimici, e il decimo a livello mondiale secondo la Relazione sullo stato dell'Ambiente 2016 MATTM – Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare.

Nel corso degli anni, la sicurezza dei prodotti chimici ha rappresentato uno dei settori in cui si è lavorato maggiormente nell'ambito della sicurezza e della salute sul lavoro. Tuttavia, anche se negli ultimi anni sono stati compiuti dei progressi considerevoli per quanto riguarda la regolamentazione e la gestione dei prodotti chimici, governi, datori di lavoro e lavoratori continuano i loro sforzi per ridurre al minimo gli effetti nocivi derivanti dall'uso di sostanze pericolose a livello nazionale e internazionale. Tutto ciò è ancora insufficiente. Continuano a verificarsi incidenti gravi e persistono gli effetti nocivi sulla salute dell'uomo e sull'ambiente.

I lavoratori esposti in maniera diretta alle sostanze pericolose hanno il diritto di lavorare in un ambiente sano e sicuro e di essere adeguatamente informati, formati e protetti.

Giacché la maggior parte dei lavoratori è esposta a miscele più che a singole sostanze chimiche, il controllo delle esposizioni a tali miscele è dunque fondamentale per un programma di protezione efficace.

La progressione dell'innovazione e della ricerca riguardanti lo sviluppo e l'uso dei prodotti chimici è rapida, ma il ritmo delle indagini sugli aspetti riguardanti la salute e la sicurezza di questi prodotti è molto più lento.

I prodotti chimici possono avere effetti su tutti i sistemi del corpo umano. Se un prodotto chimico si trova in una forma fisica che gli permette di penetrare facilmente nel corpo umano ed è in quantità sufficiente per provocare una certa dose o entità di esposizione, sono numerosi gli impatti che tale esposizione può avere. Gli effetti acuti delle esposizioni a prodotti chimici, come l'avvelenamento o la morte causati da una singola esposizione (entrambi vengono registrati come infortuni dai regimi di risarcimento degli infortuni sul lavoro) sono stati ampiamente riconosciuti rispetto a quelli risultanti da esposizioni minori ma ripetute nel tempo, a causa dei sintomi immediatamente associati. Una delle difficoltà nel determinare la portata delle conseguenze sulla salute nel luogo di lavoro derivanti dalle esposizioni a prodotti chimici è dovuta all'incapacità di riconoscere i diversi tipi di effetti che possono presentarsi e il lungo periodo di latenza che può trascorrere prima che si possano avvertire i primi sintomi.

Le gravi conseguenze per una persona che ha sviluppato una patologia a causa dell'esposizione a prodotti chimici potrebbero essere incalcolabili.

Senza dubbio, le vittime di tali malattie perdono spesso la capacità di lavorare e di provvedere al loro sostentamento e a quello delle loro famiglie. Gli effetti della malattia pregiudicano altresì la qualità della vita quotidiana e la capacità di svolgere normali attività. In alcuni casi, le vittime muoiono e le loro famiglie si trovano a dover affrontare non solo la perdita dei loro cari, ma anche quella del benessere e della stabilità economica. Anche le imprese pagano il prezzo di queste malattie, con la perdita di produttività, l'assenteismo e con i programmi di indennizzo per i lavoratori.

Con il termine "sito contaminato" ci si riferisce a tutte quelle aree nelle quali, in seguito ad attività umane svolte o in corso, è stata accertata un'alterazione delle caratteristiche qualitative dei terreni, delle acque superficiali e sotterranee, per la presenza di sostanze le cui concentrazioni superano quelle imposte dalla normativa.

La contaminazione delle matrici ambientali (suolo, acque sotterranee e superficiali) è generalmente determinata da eventi verificatisi in aree industriali attive o dismesse o a seguito di sversamenti incidentali in ambiente nonché come conseguenza di smaltimenti abusivi di rifiuti o di una non corretta gestione degli stessi.

Attualmente, la caratterizzazione ed il recupero di aree contaminate costituiscono uno dei settori di attività di tutela ambientale di maggiore interesse.

Infatti l'Italia vede la presenza di una molteplicità di siti che concorrono a determinare una compromissione delle matrici ambientali.

I Siti d'Interesse Nazionale (SIN) sono aree definite in relazione alle caratteristiche del sito, alla concentrazione e alla pericolosità degli inquinanti.

Con il DM 11 gennaio 2013, attuativo dell'art 36 bis del D.Lgs. 83/2012, sono stati trasferiti alle competenze regionali 18 dei 57 siti classificati come SIN che non soddisfano i requisiti previsti dal dallo stesso decreto (“insistenza, attuale o passata, di attività di raffinerie, di impianti chimici integrati o di acciaierie” e la “presenza di attività produttive ed estrattive di amianto”).

Il principale riferimento normativo si è avuto con il D.Lgs. 471/1999 in cui vengono finalmente fissati i criteri, le procedure e le modalità per la gestione dei siti contaminati, e si viene quindi a colmare quel vuoto legislativo che si era venuto a creare dopo l'emanazione del Decreto Ronchi, derivante dalla mancanza di quei limiti di riferimento in assenza dei quali non era possibile stabilire quali siti fossero effettivamente inquinati e far scattare pertanto le procedure previste dall' art. 17 del D.Lgs. 22/97. Attualmente l'intera materia, già normata con il DM 471/99, si ritrova nel D.Lgs. 152/2006 “Norme in materia ambientale”, più precisamente nella Parte Quarta “Norme in materia di gestione dei rifiuti e di bonifica dei siti inquinati”. La parte di interesse costituisce il Titolo V.

Un aggiornamento si è avuto con il D.Lgs. 4/2008 “Ulteriori disposizioni correttive ed integrative del D.Lgs. 152/06, recante norme in materia ambientale”. Tale decreto definisce e determina le procedure per VIA e VAS.

Se l'indagine preliminare accerta l'avvenuto superamento delle Concentrazioni Soglia di Contaminazione, anche per un solo parametro oggetto dell'inquinamento, l'iter tecnico-amministrativo per la valutazione dei fenomeni di contaminazione di un sito “potenzialmente” inquinato ha il suo inizio con la redazione del “Piano di Caratterizzazione”,

Lo scopo del Piano di Caratterizzazione è quello di definire l'assetto geologico-stratigrafico ed idrogeologico, verificare la presenza o meno di contaminazione nei suoli e nelle acque e sviluppare un modello concettuale del sito.

In generale il Piano si articola nelle sezioni:

- raccolta e sistematizzazione dei dati esistenti; in questa fase sono organizzati i dati raccolti sia sulla base d'informazioni bibliografiche, sia di ricerche sul sito, sia d'interviste con i tecnici e più in generale con le persone coinvolte nella gestione
- caratterizzazione del sito e formulazione preliminare del modello concettuale; questa sezione descrive l'assetto fisico dell'area, definendo un modello concettuale finalizzato a

definire i principali rapporti tra le fonti inquinanti (sorgenti), le possibili vie di trasporto e migrazione e i possibili bersagli esposti all'inquinamento.

- piano di investigazione iniziale (indagini, campionamento, ed analisi); questa fase è fondamentale in quanto permette di inquadrare da un punto di vista qualitativo e quantitativo l'eventuale contaminazione conducendo analisi del suolo, sottosuolo, acque sotterranee e superficiali e delle componenti ambientali che possono essere state interessate dalla migrazione delle sostanze presenti nella sorgente di contaminazione.

In particolare, il campionamento e le successive analisi chimiche di terreni e acque sotterranee rivestono un ruolo fondamentale per la caratterizzazione di un sito.

L'indagine ambientale sul suolo e sottosuolo è mirata alla conoscenza diretta del loro stato qualitativo tramite l'analisi chimica di campioni appositamente raccolti.

Le scelte che sarà necessario fare sulla base delle conoscenze del sito da indagare riguardano essenzialmente:

- composti da ricercare: sono tutti quelli correlati alla fonte di contaminazione ipotizzata o accertata nelle diverse matrici;
- i punti di campionamento: la distribuzione preliminare di tali punti può avvenire in modo casuale, sistematico o a griglia;
- la profondità di campionamento: la contaminazione può variare notevolmente in funzione della profondità;
- il metodo di scavo/perforazione.

Il campione deve rappresentare la matrice da cui proviene in modo tale da poter offrire, mediante l'analisi chimica, un quadro esaustivo dello stato qualitativo di quest'ultima.

La valutazione del ciclo di vita di un prodotto e l'impatto della sua produzione sull'ambiente è possibile tramite la metodologia LCA (Life Cycle Assessment), considerando la salute e la sicurezza dei lavoratori sui luoghi di lavoro come parte del sistema integrato della gestione delle aziende.

Il Life Cycle Assessment è definito come *“una compilazione e valutazione attraverso tutto il ciclo di vita dei flussi in entrata ed in uscita nonché i potenziali impatti ambientali di un sistema di prodotto”* ISO (2006a). UNI EN ISO 14040. Environmental management, Life Cycle Assessment - Principles and Framework. Ginevra: International Organization for Standardization (ISO).

Dalla definizione appena fornita riusciamo a comprendere come il processo LCA si fondi su un unico principio padre: un prodotto va seguito e analizzato in ogni fase della sua vita,

dalla culla alla tomba, da quando è prodotto a quando è smaltito, in quanto ogni azione associata ad una fase può avere riflessi su fasi precedenti o successive.

Un LCA, quindi, è fondamentalmente una tecnica quantitativa che permette di determinare fattori d'ingresso (materie prime, uso di risorse, energia, ecc) e d'uscita (scarichi idrici, produzione di rifiuti, emissioni inquinanti) dal ciclo di vita di ciascun prodotto valutandone i conseguenti impatti ambientali.

Attraverso lo studio di un LCA si finiranno allora con l'individuare le fasi e i momenti in cui si concentrano maggiormente le criticità ambientali, i soggetti che dovranno farsene carico (produttore, utilizzatore, ecc.) e le informazioni necessarie per realizzare gli interventi di miglioramento.

La sicurezza è un aspetto di importanza vitale nelle realizzazioni industriali. I rischi ed i pericoli di un processo industriale devono essere ridotti ad un livello minimo accettabile, tenuto conto che il beneficio dell'azienda è legato anche al livello di protezione ed alla salute dei suoi dipendenti.

Nessun insediamento produttivo può oggi essere realizzato senza un'adeguata valutazione dei rischi (D.Lgs. 81/2008) e dei benefici che esso comporta per i lavoratori, le popolazioni che vivono nelle sue vicinanze e l'ambiente.

Solo promuovendo una vera e propria cultura della sicurezza e della protezione ambientale sarà possibile in futuro godere pienamente dei vantaggi dello sviluppo tecnologico, che sta radicalmente trasformando la nostra vita migliorandone visibilmente la qualità rispetto alle precedenti generazioni.

Questa cultura della sicurezza affonda le sue radici in settori industriali altamente specializzati, che sono stati per lungo tempo leader nello sviluppo di metodologie di analisi e progettazione di impianti sicuri.

OBIETTIVO DEL LAVORO

Quanto premesso ha lo scopo di evidenziare il quadro in cui si colloca l'oggetto del lavoro di ricerca, nonché di introdurre tutte le metodologie tecniche, oggi scientificamente riconosciute, che sono state utilizzate in questo lavoro per la valutazione dei rischi connessi all'attività industriale di un particolare sito, ben noto, ed oggi dismesso, cioè il sito "Syndial" del gruppo Eni - Montedison di Punta Alice ($39^{\circ}23'51''$ N e $17^{\circ}08'30''$ E), nel Comune di Cirò Marina (KR) (*Fig.1*).



Fig.1. Veduta aerea di Punta Alice e dell'impianto Syndial

La produzione principale dell'impianto è il cloruro di sodio iper-puro a partire da salgemma.

Lo stabilimento Syndial, nato negli anni settanta, rimasto attivo per circa trent'anni, nell'ultimo decennio ha subito prima un ridimensionamento e, successivamente, l'abbandono totale della produzione. La presenza dell'impianto rappresenta, dal punto di vista paesaggistico e naturalistico, un elemento di forte disturbo. Punta Alice è un promontorio che si affaccia sul mar Ionio, nel comune di Cirò Marina (KR) (*Fig.2*); essa rappresenta un luogo di interesse paesaggistico ed archeologico che va preservato e tutelato come patrimonio da consegnare alle generazioni future.

INQUADRAMENTO TERRITORIALE



Fig. 2 Inquadramento geografico dell'area di studio

A pochi metri di distanza dalla Syndial si trova il Tempio di Apollo Haleo, edificio di culto dell'antica colonia magno greca, identificato dal noto archeologo Paolo Orsi, nel 1924 (*Fig.3*).

L'edificio, in stile dorico, secondo quanto ha scritto P. ORSI, in *Templum Apollinis Alaei ad Crimisa Promontorium*, Roma 1932, è ascrivibile al V sec. a.C..



Fig.3 Tratto da: P. ORSI, *Templum Apollinis Alaei ad Crimisa Promontorium*, Roma 1932, tav. IV

Che in località Punta Alice fosse già presente un'area di culto non ancora strutturata, almeno a partire dalla fine del VII secolo a.C. sembra confermato da una serie di manufatti tipici quali l'idoletto schematico in argento, il kouros dedalico e la statuina fittile di tipo locrese, rinvenute sul posto. (D. MERTENS, F. SEILER, 1984).



Fig. 5 Tempio di Apollo con sullo sfondo l'impianto Syndial – vista da sud est

Il santuario di Punta Alice divenne il polo religioso di riferimento della popolazione italica stanziata tra Thurii e Crotona (MEDAGLIA S., 2010).

Attualmente, molti di questi preziosi resti sono esposti nel Museo Archeologico Nazionale di Reggio Calabria.

La valutazione dei rischi per i lavoratori connessi all'attività dell'impianto Syndial è stata analizzata attraverso varie fasi di indagine.

Queste fasi sono:

- *Studio geologico* in cui è stato definito il contesto stratigrafico e litologico del sito di ubicazione dello Stabilimento Syndial. Lo studio della natura geologica dei terreni del sito è importante per capire se la composizione chimico-mineralogica può giustificare i livelli e la presenza di alcuni elementi nei suoli e nelle acque.
- *Il Piano d'indagine ambientale* (prelievo campioni suolo, acqua ed aria) ha lo scopo di definire l'assetto geologico e idrogeologico dell'area, verificare la presenza o meno di contaminazione nelle diverse matrici ambientali e sviluppare un modello concettuale del sito.
- *Analisi chimica* delle sostanze rilevate (attraverso l'analisi geochimica dei campioni di suolo e acqua, prelevati in una zona limitrofa allo stabilimento, è stato possibile valutare lo stato d'inquinamento dell'area oggetto di studio)
- *Applicazione della metodologia LCA* al processo: Nell'ambito della ricerca sviluppata è stata valutata la possibilità di effettuare un'analisi di valutazione ambientale tramite la metodologia LCA del sito oggetto dello studio. Tale idea nasce dal fatto che nonostante il sito industriale non sia più produttivo l'analisi consente di effettuare una valutazione degli impatti riferita alla produzione passata da confrontare con il quadro delle indagini ambientali effettuate nel periodo attuale.
- *Valutazione del livello di sicurezza* per la salute dei lavoratori secondo il D.Lgs.81/2008. Analizzando i risultati ottenuti nelle fasi precedenti è stato possibile valutare il livello di rischio dei lavoratori in relazione all'attività industriale dello Stabilimento.

Cap. 1

DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO SYNDIAL E CICLO DI LAVORAZIONE NELLO STABILIMENTO DI CIRO' MARINA (KR)

1.1 *Ricostruzione storica*

Lo sfruttamento delle miniere di salgemma nell'area di Belvedere di Spinello (Crotone, KR) è storicamente databile all'epoca medioevale (1115), più propriamente normanna, e ha sempre rappresentato una delle principali fonti di finanziamento di famose abbazie del comprensorio Altilia-Belvedere (Neve F. 2013).

Il sale era una risorsa strategica, e il controllo regio fu ferreo e continuo nei secoli. L'estrazione era un'attività soggetta a segreto di stato, e su tutti governava il maestro del sale di nomina regia. Il minerale prendeva poi la strada del mare attraverso il porto di Crotone dove arrivava seguendo la valle del fiume Neto (nei sec. XVI-XVII a Crotone c'era il Fondaco del Sale) (Neve F. 2013). Le miniere sopravvissero fino all'epoca borbonica (1826), quando furono chiuse perché ritenute poco controllabili e non più necessarie per il fabbisogno del Regno.

Le saline riprendono vita nel 1967 quando la Montedipe, acquisendo un titolo minerario di sfruttamento dalla Montecatini Edison, ottiene la concessione per la coltivazione di un giacimento di salgemma in località Timpa del Salto. La produzione comincia nel 1970 in una forma che si rivela subito dirompente e foriera di problemi molto seri. La tecnica utilizzata è l'estrazione umida con il metodo del doppio pozzo. Questa consiste nell'inviare getti di acqua ad alta pressione capaci di frantumare e sciogliere il minerale in situ. Man mano si forma una caverna sempre più grande che si riempie di acqua salata e detriti insolubili. La melma che si formava nel primo pozzo (la salamoia, più propriamente detta) veniva pompata in superficie e fuoriusciva dal secondo pozzo direttamente collegato al primo. La salamoia è quindi convogliata verso uno stabilimento a Cirò Marina sulla costa ionica (a circa 20 km da Belvedere) dove avveniva il processo di raffinazione, e dove il prezioso minerale era separato dai fanghi inutilizzabili.

Fin dal principio, il sale di Belvedere ha alimentato l'impianto cloro-soda di Porto Marghera di proprietà della stessa Montedipe (poi Enichem). Il cloro-soda di Marghera non ha accesso a una propria salina, come è invece il caso dell'analogo impianto di Assemini in Sardegna, e deve quindi necessariamente rifornirsi di sale.

Ma a parte i pochissimi addetti impiegati, di quest'attività estrattiva alla popolazione del luogo non rimaneva nulla. Neanche un centesimo di royalties ad esempio. Cresceva invece la paura e la preoccupazione. A poco a poco Belvedere fu eviscerata. Immense caverne si formarono nelle campagne a valle dell'abitato, e si riempirono di acqua e di fango. Per una decina d'anni le cose rimasero sotto controllo. Fino alla notte del 25 aprile 1984 quando scoppiò l'inferno.

“I primi fenomeni allarmanti di subsidenza si verificarono nel ‘72; tra l’80 e l’83 fuoriescono fiumi di salamoia e si formano ampie voragini a imbuto, veri e propri laghi profondi 30-40 metri; e nell’84 il disastro. Sprofondano seicentomila metri cubi di terreno, si verifica una vera e propria eruzione di un milione di metri cubi di salamoia che sommerge con un’onda alta due metri 120 ettari di terreno coltivato, salinizzandolo e desertificandolo, interrompendo la strada provinciale, inquinando le falde acquifere e il fiume Neto fino alla foce. Non ci furono morti per un puro caso: erano le cinque del mattino del 25 aprile e non c’era gente in giro”.

Così scriveva Antonio Cederna su *La Repubblica* nel 1988, ben quattro anni dopo i fatti.

Dopo un breve periodo di fermo l’attività estrattiva era infatti ripresa come prima. E come prima erano ripresi i gravi fenomeni di subsidenza e di irreversibile processo di salinizzazione che avrebbe determinato nel tempo la perdita di fertilità dei terreni e la loro successiva desertificazione. A fermare l’attività di miniera, o almeno a modificare il metodo estrattivo, non c’era riuscita neanche una commissione costituita dal dipartimento per la protezione civile che nel 1987 concludeva: *“a persistenza delle attività estrattive determina condizioni di rischi tali da costituire pericoli incombenti per la pubblica incolumità”*.

Di fatto, nessuno riesce a fermare l’attività estrattiva di Enichem tra ricatti occupazionali, debolezza sindacale. Non ci riesce il Comune di Belvedere, non ci riesce la Regione Calabria, non ci riesce il Ministero dell’Ambiente con il ministro Ruffolo. Il Ministero dell’Industria torna ad autorizzare la ripresa delle attività e di Belvedere Spinello tutti tornano a dimenticarsene.

Intanto, a partire dal 1989, la società estrattrice ha abbandonato l’area della cosiddetta Vecchia Miniera, quella interessata al disastro del 1984, e ha iniziato l’attività in un altro settore della concessione. Il motivo principale è la natura lenticolare dei giacimenti, e dunque il loro esaurimento in tempi relativamente brevi. L’azienda ha anche cambiato il metodo estrattivo: dal metodo a pozzi multipli si è passati a quello a pozzo singolo.

Ma la miniera non ha vita autonoma: per scelta aziendale vive fino a quando il petrolchimico di Porto Marghera non chiude i battenti e l’impianto cloro-soda viene smontato. A quel punto di Belvedere Spinello (e dello stabilimento di Cirò Marina) l’ENI non sa più che farsene e cerca di vendere tutto a una multinazionale svizzera, la Gita Holding. Di nuovo il sale calabrese potrebbe diventare importante perché la Gita è interessata anche, e soprattutto, all’impianto di Marghera.

- 1970: Costruzione dell'impianto
- 1985: Inondazione di salamoia nella valle del Neto
- 1989: Riduzione dell'organico da 120 a 80 unità
- 2000: Il fatturato ammonta a 36,5 miliardi di lire
- 2008: Interruzione della produzione

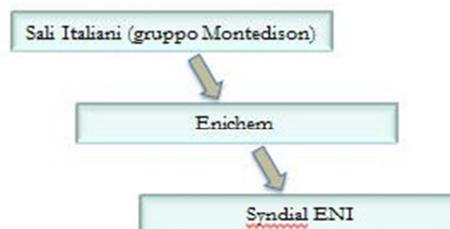
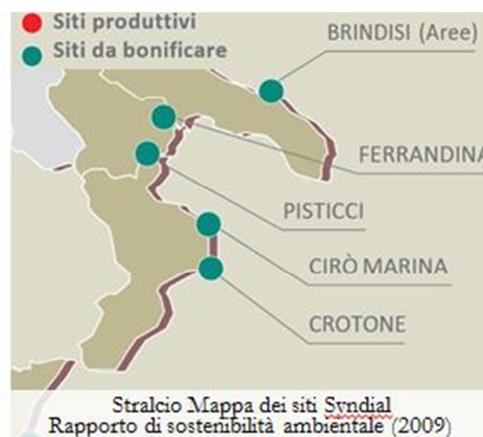


Fig. 1 Ricostruzione storica dell'insediamento industriale Syndial

La Syndial, società del gruppo ENI che nel 2000 ha preso il posto di Enichem, e a cui sono stati conferiti sia gli impianti di Marghera che quello di Cirò Marina con annessa miniera, cerca di muoversi in fretta. Tra il 2007 e il 2008 (Figura 1), Syndial chiede un'AIA (Autorizzazione Integrata Ambientale) per la riconversione e il recupero dell'impianto di Cirò Marina. La riconversione prevede innanzitutto la creazione di un impianto di essiccamento del sale. Ma, sebbene la miniera di Belvedere non sia oggetto esplicito della richiesta di autorizzazione, un'intenzione apertamente dichiarata è quella di "sarcofagare" i fanghi accumulati a partire dal 2003 (prima smaltiti direttamente in mare) e stoccati nello stabilimento di Cirò Marina. Per fare questo è previsto lo scarico della salamoia per poter proseguire le attività di manutenzione e monitoraggio dei pozzi della miniera. Dunque, mentre la salamoia ancora presente in miniera (per stabilizzare i pozzi) dovrebbe essere estratta, il materiale di risulta del processo di raffinazione del sale dovrebbe tornare in miniera a fare da tappabuchi. In Europa, più del 50% della produzione dell'industria chimica dipende dalla filiera cloro-soda e 70 impianti in 21 paesi producono cloro con tecnologie diverse, la più importante delle quali è ormai quella che utilizza celle a membrane (fonte EuroChlor - <http://www.eurochlor.org>). Il salemma è una risorsa non rinnovabile, e il suo sfruttamento dovrebbe essere compatibile con la tutela del territorio e

della disponibilità di acqua potabile per la comunità. L'utilizzo di metodi che provocano fenomeni di instabilità dei terreni con forte subsidenza, frane e camini di collasso, carenza idrica e possibile desertificazione dei suoli devono essere banditi o strettamente sorvegliati. Le concessioni minerarie non dovrebbero essere più perpetue. In Italia il problema si è presentato più volte (vedi anche il caso delle miniere di sale nella Val di Cecina). Dal 2009 la miniera di Belvedere di Spinello e l'impianto di Punta Alice sono fermi (*Figura 1*).

1.2 *Descrizione dell'Impianto di estrazione Syndial di Belvedere Spinello (KR)*

Lo Stabilimento produceva sale iperpuro, utilizzato principalmente per scopi industriali, in particolare per l'impianto di produzione Cloro/Soda di Porto Marghera (VE), a cui veniva trasportato via nave.

Il processo produttivo consisteva (*Figura 2*):

- Nell'estrazione di cloruro di sodio dalla salamoia grezza prodotta presso la Miniera "Timpa del Salto" nel territorio comunale di Belvedere Spinello, a circa 30 km a sudovest dello Stabilimento, e collegata ad esso da un salinodotto di 42 km;
- Nella produzione di cloruro di sodio iperpuro mediante purificazione e cristallizzazione della salamoia grezza ricevuta dalla Miniera "Timpa del Salto";
- Nella produzione di vapore e di energia elettrica presso la Centrale Termoelettrica situata all'interno dello Stabilimento; la Centrale era a servizio dell'impianto di produzione di cloruro di sodio iperpuro e cedeva le eccedenze di energia elettrica alla rete nazionale.

Tra i sistemi e le attività ausiliarie si segnalano:

- Approvvigionamento idrico;
- Parco serbatoi o stoccaggi: chimici - salamoie – acque;
- Stazione di riduzione gas metano;
- Rete antincendio e dispositivi di rivelazione;
- Officine di manutenzione;
- Cabine elettriche;
- Magazzino scorte;
- Laboratorio chimico;
- Parco depositi temporanei e deposito preliminare rifiuti;
- Rete fognaria;
- Approvvigionamento aria compressa.

CICLO DI PRODUZIONE

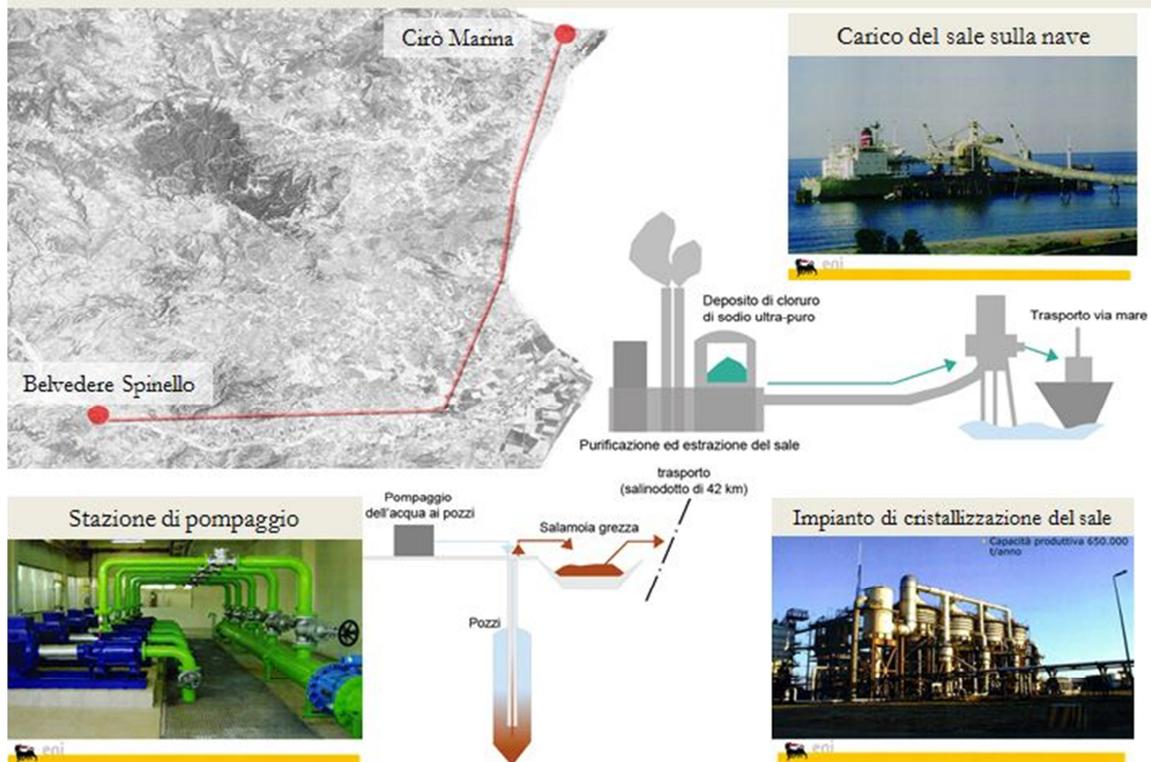


Fig. 2

1.2.1 La Miniera di Salgemma

La Miniera di Belvedere Spinello si trova nel territorio dell'omonimo Comune, a circa 20 km ad Ovest di Crotona. Il giacimento fa parte del bacino evaporitico del crotonese ed è stato individuato da ricerche Montecatini negli anni '60; lo sfruttamento è iniziato a partire dal 1970. In previsione aveva riserve stimate per 7.500.00 t/anno di sale (e non di salamoia). Il territorio interessato dalla coltivazione mineraria ha uno sviluppo di circa 1,5 km in direzione Nord-Sud e di circa 0,7 km in direzione Est-Ovest, anche se il giacimento si estende su un'area assai più ampia.

L'area coltivata è geograficamente e fisicamente suddivisa in due parti:

1. la "Vecchia Miniera" (parte centro-nord), ove la coltivazione era attuata con il metodo "solution mining" a pozzi multipli;
2. la "Nuova Miniera" (parte sud), ove la coltivazione era attuata esclusivamente con il metodo "solution mining" a pozzi singoli.

La suddivisione della Miniera nelle due parti citate è essenzialmente fisica, le cavità prodotte con i due metodi non sono in alcun modo collegate fra di loro. Il giacimento è unico e fra le due miniere è rimasta in posto una consistente porzione del banco salino (Rapporto Ambientale: Stabilimento Cirò Marina commissionato da Syndial a cura di Paola Bertolini - 22 ottobre 2008

Rif. 0086892). La salamoia prodotta nella Miniera viene poi trasferita presso lo Stabilimento tramite un salinodotto di 42 km (*Figura 3*).

SALINODOTTO



Fig. 3 - Tratto di salinodotto lungo la Strada Statale 106 Ionica (Bertolini P., 2008)

1.2.2 La Vecchia Miniera

La zona mineraria denominata “Vecchia Miniera” riguarda la parte di giacimento coltivata con il metodo “*solution mining*” a pozzi multipli, dal 1970 al 1984; essa ha funzionato con un livello produttivo ridotto nel periodo transitorio che va dal 1985 al 1989, cioè nella fase sperimentale e controllata di avviamento dei pozzi singoli nella nuova Miniera.

Tale metodo prevedeva il collegamento di due pozzi, dei quali uno veniva usato per l’iniezione dell’acqua e l’altro per l’estrazione della salamoia.

I due pozzi in produzione venivano alternati nella loro funzione di immissione ed eduazione; tutto ciò al fine di distribuire lo sviluppo della coltivazione il più uniformemente possibile, sia per quanto riguarda la dissoluzione del sale, sia per evitare una prematura ostruzione dei pozzi da parte degli inerti che si accumulavano nella cavità in corrispondenza del pozzo di eduazione.

All'epoca della coltivazione nell'area della "Vecchia Miniera" di Belvedere Spinello questo metodo era l'unico utilizzato nei giacimenti simili in tutto il mondo ed anche attualmente è il più frequentemente adottato.

La coltivazione nella "Vecchia Miniera" ha interessato 26 pozzi, fra coppie e multipli, con l'estrazione di circa 12 milioni di tonnellate di sale.

1.2.3 La Nuova Miniera

La zona denominata "Nuova Miniera" riguarda la parte sud del giacimento ed è in coltivazione con il metodo "*solution mining*" a pozzi singoli. Tale metodo è stato avviato in modo sperimentale nel 1986 e definitivo nell'anno 1989. Questa tecnica consiste nella perforazione di un pozzo e nella introduzione di due tubi concentrici, *casing* (esterno) e *tubing* (interno); attraverso uno di essi "*l'anulus*" viene immessa l'acqua e attraverso "*il tubing*" viene prelevata la salamoia, con un contenuto di circa 300 g/l di NaCl.

Nella *Figura* seguente è schematizzato tale processo.

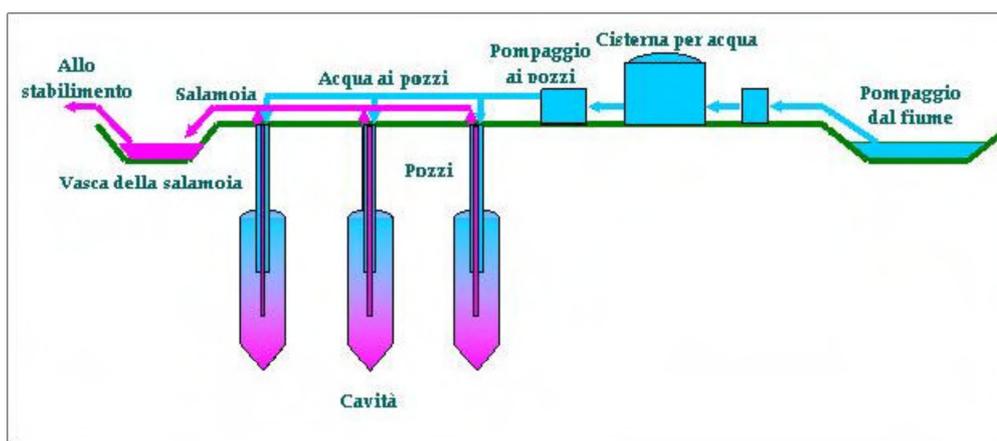


Fig. 4 - Processo di Estrazione del Salgemma Presso la Miniera di Belvedere Spinello

Il metodo dei pozzi singoli fa sì che la dissoluzione avvenga attorno all'asse del pozzo, con la formazione di una cavità di dissoluzione di forma conosciuta e di dimensioni controllate, isolata dalle altre da pilastrature che rimangono in posto nel banco di salgemma e che consentono oltre alla stabilità del territorio anche l'isolamento idraulico delle cavità medesime.

La coltivazione risulta così assimilabile ad una coltivazione per "camere e pilastrati", in cui le camere sono le cavità ed i pilastrati sono costituiti dal banco di salgemma rimasto in posto fra le cavità medesime.

Le cavità sono caratterizzate da un diametro di circa 70 metri ed un interasse tra i pozzi di circa 120 metri (*Figura 4*). All'abbandono della cavità si ha una soletta a copertura della

stessa pari a circa 25 m ed un pilastro abbandonato nel salgemma fra le cavità di circa 50 m.

Il rilievo topografico tridimensionale delle cavità viene eseguito annualmente con una campagna di “*sonar survey*”; tale campagna consente una misurazione molto accurata delle dimensioni e della forma del pozzo.

L’andamento della dissoluzione verso l’alto viene seguito con il progressivo innalzamento della colonna di tubi. I *casing* esterni cementati vengono progressivamente tagliati, per mezzo di una carica di esplosivo, effettuata da una ditta specializzata.

Ogni due anni sono eseguite delle prove di tenuta idraulica delle cavità ad una pressione superiore a quella di esercizio, per verificarne l’isolamento e la non interconnessione con altre cavità.

Sono stati eseguiti ed aggiornati i seguenti studi, progetti, e controlli per la coltivazione a pozzi singoli:

- modello tridimensionale del giacimento;
- valutazione e stima delle riserve nella porzione sud del giacimento da avviare alla produzione;
- realizzazione di apposito algoritmo per l’ottenimento del *log* del sale (cioè la determinazione del tenore in NaCl del banco salino) utilizzando i *logs* geofisici in pozzo, realizzati a foro scoperto subito dopo la perforazione;
- prove sistematiche di tenuta delle cavità realizzate con i pozzi singoli;
- acquisizione automatizzata dei dati di produzione;
- verifiche geotecniche sulla stabilità della pilastratura della Nuova Miniera, tenendo conto dello sviluppo delle cavità di salamoia.

1.2.4 Salinodotto

La salamoia grezza prodotta nella Miniera viene trasferita attraverso un salinodotto (*pipeline*) lungo 42 km, che collega la Miniera di Belvedere Spinello con lo Stabilimento (*Figura 3*).

Il salinodotto, nella parte interrata (37 km), è costituito da una tubazione in fibro - cemento interrato del diametro di 600 mm, a forte spessore e con elementi collegati mediante giunti ad anello esterno e guarnizioni anulari in gomma. Negli attraversamenti aerei o fuori terra (circa 5 km complessivi) è costituito da una tubazione in acciaio al carbonio, rivestita internamente con resina epossidica e protetta all’esterno con ciclo di verniciatura.

La portata di salamoia viene controllata sia in partenza (Miniera) sia in arrivo (Stabilimento), con apposita strumentazione: misuratori magnetici installati sui singoli pozzi della Miniera e misuratore magnetico fiscale ubicato nello Stabilimento. Il controllo delle portate consente il rilevamento tempestivo di eventuali perdite lungo il percorso.

La parte aerea del salinodotto e i dispositivi di sfiato vengono controllati in occasione delle fermate e ripartenze degli impianti. Inoltre, periodicamente, vengono effettuati ulteriori controlli sulla parte aerea e su tutti i dispositivi installati sulla tubazione (valvole di sfiato, valvole di intercetto, giunti di dilatazione, ecc.), al fine di pianificare le attività manutentive preventive (sostituzione di valvole, verniciature, ecc.).

1.2.5 Stabilimento

Presso lo Stabilimento di Cirò Marina sono svolte le attività di purificazione della salamoia prodotta durante il processo estrattivo presso la Miniera di Belvedere Spinello e trasferita tramite il salinodotto. Presso lo Stabilimento, inoltre, è situata la Centrale Termica che provvede ai fabbisogni energetici del processo.

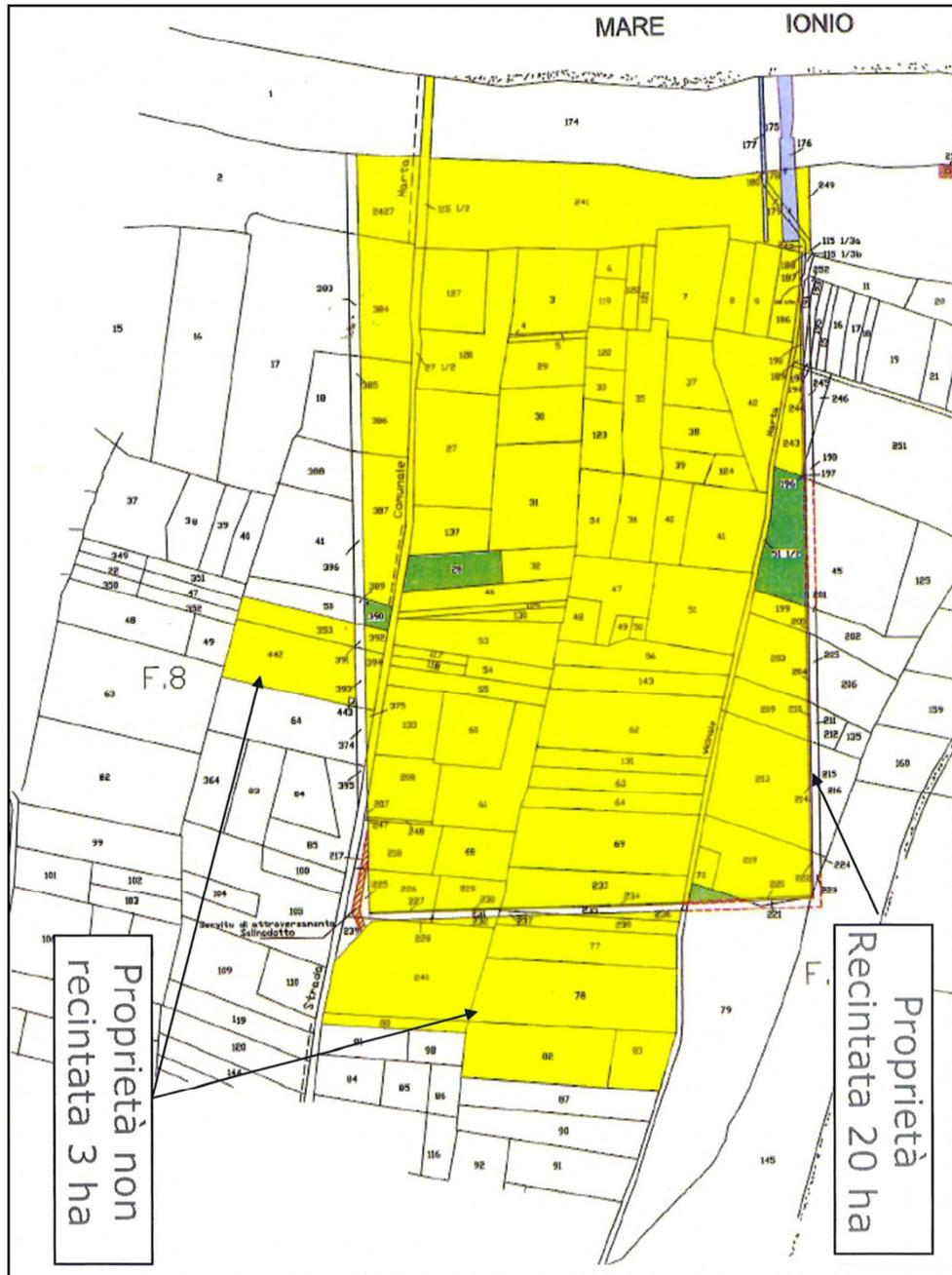


Fig. 5 Planimetria Catastale delle proprietà della Syndial

1.3 Processo di produzione sale iperpuro (99,96% di NaCl) della Syndial di Cirò Marina (KR)



Fig. 6 Veduta aerea dell'Impianto e di Punta Alice

La superficie occupata dalle strutture dello stabilimento è di circa 200.000 m² (Figura 5). Il lato nord confina con il litorale del mare Ionio, il lato est con Punta Alice, il lato ovest con terreni agricoli ed il lato sud, dove si trova l'ingresso dello stabilimento (Figura 6). Le lavorazioni che si effettuavano nell'impianto erano finalizzate alla produzione del cloruro di sodio con autoproduzione di energia elettrica. Il cloruro di sodio è la materia prima da cui si ricava, per elettrolisi, il cloro e la soda, prodotti base per molte lavorazioni chimiche negli impianti petrolchimici. La capacità produttiva standard è di 650.000 t/anno di cloruro di sodio iperpuro. La centrale elettrica aveva una potenza di 8 Mw ed ha una capacità produttiva standard di 60 milioni di Kwh/anno, di cui il 50% per autoconsumo ed il 50% ceduto alla rete ENEL. L'impianto è collegato con un salinodotto, di 42 Km di lunghezza, alla miniera di Timpa del Salto, da cui proviene la salamoia, soluzione acquosa con un tenore di circa 305 g/l di NaCl.

Il ciclo produttivo dell'impianto consta delle seguenti fasi:

- Purificazione della salamoia grezza per la eliminazione dei sali di calcio e magnesio in soluzione.
- Evaporazione della salamoia pura con precipitazione dei cristalli di sale NaCl, sotto forma di pappa salina.
- Centrifugazione della pappa salina per ottenere il sale iperpuro (99,97% di NaCl) con una umidità residua del 2-3% circa.
- Invio del sale iperpuro nel magazzino di stoccaggio (capacità 150.000 tonnellate), e imbarco del sale sulle navi al pontile di carico.
- Produzione di vapore e di energia elettrica.
- Produzione aria compressa e pompaggio acqua di mare

La salamoia grezza proveniente dalla miniera viene raccolta nella vasca delle salamoia grezza, avente una capacità di 7.000 m³, da cui passa al reparto di purificazione per l'eliminazione delle impurità contenute in origine nel salgemma di miniera e indesiderate nel prodotto finale che, negli impianti cloro-soda a valle, dovrà alimentare le celle di elettrolisi. La salamoia, purificata e filtrata, alimenta il reparto di evaporazione-cristallizzazione costituito da un impianto a quintuplo effetto, dotato di cinque evaporatori-cristallizzatori. Il vapore a bassa pressione viene fornito al solo primo effetto, mentre i successivi sono riscaldati con il vapore proveniente dall'evaporazione della salamoia del corpo precedente. Il vapore vivo necessario per l'attivazione del ciclo è prodotto da un generatore di vapore con valori di 160 t/h a 60 Kg/cm² e 480°C.

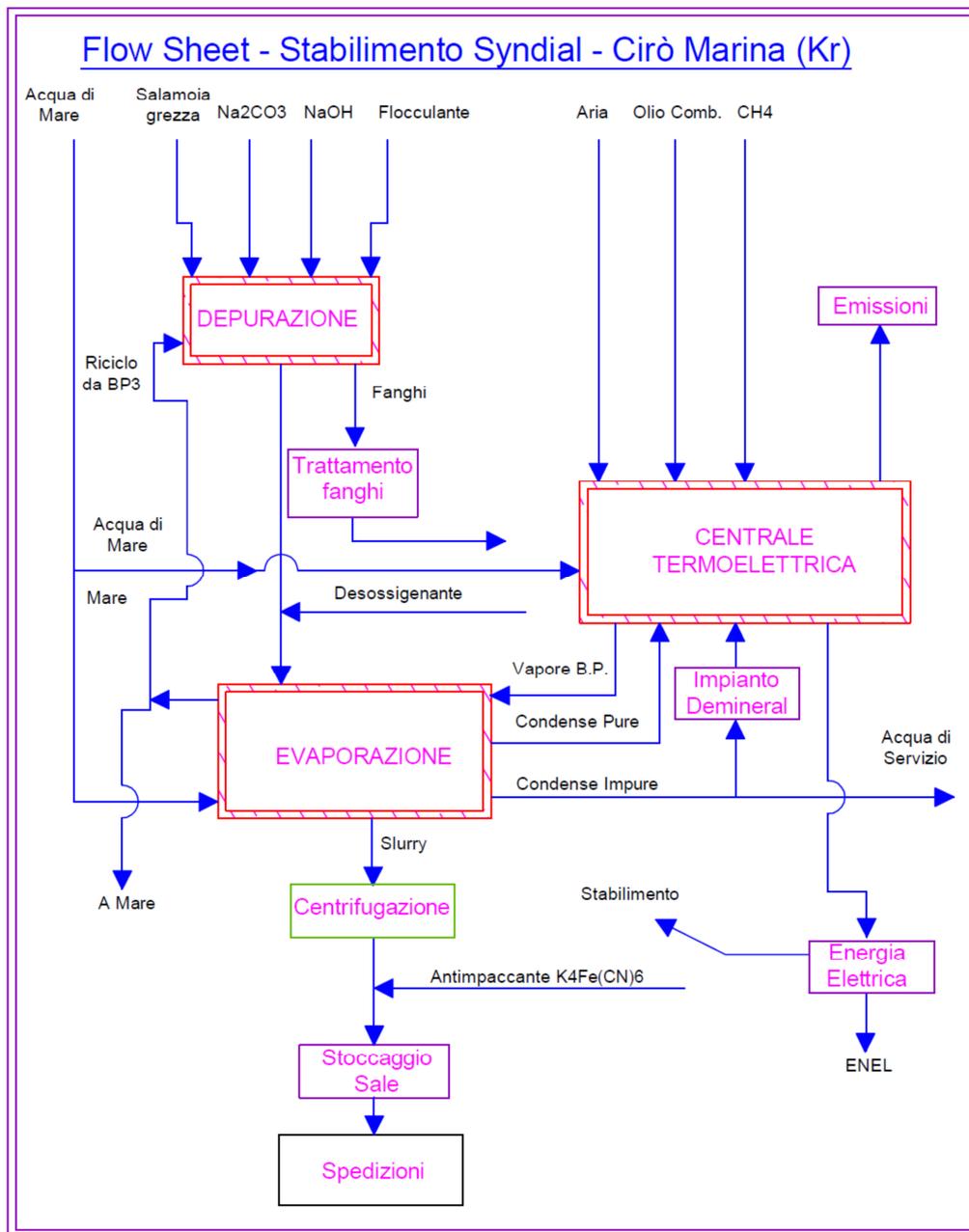


Fig. 7. Schema del processo industriale

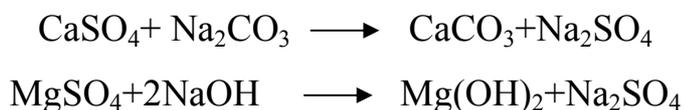
1.3.1 Purificazione

Scopo dell'impianto di purificazione è di eliminare le impurezze presenti nella salamoia grezza proveniente dalla Miniera. Tali impurezze, se non venissero eliminate, causerebbero, oltre che un rapido deterioramento delle superfici di scambio termico nell'impianto di evaporazione, anche una scadente qualità del sale prodotto non accettabile per l'uso chimico finale cui esso è destinato. L'impianto di purificazione consta di due linee, ognuna delle quali comprende quattro reattori con agitatore ed un ispessitore finale.

Nella prima linea la salamoia grezza viene miscelata con gli spurghi di riciclo dell'evaporazione contenenti il 3,5-3,8% di Na_2SO_4 che determinano, per effetto dello ione

a comune SO_4^- , la precipitazione di parte del CaSO_4 contenuto in quantità dello 0,5% nella salamoia grezza. L'innesco della precipitazione viene ottenuto fornendo, come germe di cristallizzazione, del CaSO_4 solido riciclato dal fondo del sedimentatore ubicato in coda alla prima linea. Il solfato di calcio cristallizzato nei quattro reattori della prima linea, viene separato a mezzo decantazione nell'ispessitore continuo Dorr Oliver con l'aggiunta di un flocculante. Detti fanghi ispessiti vengono convogliati, a meno dell'aliquota riciclata come germe di cristallizzazione, ad un serbatoio polmone. Normalmente nella prima linea viene abbattuto circa il 50 % del Ca^{++} presente nella salamoia grezza.

Tale salamoia semi-depurata viene avviata, tramite pompe, al primo reattore della seconda linea di purificazione. Qui vengono immessi i reagenti Na_2CO_3 ed NaOH per l'abbattimento rispettivamente del Ca^{++} residuo e del Mg^{++} , presente come MgSO_4 nel salgemma. Pertanto in seconda linea si verificano le reazioni:



Tale salamoia viene avviata, tramite pompe, ad un gruppo di 4 filtri a sabbia, operanti in parallelo, che trattengono eventuali solidi in sospensione, La salamoia viene quindi convogliata in un serbatoio polmone da 7000 m³ dal quale viene prelevata per l'alimentazione all'impianto di evaporazione (Bertolini P., 2008).

1.3.2 Evaporazione

Lo scopo dell'impianto è di precipitare per concentrazione e quindi per evaporazione il NaCl contenuto nella salamoia satura. Il riscaldamento della salamoia avviene con il vapore a bassa pressione proveniente dallo scarico del turbo-alternatore e dalla stazione di riduzione isoentalpica. Il processo di cristallizzazione per evaporazione dell'acqua, in uso presso lo stabilimento di Cirò Marina, si avvale di un sistema di evaporazione a quintuplo effetto. Originariamente si aveva un sistema a termocompressione ed uno a quadruplo effetto, che sono stati successivamente modificati in un solo sistema a quintuplo effetto. La terminologia in uso presso lo Stabilimento per l'individuazione dei 5 corpi evaporatori in progressione, è la seguente: 1° effetto; 2° effetto; 3° effetto; 4° effetto; 5° effetto.

Il sale prodotto in ogni corpo evaporatore si raccoglie nei pozzetti di classificazione dove è mantenuto in sospensione per formare una torbida molto densa. Il sale ottenuto tramite una catena di nastri viene scaricato al magazzino di stoccaggio sale prodotto (Bertolini P., 2008).

1.3.3 Produzione di vapore e di energia elettrica

Il vapore vivo ad alta pressione necessario al processo viene prodotto con un generatore di vapore Ansaldo, pressurizzato, a tubi d'acqua verticali, a due corpi cilindrici principali, con camera di combustione schermata con tubi membranati. I fumi di combustione vengono smaltiti all'atmosfera tramite un camino metallico alto 35 m e di 2,4 m di diametro (Bertolini P., 2008).

1.3.4 Turbina per produzione energia elettrica

La turbina, alimentata dal vapore vivo ad alta pressione prodotto dalla caldaia, aziona il turboalternatore per la produzione di energia elettrica sia per il fabbisogno dell'impianto, sia per il fabbisogno della miniera mediante il convogliamento dell'energia elettrica lungo le linee Enel.

1.3.5 Impianti e infrastrutture

Lo Stabilimento è composto dai seguenti reparti:

- - *Depurazione della salamoia;*
- - *Cristallizzazione e centrifugazione del sale;*
- - *Stoccaggio e spedizione sale;*
- - *Centrale termoelettrica;*
- - *Stoccaggio salamoia, acqua ed olio combustibile;*
- - *Stazione di riduzione gas metano;*
- - *Officine di manutenzione;*
- - *Magazzino scorte;*
- - *Laboratorio chimico;*
- - *Uffici e Servizi.*



Fig. 8 – Tubone

Lo Stabilimento (Figura 9) è collegato al pontile tramite un tubone in alluminio della lunghezza di circa 360 m e del diametro di circa 3-4 m. Nel tubone (Figura 8) sono posizionati il nastro trasportatore, per il carico delle navi, e l'oleodotto per lo scarico del fuel-oil dalle navi cisterna. Il pontile, che è posizionato alla fine del tubone, è autorizzato per l'ormeggio di navi fino a 25.000 tonnellate di stazza lorda (Bertolini P. (2008).

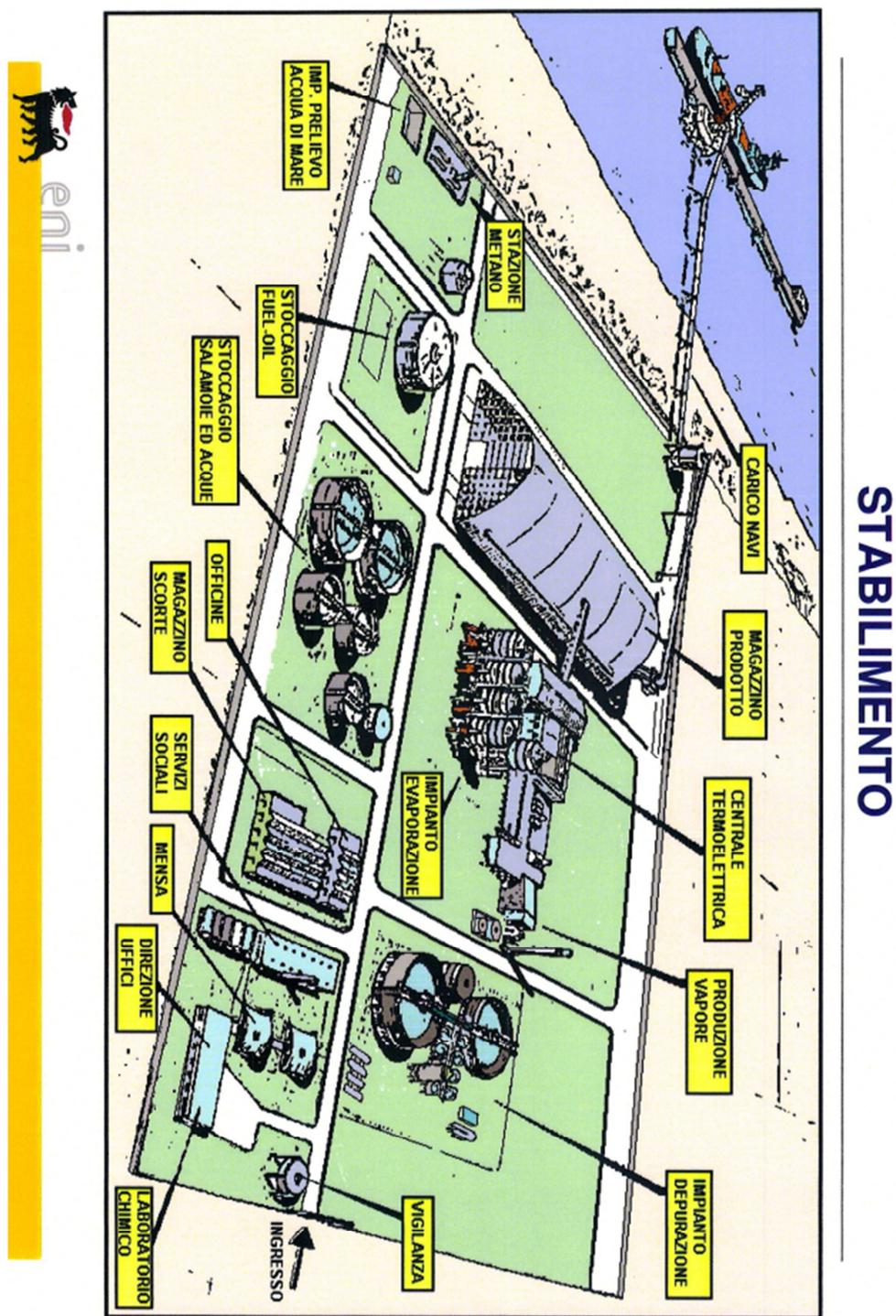


Fig. 9 - Bertolini P. (2008)

Cap. 2

INQUADRAMENTO GEOLOGICO, STRATIGRAFICO ed IDROGEOLOGICO

Premessa

In uno studio di carattere ambientale è importante inquadrare l'area dal punto di vista della geologia, della stratigrafia e dell'idrogeologia, sulla base di indagini specifiche e di studi condotti in passato, per individuare i rapporti esistenti tra le sostanze contaminanti e le varie matrici ambientali.

2.1 Geologia

Le unità affioranti nel Fogli "Crucoli 554 e Cirò 562", della Carta Geologica d'Italia alla scala 1:50.000 dell'ISPRA e del Servizio Geologico d'Italia, appartengono alle successioni sedimentarie del Bacino Crotonese e alle successioni della Falda di Cariati.

La tavoletta "Strongoli" del Foglio "Cirò" comprende anche, nelle porzioni più orientali e meridionali, una successione pleistocenica caratterizzata da argille grigio-azzurre, calcareniti, sabbie e conglomerati pleistocenici.

Nell'insieme, queste successioni costituiscono la fascia pedemontana e costiera ionica che borda le propaggini orientali del Massiccio silano dell'Arco Calabro-Peloritano (OGNIBEN, 1973; AMODIO MORELLI et alii, 1976; CRITELLI, 1999; VAN DIJK et alii, 2000). I terreni dell'Arco Calabro-Peloritano, nelle aree limitrofe ai confini del Foglio "Cirò", sono rappresentate dalla "Unità della Sila" Auct. (MESSINA et alii, 1994), un'unità paleozoica cristallina caratterizzata da rocce metamorfiche variabili in composizione dal basso grado (filladi, porfiroidi, quarziti, calcescisti: "Unità di Bocchigliero" Auct., ACQUAFREDDA et alii, 1994), al medio grado (micascisti: "Unità di Mandatoriccio" Auct., MESSINA et alii, 1994), all'alto grado metamorfico (gneiss e granuliti: "Unità di Polia-Copanella e Monte Gariglione" Auct., (MESSINA et alii, 1994), di età Cambriano-Carbonifero e da rocce intrusive a composizione variabile dal gabbro al granito ("Batolite della Sila": AYUSO et alii, 1994; MESSINA et alii, 1994) del Permiano. Queste unità cristalline costituiscono i resti del complesso crostale dell'orogene ercinico (ATZORI et alii, 1984) esumatosi tra l'Oligocene superiore e il Miocene medio-superiore (COLONNA, 1998) durante le principali fasi accrezionarie legate alla collisione continentale con la placca adriatica (DEWEY et alii, 1989).

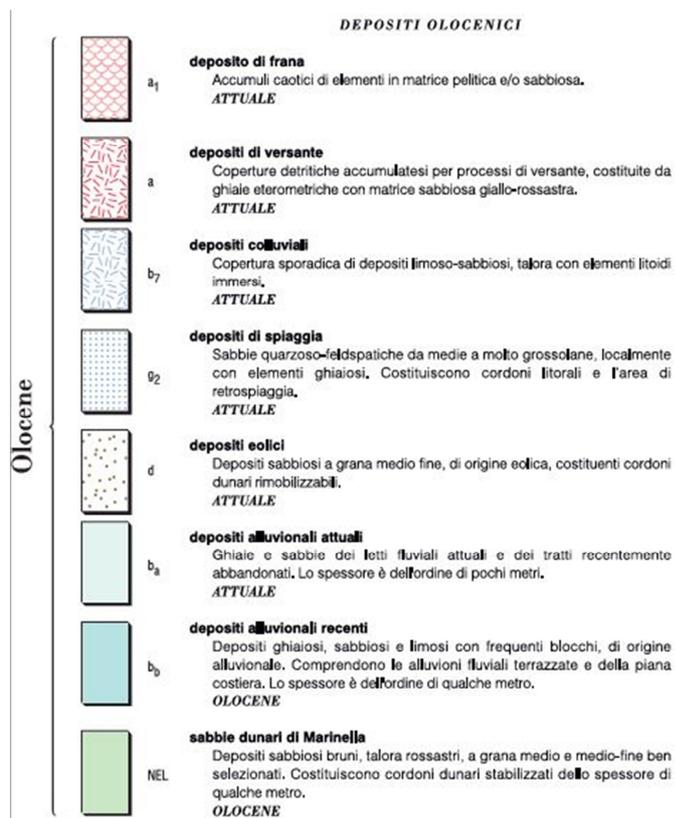
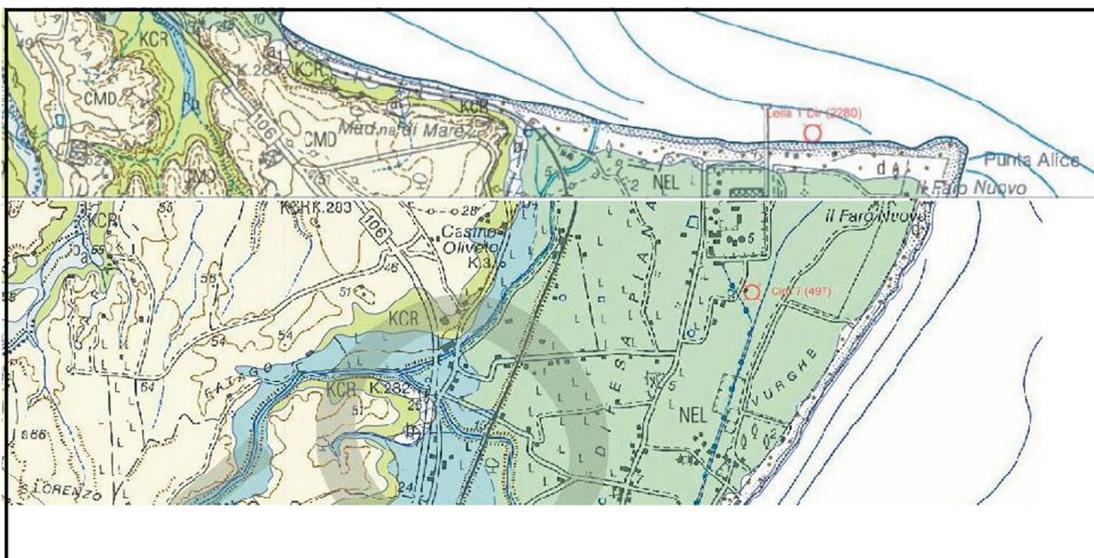


Fig. 1. Carta geologica dell'area studiata tratta dai Fogli Crucoli 554 e Cirò 562

Sul basamento cristallino metamorfico-plutonico poggia una copertura sedimentaria di età mesozoica (Retico-Toarciano) nota come “Gruppo di Longobucco” Auct. (ZUFFA et alii,

1980; SANTANTONIO & TEALE, 1987) costituita da depositi continentali, carbonati e areniti di piattaforma), marne, peliti, carbonati e areniti quarzose di scarpata continentale e torbiditi arenitico-pelitiche, carbonati pelagici, marne rosse a belemniti e ammoniti e olistoliti delle formazioni di Bocchigliero e del Torrente Duno (“Formazione del Fiume Trionto” Auct., SANTANTONIO & TEALE, 1987).

Una successione condensata, per lo più analoga come età al gruppo di Longobucco e correlabile a esso, poggia sul basamento cristallino ed è denominata “Gruppo di Caloveto” Auct. (SANTANTONIO & TEALE, 1987); essa è costituita da carbonati di piattaforma in appoggio sul basamento filladico (quest’ultimo contenente numerosi filoni sedimentari di carbonati micritici) e da carbonati pelagici, marne e radiolariti, di età Sinemuriano-Neocomiano (“Formazione di Sant’Onofrio” Auct., SANTANTONIO & TEALE, 1987). Le successioni dei gruppi di Longobucco e Caloveto sono state interpretate come l’evoluzione di un margine continentale di rifting (ZUFFA et alii, 1980) giurassico legato al rifting tetideo.

Sia direttamente sul basamento cristallino paleozoico, che sui gruppi di Longobucco e Caloveto, poggia in discordanza la “Formazione di Paludi” Auct. (MAGRI et alii, 1965), una successione silicoclastica per lo più torbiditica di oltre 500 m di spessore (ZUFFA & DE ROSA, 1978), datata al Cretacico superiore-Eocene inferiore da LANZAFAME & TORTORICI (1980), all’Eocene inferiore-medio da DUBOIS (1976) e recentemente ridatata all’Oligocene superiore-Miocene inferiore (Aquitano) da BONARDI et alii (2005).

Sull’Unità della Sila (Figura 1), sui gruppi di Longobucco e Caloveto e sulla formazione di Paludi poggiano in discordanza le successioni del Miocene medio-superiore (Serravalliano-Messiniano), Pliocene e Pleistocene dei bacini Rossanese e Crotonese (VAN DIJK, 1990; MORETTI, 1993; CRITELLI, 1999; VAN DIJK et alii, 2000; DOMINICI, 2004; RAO et alii, 2006; BARONE et alii, 2008).

La successione del Bacino Rossanese inizia con una formazione conglomeratica di ambiente continentale, denominata “Formazione dei Conglomerati Irregolari” Auct., di probabile età Serravalliano.

Questa formazione viene descritta per la prima volta da CORTESE (1895) come “Conglomerati Irregolari”, coperta in discordanza dalle “Arenarie a Clypeaster”. FUCINI (1896) attribuisce a questa formazione un’età Miocene inferiore. OGNIBEN (1962) attribuisce alla formazione uno spessore massimo di circa 80 m nei pressi di Rossano.

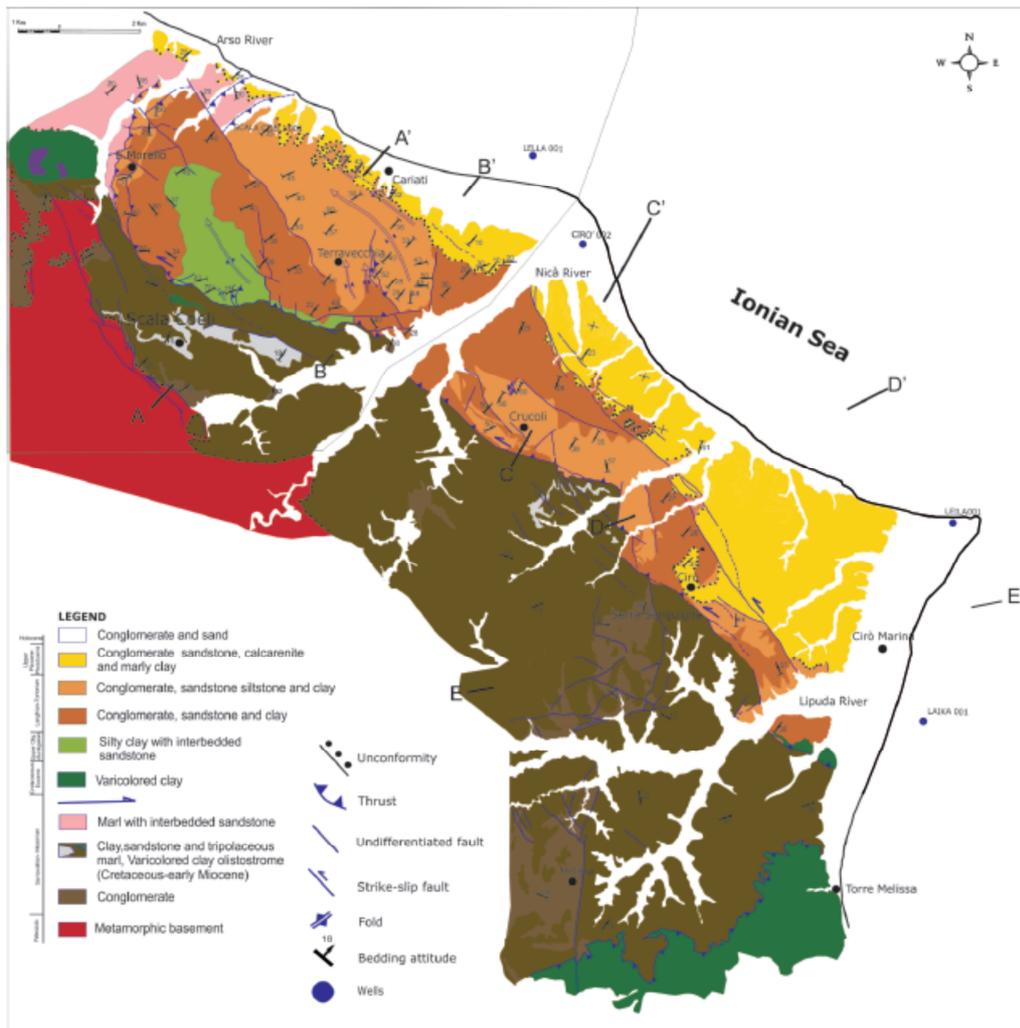


Fig. 2 Carta geologica dell'area di Cariati, ubicata nella porzione settentrionale del Bacino di Cirò. F. MUTO, V. SPINA, V. TRIPODI, S. CRITELLI & C. RODA ,

La formazione poggia sempre sul basamento metamorfico ed intrusivo dell'Unità della Sila ed ha uno spessore variabile da poche decine di metri fino ad un massimo di 100 m. Essa è caratterizzata da grossi corpi lenticolari di breccie massive clasto-sostenute con accenni di stratificazione orizzontale e corpi lenticolari di dimensioni minori con accenni di stratificazione obliqua (DOMINICI, 2004). Alle breccie e conglomerati si alternano corpi arenacei molto grossolani e ghiaiosi a stratificazione obliqua.

Verso l'alto, la formazione si chiude con argille e intervalli da metrici a decametrici sabbiosi. Nell'insieme la formazione dei conglomerati irregolari costituisce il prodotto di una sedimentazione in ambienti continentali alluvionali-torrentizi che passano verso l'alto a piana alluvionale, palustre e infine costiera.

La formazione dei conglomerati irregolari passa verso l'alto alla "Formazione Arenaceo-Conglomeratica" Auct. (OGNIBEN, 1955) del Serravalliano-Tortoniano. Questa formazione è

costituita alla base da un caratteristico conglomerato che evidenzia il contatto con la formazione sottostante o direttamente con il basamento dell'Unità della Sila, del gruppo di Longobucco e della formazione di Paludi.

Essa ha buona continuità laterale e viene cartografata da RODA (1967a) per buona estensione da Rossano a Mandatoriccio. La base stratigrafica della formazione è caratterizzata da breccie e conglomerati, talora caotici o massivi che tendono ad essere più organizzati verso l'alto e interpretati come depositi costieri. Nelle sue porzioni basse si registrano alternanze tra depositi costieri e depositi alluvionali che gradatamente passano a banchi arenacei a laminazione ondulata e presenza di *Clypeaster* sp., *Pecten* sp., ostree e noduli algali che registrano l'instaurarsi di ambienti marini costieri. Le porzioni più alte della formazione sono caratterizzate da intervalli arenaceo-siltosi molto bioturbati e corpi gradati ricchi talora in bioclasti alternati a peliti con una ricca macrofauna a brachiopodi che indica il passaggio ad ambienti di piattaforma (DOMINICI, 2004). La formazione arenaceo-conglomeratica passa alla "Formazione Argilloso-Marnosa" Auct. (OGNIBEN, 1962) del Tortoniano. Questa formazione ha spessori massimi intorno ai 150 m e inizia con strati arenaceo-conglomeratici e pelitico-arenacei che passano ad alternanze ritmiche di marne, peliti e arenarie e, nelle porzioni più elevate, da corpi arenacei e un livello di olistostroma spesso alcune decine di metri costituito da una matrice di argilliti rosse e verdi e includenti clasti e blocchi di carbonati e areniti (DOMINICI, 2004). Questo olistostroma è stato interpretato (CRITELLI, 1999) di provenienza dalle successioni della "Formazione delle Argille Variegate" Auct. del Complesso Sicilide (OGNIBEN, 1969) dell'Appennino meridionale.

Al di sopra della formazione argilloso-marnosa poggia il Tripoli Auct. (OGNIBEN, 1962), che indica il passaggio Tortoniano-Messiniano e che qui è costituito da peliti, marne, diatomiti, livelli di selce e livelli argilloso-marnosi ricchi in ittiofaune.

Lo spessore massimo osservabile è di circa 20 m. Il Tripoli inizia con livelli centimetrici di peliti rossastre e peliti silicee (diatomiti) che si intercalano a marne argillose grigio-azzurre e argille marnose ritmiche, marne laminate e diatomiti, calcilutiti a noduli solfatici che marciano il passaggio alla soprastante formazione.

Sul Tripoli, poggia la Formazione del Calcarea di Base Auct. (OGNIBEN, 1962) del Messiniano inferiore, che presenta uno spessore massimo di circa 35 m. Essa è costituita alla base da strati decimetrici e metrici di calcilutiti massive e intervalli decimetrici marnoso-argillosi policromi, a cui si intercalano corpi lenticolari di breccie carbonatiche che passano a calcilutiti pelmicritiche, marne argillose policrome, breccie e calcareniti, a cui seguono peliti euxiniche alternate a gessolutiti e gessoareniti che aumentano in frequenza e spessore verso

l'alto e infine gessoruditi, gessoareniti e gessosiltiti drappeggiate da carbonati e livelli di breccie a clasti di calcilutiti e gesso (DOMINICI, 2004).

La Formazione del Calcare di Base passa alla “Formazione della Molassa di Castiglione” Auct. (OGNIBEN, 1962). Lo spessore massimo osservato è di circa 100 m e l'età è Messiniano. La base della formazione è caratterizzata da un intervallo di conglomerati che passano ad arenarie a laminazione obliqua e stratificazione incrociata a grande scala e drappeggiati da pelite grigio-verdastra e marne che nell'insieme definiscono un sistema deposizionale costiero, con depositi lagunari, tempestiti e ambienti di foreshore e shoreface (DOMINICI, 2004).

La formazione della molassa di Castiglione è in eteropia laterale con la “Formazione delle Argille Marnose Salifere” Auct. (OGNIBEN, 1962) che è costituita da argille e argille marnose ricche in noduli di solfati e salgemma ed è per lo più attraversata in sottosuolo nello sfruttamento della Miniera di Vallemonte.

La “Formazione dei Gessi” Auct. del Messiniano, poggia al di sopra della formazione della molassa di Castiglione e della formazione delle argille marnose salifere. Secondo OGNIBEN (1962) essa poggia in concordanza stratigrafica sulle sottostanti formazioni, mentre secondo DOMINICI (2004) la formazione dei gessi è in discordanza con un contatto per onlap sulla formazione delle argille salifere, sulla formazione della molassa di Castiglione o direttamente sulla Formazione del Calcare di Base. La formazione dei gessi ha uno spessore massimo di un centinaio di metri ed è costituita da gessi nodulari, areniti gessose, areniti, calcari gessosi, gessi brecciati inglobati entro argille marnose e, lateralmente da corpi caotici con blocchi di varia natura (gessoareniti, gessolutiti, carbonati, areniti) immersi in una matrice pelitica (DOMINICI, 2004; BARONE et alii, 2007).

La formazione dei gessi è troncata in alto da un grosso olistostroma di “Argille Scagliose” con inclusi e olistoliti di calcari pelagici, argilliti e arenarie. La presenza di argille scagliose è stata documentata da numerosi autori (CRITELLI, 1999; DOMINICI, 2004; BARONE et alii, 2008). Flussi gravitativi in massa di argille scagliose nella successione del Bacino Rossanese sono dislocati a diverse altezze della colonna stratigrafica, dentro la formazione argilloso-marnosa del Tortoniano e nella parte alta della formazione dei gessi. Le argille scagliose sono composte da argille marnose policrome, verdi, rosse, grigie, azzurre con olistoliti e clasti di marne, calcari, arenarie. Nella formazione dei gessi alla base delle argille scagliose sono presenti blocchi di gessi nodulari, calcari micritici e gessoareniti.

Sull'olistostroma di argille scagliose poggia la soprastante formazione delle “Sabbie Marnose di Garicchi” Auct. che secondo OGNIBEN (1962), rappresenterebbe il complesso

Messiniano terrigeno del Bacino Rossanese. La formazione ha uno spessore di circa 380 m nella sezione tipo, ed è costituita da marne nerastre e grigiastre talora fortemente organiche alternate a strati arenacei.

La formazione della “Molassa di Palopoli” Auct. (OGNIBEN, 1962) chiude il cosiddetto complesso terrigeno messiniano ed ha uno spessore di circa 250 m. Essa costituisce una successione dominatamente arenacea, caratterizzata nelle porzioni inferiori da strati arenaceo-conglomeratici, che tende a diventare arenaceo-pelitica e argilloso marnosa verso le porzioni più elevate. Il ciclo del Pliocene-Pleistocene è costituito da conglomerati e sabbie basali che passano alle argille marnose grigio-azzurre e che a loro volta passano a sabbie e conglomerati superiori (PANIZZA, 1966; VEZZANI, 1968).

La successione del Bacino Rossanese costituisce, insieme al basamento cristallino dell’Unità della Sila, alla copertura mesozoica dei gruppi di Longobucco e Caloveto e alla formazione di Paludi, il quadro geologico delle aree a nordovest (Fogli 553 “Cariati” e 552 “Corigliano Calabro”) rispetto al Foglio “Cirò”.

A sud (Foglio 571 “Crotona”), sudovest (Foglio 570 “Petilia Policastro”) e ovest (Foglio 561 “San Giovanni in Fiore”) del Foglio “Cirò” e nella metà meridionale del Foglio stesso, un’altra potente successione, quella del Bacino Crotonese caratterizza buona parte del quadro geologico. La successione sedimentaria del Bacino Crotonese ha ricevuto una grossa attenzione scientifica per l’evoluzione stratigrafica e geodinamica e per il grosso potenziale di georisorse sfruttabili, dagli idrocarburi gassosi (Campi Luna ed Hera Lacinia), allo sfruttamento di salgemma (miniera di Belvedere di Spinello), alle miniere di zolfo (Strongoli).

Il Bacino Crotonese nella letteratura è stato studiato in gran dettaglio, sin dalla fine dell’800 con il lavoro di CORTESE (1895) e FUCINI (1896). I lavori successivi degli anni ’50 fino all’inizio degli anni ’70 di OGNIBEN (1973), RODA (1971), hanno dato un fondamentale contributo alle conoscenze geologiche e stratigrafiche del Bacino Crotonese.

Successivamente, VAN DIJK (1990), MORETTI (1993), CRITELLI (1999), MASSARI et alii (1999, 2002), hanno ulteriormente dettagliato la stratigrafia della successione stratigrafica del Bacino Crotonese, inquadrandola e interpretandola nei modelli paleogeografici, ciclostratigrafici, sequenziali e cinematici dell’intero margine peri-ionico degli orogeni del Mediterraneo centrale.

Il Bacino Crotonese consiste in un depocentro riempito da sedimenti che variano dal continentale al marino profondo, di età compresa tra il Serravalliano ed il Pleistocene, ed organizzati in cicli tettono-sedimentari maggiori e minori (RODA, 1964a; VAN DIJK, 1990, 1991). Il Bacino è delimitato a nordest ed a sudovest da due zone di taglio sinistre orientate

NO-SE (Rossano-San Nicola a nord, e Petilia-Sosti a sud, ed il suo sviluppo è stato messo in relazione alla migrazione verso sudest dell'Arco Calabro, con la conseguente subduzione della crosta ionica e l'apertura del Bacino Tirrenico, a partire dal Serravalliano/Tortoniano (MALINVERNO & RYAN, 1986; MEULENKAMP et alii, 1986). Oggi il Bacino Crotonese è interpretato come parte di un più ampio Bacino di avansarco (Ionian forearc basin), posto internamente rispetto al prisma d'accrezione dell'Arco Calabro (BONARDI et alii, 2001; ZECCHIN et alii, 2004a).

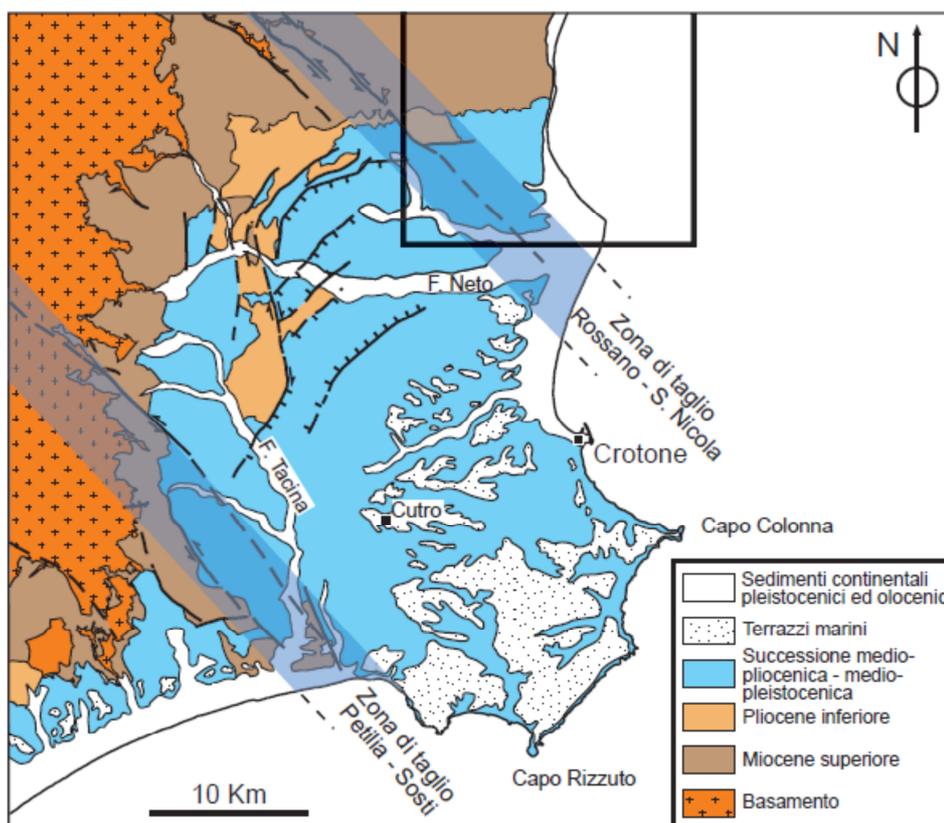


Fig. 3 - Carta geologica semplificata del Bacino di Crotona in cui sono messe in evidenza le zone di taglio NO-SE che interessano il bacino (modificato da VAN DIJK & OKKES, 1991; VAN DIJK et alii, 1998; ZECCHIN et alii, 2003b).

Il basamento del Bacino Crotonese, su cui poggia la trasgressione basale caratterizzata dalla deposizione di conglomerati e arenarie della “Formazione Arenaceo-Conglomeratica di San Nicola dell’Alto” Auct. (OGNIBEN, 1955), è caratterizzato da diversi termini litologici del basamento cristallino dell’Unità della Sila, essenzialmente rocce granodioritiche e gneissiche nei pressi di Cerenzia-Caccuri, rocce filladiche della sub-Unità di Bocchigliero dell’unità della Sila, nei pressi di San Nicola dell’Alto. In affioramento si osserva solo l’appoggio sul basamento cristallino. Rimane al momento dubbio l’appoggio della base della formazione arenaceo-conglomeratica di San Nicola dell’Alto su di un conglomerato nei pressi

di Umbriatico che VAN DIJK (1990) assegna alla “Formazione di Stilo-Capo d’Orlando”, una formazione che affiora diffusamente nell’area peri-ionica della Locride in Calabria meridionale. I dati stratigrafici dei pozzi Luna ed Hera Lacinia e le interpretazioni geologiche dei profili sismici calibrati con i dati di pozzo nell’offshore crotonese (ROVERI et alii, 1992; VAN DIJK et alii, 2000) testimoniano che la stratigrafia a generale della base del Bacino Crotonese, è in appoggio su di un basamento essenzialmente sedimentario costituito da un flysch pelitico-marnoso-arenaceo, denominato “Formazione di Albidona”, alla quale gli Autori assegnano un’età Eocene medio-superiore, a cui si sovrappone stratigraficamente una successione per lo più torbidity conglomeratico-arenacea e arenaceo-pelitica, denominata “Formazione Clastica di Sersale”, correlabile alla formazione di Stilo Capo d’Orlando, alla quale gli Autori assegnano un’età Oligocene-Langhiano(?). Su questa successione poggerebbero in discordanza i conglomerati di San Nicola dell’Alto.

Dati di riferimento e di inquadramento sulle formazioni di basamento rappresentate nei pozzi AGIP indicano che la formazione di Albidona affiora diffusamente in Calabria settentrionale e al confine con la Basilicata ed ha ricevuto diverse interpretazioni sia tettono-stratigrafiche che bio-crono-stratigrafiche. I primi lavori stratigrafici di dettaglio furono quelli di SELLI (1957, 1962) che ne istituì il termine formazionale assegnandogli un’età Miocene inferiore.

In affioramento, non si hanno elementi del contatto stratigrafico tra i conglomerati di San Nicola dell’Alto con un basamento sedimentario eocenico-miocenico inferiore, poggiando questa formazione solo su un basamento cristallino. Nell’area di San Nicola dell’Alto, su filladi del basamento cristallino poggiano breccie con clasti centimetrici a matrice arenacea che passano a strati arenacei talora carboniosi.

Al di sopra della formazione dei conglomerati di San Nicola dell’Alto, poggia una successione francamente marina pelitico-marnosa e pelitico-arenacea denominata “Formazione delle Argille Marnose del Ponda” Auct. (OGNIBEN, 1955; RODA, 1964a).

Sulla formazione delle argille marnose del Ponda o sull’olistostroma di Argille Variegate, poggia il Tripoli (OGNIBEN, 1955), che presenta le stesse caratteristiche già descritte per la stratigrafia del Bacino Rossanese, caratterizzato da diatomiti biancastre più o meno marnose in sottili lamine, con uno spessore massimo di circa 60 m. La formazione evaporitica inferiore Auct. (RODA, 1964a) o “Formazione dei Gessi” (OGNIBEN, 1955), di età messiniana, è rappresentata da breccie carbonatiche che gradano a gessoruditi, gessoareniti e arenarie con abbondanti clasti di gesso (BARONE et alii, 2007), con uno spessore massimo di circa 100 m. Viene incluso in questa formazione il salgemma (LUGLI et alii, 2007; BARONE et alii,

2008) che nel Bacino Crotonese è attraversato dai pozzi di estrazione e sfruttamento del salgemma nel campo di Timpa del Salto a Belvedere di Spinello della SYNDIAL, e affiora attraverso risalite diapiriche nei pressi della frazione di Zinga del Comune di Casabona e nelle zone di Russomanno (Comune di Verzino) e in destra orografica del torrente Lepre in località Coste del Sale. Il salgemma viene però incluso da OGNIBEN (1955) e RODA (1964a) nella soprastante “Formazione Detritico-Salina” Auct. di RODA (1964a) e nella “Formazione del Vitravo” di OGNIBEN (1955).

Al tetto, la formazione evaporitica inferiore è troncata da un olistostroma di argille scagliose a clasti calcarei, di argilliti silicizzate e arenarie, il cui spessore massimo è di circa 70 m. Al di sopra dell’olistostroma poggia la formazione detritico-salina Auct. (RODA, 1964a), di età messiniana, costituita da una alternanza di strati di gessoareniti, gessoruditi e gessolutiti, talora con strati di breccie di gesso e calcari evaporitici.

Lo spessore massimo in affioramento è di circa 150 m. Questa formazione in discordanza passa verso l’alto alla “Formazione Evaporitica Superiore” Auct. (RODA, 1964a), di età messiniana, che è costituita da arenarie e peliti alla base, gessoareniti e subordinate gessoruditi e gessolutiti nella porzione intermedia, che passano verso l’alto a peliti e arenarie grossolane. Questa successione costituisce sistemi deposizionali torbidity nella parte inferiore e intermedia che passano a sistemi deposizionali fluviali e deltizi in facies lago-mare nella porzione alta della successione. Lo spessore massimo in affioramento è di circa 180 m. Al di sopra della formazione evaporitica superiore, poggia in contatto erosivo la formazione dei “Conglomerati delle Carvane” Auct. (RODA, 1964a), di età messiniana, costituita da grossi strati conglomeratici a matrice sabbiosa grossolana.

Al di sopra ed in eteropia di facies si ha la “Formazione delle Argille Marnose di Cutro” Auct. (RODA, 1964a), di età Pleistocene inferiore, costituita da un’alternanza di argille marnose, marne argillose con livelli di sapropel e rari livelli sabbiosi. Lo spessore documentato per questa formazione è di circa 1200 m in sottosuolo.

La storia deposizionale del Bacino Crotonese è stata prevalentemente accompagnata da un locale regime distensivo, collegato all’estensione che caratterizza l’area di avanarco, come testimoniato dallo sviluppo di bacini controllati dall’attività di faglie normali sinsedimentarie durante il Plio-Pleistocene (MORETTI, 1993; MASSARI et alii, 2002;). Nel Crotonese, il sollevamento è testimoniato da alcuni ordini di terrazzi marini, già segnalati da GIGNOUX (1913), e poi da RUGGIERI (1941, 1948). Nel tratto meridionale del Foglio “Cirò” affiorano terreni appartenenti alle tre unità tettono-stratigrafiche documentate nel Bacino Crotonese da

RODA (1964a), e da unità terrazzate medio e tardo-pleistoceniche. In particolare, è stata ricostruita la seguente successione (dal basso):

- formazione del Torrente Calamo (Miocene medio)
- formazione di Umbriatico (Serravalliano)
- argilla marnosa del Ponda (Serravalliano-Tortoniano)
- Tripoli (Messiniano)
- Gruppo Gessoso-Solfifera, costituito da formazione delle Vigne, argille e gessi del Vallone Cufalo e conglomerato di Timpa delle Carvane (Messiniano)
- argilla di Timpa dei Cavalieri (Zancleano)
- arenaria della Comune (Zancleano - Piacenziano?)
- arenaria di Scandale (Piacenziano)
- argilla marnosa di Cutro (Piacenziano – Pleistocene inferiore)
- formazione di Serra Mulara (Pleistocene medio)
- sintema del Lago di Sant'Anna (Pleistocene medio)
- sintema di Fasana (Pleistocene superiore)
- sintema di Madonna del Mare (Pleistocene superiore)

Le successioni sedimentarie dei bacini Rossanese e Crotonese costituiscono i riempimenti di bacini sedimentari neogenico-quadernari autoctoni sul margine esterno del Massiccio della Sila dell'Arco Calabro settentrionale. Nell'area compresa nei Fogli 553 "Cariati", 554 "Crucoli" e nella parte settentrionale del Foglio 562 "Cirò", sulle successioni dei bacini Rossanese (a nord) e Crotonese (a sud) poggia una successione sedimentaria alloctona denominata Falda di Cariati (RODA, 1967a; OGNIBEN, 1973). La Falda di Cariati poggia, con contatto tettonico da sovrascorrimento, sull'argilla marnosa del Ponda nell'area del Foglio "Crucoli" e nel Foglio 562 "Cirò", mentre nel Foglio 553 "Cariati" poggia per sovrascorrimento sulla formazione argilloso-arenacea del Bacino Rossanese.

Nella parte settentrionale del Foglio "Cirò", l'elemento tettonico principale è costituito dal contatto delle formazioni del Serravalliano-Tortoniano dei Bacini Crotonese e Rossanese e dalle unità del Burdigaliano-Serravalliano ascritte alla Falda di Cariati (RODA, 1967; VAN DIJK et alii, 2000).

L'accostamento di successioni bacinali autoctone (Rossanese e Crotonese) e alloctone (Falda di Cariati) farebbe ipotizzare l'individuazione, durante il Serravalliano-Tortoniano, di bacini sedimentari sviluppatasi in diversi contesti: un bacino più interno impostatosi sulle unità dell'Arco Calabro il cui margine occidentale è ben affiorante, ed un bacino più esterno impostatosi sulle unità Sicilidi e sulla formazione di Albidona. A partire dal Tortoniano, parte del bacino più esterno viene coinvolto e deformato da thrust retrovergenti e lembi dello stesso si accavallano sulle unità del Tortoniano superiore del bacino più interno. Pertanto la Falda di Cariati avrebbe così il significato di un retroscorrimento, di età tortoniana, legato alle fasi accrezionarie del Miocene medio-superiore che ripartiscono il sistema di bacino di foreland

dell'intersezione Appennino meridionale-Arco Calabro settentrionale (CRITELLI, 1999). Per la sua successione sedimentaria, la Falda di Cariati avrebbe molte analogie tettonostratigrafiche con le successioni sedimentarie dell'area dell'Alto Ionio calabro-lucano, che identificano l'area della dorsale di Montegiordano-Nocara-Rocca Imperiale (ZUPPETTA et alii, 1984; CRITELLI, 1999) in cui sulle successioni della formazione di Albidona e della parte alta delle Unità Sicilidi, costituite dal Gruppo delle Argille Variegate e dalle arenarie di Colle Cappella, si appoggiano successioni conglomeratico-arenacee torbiditiche del Serravalliano-Tortoniano della formazione di Oriolo Auct. (VEZZANI, 1967) e della formazione dei conglomerati di Nocara (ZUPPETTA et alii, 1984; CRITELLI et alii, 1995). In queste aree, la Catena Appenninica presenta una forte delaminazione in scaglie tettoniche che coinvolgono le unità Sicilidi con le principali falde di Metaponto e Rocca Imperiale e sono documentati importanti retroscorrimenti (backthrust) di unità sicilidi (MOSTARDINI & MERLINI, 1986; CARBONE & LENTINI, 1990). Nell'insieme, la messa in posto delle diverse unità tettoniche appenniniche crea una struttura thin-skinned costruita tra il Burdigaliano-Langhiano e il Pleistocene inferiore che costituisce la struttura dell'Avanfossa Bradanica-Golfo di Taranto del sistema di bacino di foreland attuale dell'Italia meridionale (PATACCA & SCANDONE, 1987, 2001; CRITELLI, 1999).

2.2 Stratigrafia

In questo paragrafo saranno descritte le successioni stratigrafiche che compongono le diverse Unità rappresentate sulla carta geologica. Esse riguardano le Unità litostratigrafiche della Falda di Cariati, le Unità litostratigrafiche del Bacino Crotonese, le successioni sedimentarie plioceniche, pleistoceniche e i depositi dell'Olocene-Attuale.

2.2.1 Unità della falda di Cariati

La successione stratigrafica riferibile alla Falda di Cariati, nel Foglio 562 "Cirò", è stata descritta e documentata da osservazioni di terreno e dati di pozzo (RODA, 1967a; OGNIBEN, 1973; VAN DIJK *et alii*, 2000). In particolare, la stratigrafia dei pozzi AGIP *Leila Idir* e *Laika* documenta uno spessore verticale consistente dei terreni ascrivibili alla Falda di Cariati.

In generale, la stratigrafia riportata nei due pozzi descrive una successione argilloso-marnoso-arenacea con intervalli conglomeratici di età Miocene medio ed ascritta al complesso conglomeratico-arenaceo della Falda di Cariati, per uno spessore di circa 1.200 m, poggiante su una successione costituita dal Gruppo delle Argille Variegate, per uno spessore di circa 600 m (Pozzo *Leila Idir*, perfora 1.800 m circa di terreni della falda).

Più a sud (Pozzo *Laika*, perfora 2.000 m circa di terreni della falda) si ha una successione argilloso-arenacea di età eocenica ascritta al flysch di Albidona (1.000 m di spessore), direttamente poggiante su un substrato costituito da una successione calcareo-argillosa (500 m di spessore) ed argillosa (500 m di spessore) comprendente il Gruppo delle Argille Variegate. I pozzi evidenziano stratigrafie e spessori di una successione correlabile, in superficie, con le Argille Variegate affioranti nei dintorni di Melissa, le argille e arenarie di Monte Caciocavallo e le arenarie e conglomerati di Crucoli. Inoltre, la distribuzione dei pozzi *off-shore* e le relative stratigrafi e denotano un confinamento delle unità descritte nei settori occidentali (allineamento Foce Lipuda-Cirò-Crucoli) e il loro ispessimento nei settori ionici nord-orientali.

2.2.2 Unità del Bacino Crotonese

La successione del Bacino Crotonese è rappresentata nel Foglio 562 “Cirò” da quasi tutte le unità litostratigrafiche che costituiscono la successione conosciuta in letteratura.

2.2.3 Depositi terrazzati Pleistocenici

Sono stati riconosciuti due ordini di depositi terrazzati nella parte meridionale del Foglio, più antichi delle alluvioni recenti, ed uno nella parte settentrionale. Questi depositi sono stati denominati sintema del Lago di Sant’Anna, di Madonna del Mare e di Fasana. La base dei depositi terrazzati è erosiva sul substrato, comunemente rappresentato dall’argilla marnosa di Cutro ed in un caso dalla formazione di Serra Mulara. Il tetto di questi depositi coincide con l’attuale superficie di esposizione subaerea.

2.2.4 Depositi Olocenici

- *Sabbie dunari di Marinella (NEL)*

Si tratta di sabbie ben selezionate a granulometria media e medio-fine, che costituiscono i cordoni dunari fissati da vegetazione e stabilizzati e di depositi siltosi e limosi grigio bruni accumulatisi nelle depressioni di retroduna. Esse affiorano nell’area costiera a sud-est di Torretta di Crucoli fino a Punta Alice, dove formano superfici collinari costiere. Esse ricoprono più unità pleistoceniche. L’età è Olocene.

- *Depositi alluvionali recenti (bb)*

Si rinvencono nei fondovalle dei principali corsi fluvio-torrentizi in superfici terrazzate e sono costituiti da sedimenti ghiaioso-sabbiosi dominanti e da sedimenti siltitico-pelitici di paleoaree di esondazione, talora pedogenizzati.

- *Depositi alluvionali attuali (ba)*

Questi litotipi, che si rinvencono nei fondovalle e lungo tutta la fascia litoranea, costituiscono i sedimenti ghiaioso-sabbiosi dei canali fluviali e torrentizi attuali, delle barre fluviali e degli argini di canale. Inoltre costituiscono i sedimenti ghiaioso-sabbiosi delle foci fluviali e del tratto litoraneo attuale.

- *Depositi eolici (d)*

Si tratta di sedimenti sabbiosi a granulometria da media a fine ben selezionati e di colore grigio, con strutture sedimentarie a *set* di lamine inclinate che costituiscono cordoni dunari, talora fissati dalla vegetazione.

- *Depositi di spiaggia (g2)*

Costituiscono i sedimenti ghiaioso-sabbiosi del tratto litoraneo attuale. Sono costituiti prevalentemente da sabbie e ghiaie nel tratto a nord di Torre Melissa mentre sono più sabbiosi lungo il tratto meridionale del Foglio. Alcune aree sono caratterizzate da una fascia costiera ampia qualche decina di metri, in altre aree, come poco a sud di Torre Melissa, i depositi sono assenti o si estendono per pochi metri.

La conoscenza dettagliata della geologia della zona potrebbe essere utile nell'identificazione delle sostanze rilevate dalle analisi chimiche, qualora la presenza o il livello di qualche sostanza non dovesse essere ascrivibile ad attività antropiche.

2.3 Caratteristiche idrogeologiche dell'area

Le caratteristiche idrogeologiche dell'area in cui è ubicato lo stabilimento sono state stimate sulla base delle litologie affioranti e delle morfologie tipiche di piana litorale. Le sabbie di Marinella sono caratterizzate dalla prevalenza di sabbie, a tratti con ghiaia o debolmente limosa (Vedi Allegati, *Schede stratigrafiche pozzi e carotaggi Syndial*), aventi una elevata conducibilità idraulica stimata da dati di letteratura nell'ordine di $10^{-4}/10^{-5}$ m/s (Reynolds W.D., 1993c; Topp G.C., *et al.*, 1997). La soggiacenza della falda, indicata nelle

stratigrafie dei 21 piezometri presenti in sito e rilevata durante le attività di perforazione, è compresa tra 3,5 e 5 m dal p.c..

2.4 Regime Pluviometrico

Per caratterizzare il regime pluviometrico della zona considerata si riportano in Figura 4 le precipitazioni cumulate su base annua, registrate dalla centralina di Crotona nel periodo considerato.

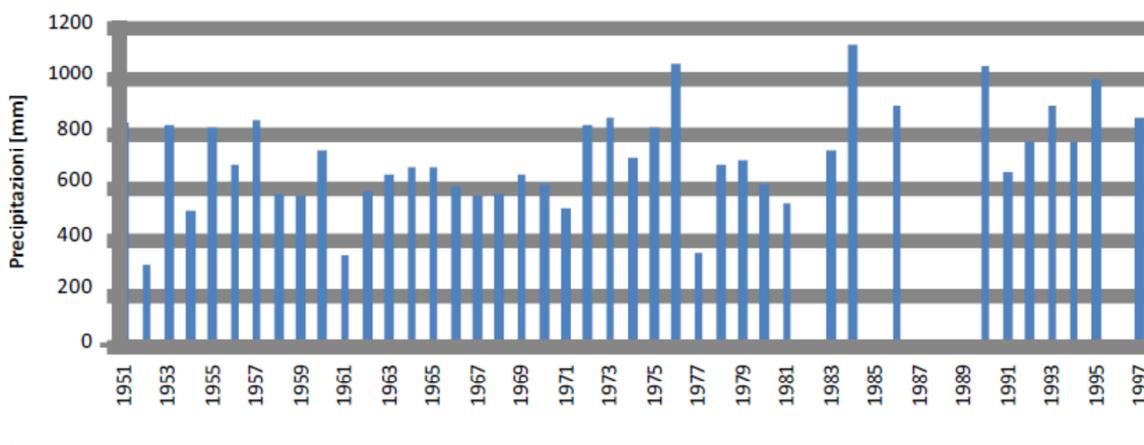


Fig. 4 - Piogge Cumulate Registrate alla Stazione di Crotona (1951 - 1997)

Dal grafico riportato si evidenzia un regime pluviometrico caratterizzato da forti escursioni annuali con un valore minimo di 284 mm registrato nel 1952 e uno massimo di 1.119 mm registrato nel 1984. Nella maggior parte degli anni considerati tuttavia si riscontrano precipitazioni cumulate comprese fra i 500 e i 600 mm.

2.5 Regime Igrometrico

La Figura 5 - Riporta l'umidità relativa media annuale registrata dalla centralina di Crotona nel periodo considerato.

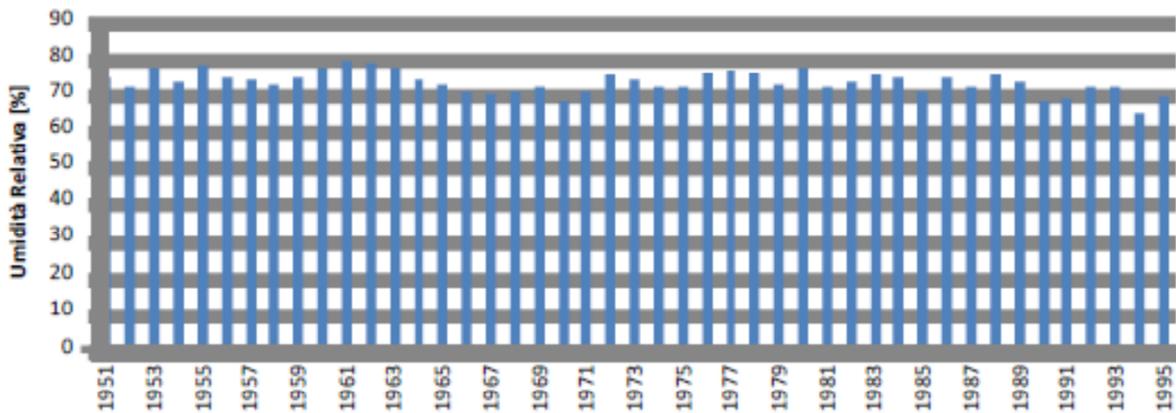


Fig. 5 - *Umidità Relativa Media Annuale Registrata dalla Stazione di Crotona (1951 - 1995)*

Dal grafico precedente risulta una sostanziale costanza nel dato medio annuale di umidità relativa con valori registrati che si attestano intorno ai 70 punti percentuali.

2.6 Regime Anemologico

Nella Figura. 6, in riferimento al documento “Caratteristiche Diffusive dell’atmosfera” dell’Aeronautica Militare-ENEL, si riporta la rosa dei venti calcolata sulla base delle rilevazioni effettuate alle stazioni di Crotona dal 1951 al 1991.

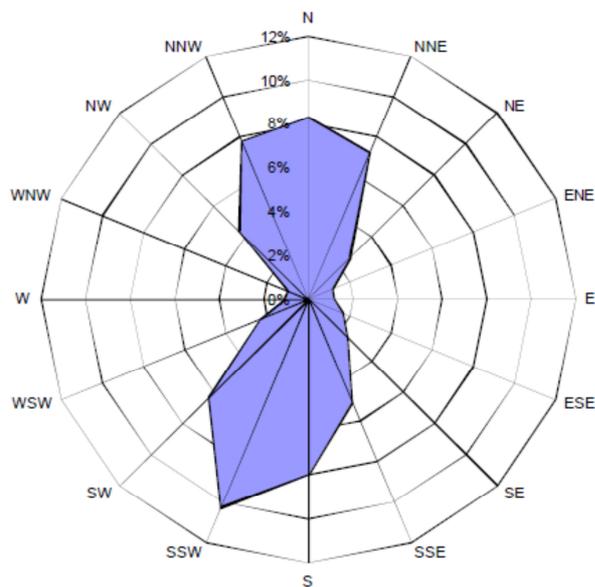


Fig. 6 - *Rosa de Venti Stazione di Crotona (1951 - 1991)*

I dati riportano una percentuale di accadimento dei fenomeni di calma di vento pari a circa il 29% e mostrano un regime anemologico caratterizzato da venti prevalentemente provenienti da nord (NNW-NNE) e sud SSW.

Si precisa che i dati qui riportati fanno riferimento alla centralina di Crotone la quale è distante circa 30 chilometri in direzione sud rispetto all'Impianto di Cirò Marina e risente inevitabilmente di effetti locali che caratterizzano la circolazione delle masse d'aria su microscala.

2.7 Ambiente Idrico

Il presente Paragrafo analizza lo stato attuale delle acque superficiali nei pressi del sito dello Stabilimento Syndial di Cirò Marina.

Le fonti di riferimento per i dati sono di seguito riportate:

- tavole e relazioni del Piano Stralcio per l'Assetto Idrogeologico (PAI) della Regione Calabria;

Dal punto di vista idrografico la Calabria non annovera grandi fiumi, dato il carattere accidentato e l'esiguità del territorio, stretto tra il mar Tirreno ed il mar Ionio, mentre possiede, quanto a densità di rete, il più cospicuo patrimonio idrografico dell'Italia meridionale.

La regione è infatti ricca di una vera e propria moltitudine di bacini idrografici di piccole e medie dimensioni (circa ottanta); tali bacini sono caratterizzati da:

- forte acclività, determinata dai notevoli dislivelli che i corsi d'acqua devono superare in poco spazio;
- brevità del corso, da ricondursi alla scarsità di terreni in piano ed alla complessiva vicinanza dei rilievi alla costa;
- forte squilibrio di portata tra la stagione invernale e quella estiva, dovuta al depauperamento del manto boschivo sulle pendici dei monti;
- perdita assai pronunciata delle acque, da ricondursi, oltre che al fenomeno della deforestazione, anche alla natura essenzialmente cristallina di gran parte dei bacini, la cui scarsa permeabilità è causa del deflusso a mare delle masse idriche, senza apprezzabili manifestazioni di assorbimento da parte del terreno.

Stabilimento

L'area di Cirò Marina, sul cui territorio sorge lo Stabilimento Syndial, non è attraversata da corsi d'acqua superficiali perenni, ma è racchiusa da due importanti fiumi: il Crati, a nord, ed il Neto, a sud (*Fig. 7*).

Il Crati è il Fiume principale della Calabria ed il più importante per ricchezza d'acque, lunghezza (91 km) e superficie del bacino idrografico (2.440 km²).

Il Crati ha origine attorno ai 1.650 m di altezza, dalle pendici occidentali della Sila, nel comune di Aprigliano, e scende ripido con direzione nord, bagnando la città di Cosenza, dove raddoppia di dimensioni grazie alla confluenza da sinistra del Busento.

Da qui attraversa la stretta pianura cui dà il nome, dove si arricchisce dell'apporto di svariati affluenti: da destra i fiumi Arente, Mucone e Duglia, da sinistra i torrenti Finita, Turbolo e Cucchiato. Entra poi nel tratto incassato di Tarsia, dove una diga forma il lago artificiale omonimo, addentrandosi per alcuni chilometri a valle dello sbarramento nella Piana di Sibari. Qui riceve l'ultimo affluente, il Fiume Coscile o Sibari, suo principale tributario di sinistra, avviandosi poi a sfociare nel golfo di Taranto presso la marina di Corigliano Calabro. Il Crati, pur a fronte di una discreta portata media annua, pari a 26 m³/sec, è un Fiume dal regime spiccatamente torrentizio: alterna infatti forti e spesso disastrose piene invernali a marcatissime magre estive.

Il Neto è il secondo Fiume più importante della Calabria, nasce sulla Sila, dal monte Botte San Donato, in provincia di Cosenza, ad una quota di 1.928 m, è lungo circa 80 km ed ha un bacino idrografico di circa 1.070 km². Lungo il suo corso riceve svariati affluenti, che ne incrementano progressivamente la portata: da destra i fiumi Arvo e Ampollino, da sinistra il Fiume Lese, e nei pressi della foce la fiumara Vitravo.

Presso Cotronei il Fiume entra in provincia di Crotona e, superato il centro di Rocca di Neto, rallenta la sua corsa, scorrendo con andamento meandriforme, per poi sfociare nel mar Ionio all'altezza del centro di Fasana.

Il Neto ha regime tipicamente torrentizio con piene notevoli nella stagione invernale (anche di 2.800 m³/sec) e magre pronunciate in estate. Le sue acque sono sfruttate intensivamente sia per usi idroelettrici (quali i grandi invasi artificiali dei laghi Ampollino e Arvo) che per gli usi irrigui, produttivi e idropotabili (approvvigionamento di vari comuni, tra cui Crotona).

Altri corsi d'acqua minori, più prossimi al sito, sono il Fiume Nicà ed il Torrente Lipuda. Il Fiume Nicà è lungo 40 km, ha una pendenza media del 2% e forma un bacino di 175,8 km².

Il Torrente Lipuda si origina tra il Monte Mazzagullo (696 m s.l.m.) e il Cozzo Perticara (709 m s.l.m.), costeggia il comune di Umbriatico e sfocia a 2 km a sud di Cirò Marina, nel mar Ionio; è lungo 26 km ed il suo bacino idrografico ha una superficie di 157 km².

La successiva Figura mostra l'ubicazione del sito ed i principali corsi d'acqua ad esso più vicini.



Fig. 7 - Principali Corsi d'Acqua circostanti l'Area Syndial di Cirò Marina

Cap. 3

FASE DI CAMPIONATURA

SUOLO - ACQUA – ARIA

3.1 Campionatura acque effettuata dalla Syndial

A marzo 2017, la Syndial S.p.A. ha incaricato Arcadis Italia S.r.l., capogruppo del RTI Arcadis Italia, Montana, NCE e Geostream, di redigere il piano di caratterizzazione relativo allo stabilimento dismesso di Cirò Marina. Durante una campagna preliminare di prelievo e analisi, finalizzata a un primo screening conoscitivo dello stato qualitativo della falda, la Syndial ha eseguito una serie di analisi su alcuni campioni di acqua prelevati dai 21 piezometri dei pozzi posizionati all'interno dell'area dello stabilimento e nell'area di parcheggio antistante l'ingresso *Tabella 1*. L'ubicazione dettagliata dei punti di campionamento è riportata in *Figura 1*.

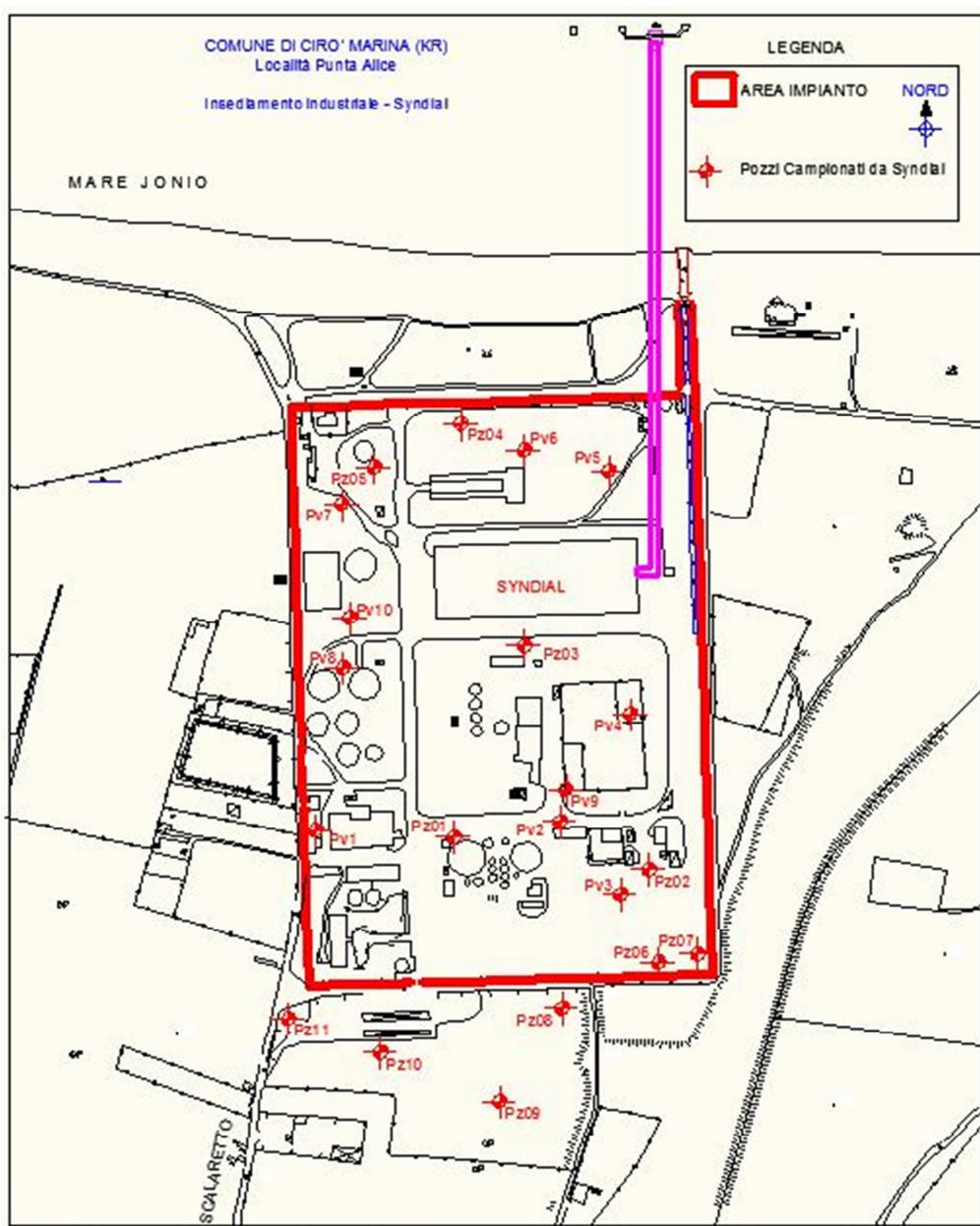


Fig. 1 Planimetria con l'ubicazione punti di campionamento delle acque impianto Syndial

A seguito di questa campagna di prelievo ed analisi delle acque di falda effettuata da Syndial, per conoscere lo stato qualitativo delle acque sotterranee, sono stati riscontrati sporadici superamenti dei limiti delle *Concentrazioni Soglia di Contaminazione (CSC)*.

Pozzi Syndial	Ubicazione dei punti di campionatura effettuata dalla Syndial, riferite alle varie componenti dell’Impianto
Pv1	Locale magazzino scorte
Pv2	Zona stoccaggio fanghi
Pv3	Zona stoccaggio fanghi
Pv4	Centrale Elettrica - Stoccaggio olio combustibile, gasolio, acido cloridrico
Pv5	Piazzale nord-est - vicino canale di scolo
Pv6	Piazzale nord-est - vicino canale di scolo
Pv7	Stoccaggio soluzioni finali e lavaggi chimici
Pv8	Stoccaggio salamoia grezza e depurata
Pv9	Centrale Elettrica - Stoccaggio olio combustibile, gasolio, acido cloridrico
Pv10	Stoccaggio olio combustibile
Pz01	Stoccaggio fanghi - solfati
Pz02	Stoccaggio fanghi
Pz03	Filtrato
Pz04	Piazzale nord
Pz05	Stoccaggio soluzioni finali e lavaggi chimici
Pz06	Piazzale vertice recinzione sud-est
Pz07	Piazzale vertice recinzione sud-est
Pz08	Zona parcheggio esterno Impianto
Pz09	Zona parcheggio esterno Impianto
Pz10	Zona parcheggio esterno Impianto
Pz11	Zona parcheggio esterno Impianto

Tab. 1. Ubicazione dei punti di campionatura effettuata dalla Syndial, riferite alle varie componenti dell’Impianto (Tratti da Bertolini P., 2008)

I valori limite di tutte le sostanze analizzate dalla Arcadis Italia S.r.l. per conto di Syndial-Eni, secondo l’All.5 Titolo V del D.Lgs.152/06, sono riportati nelle Tabelle 2a e 2b.

I campioni sono stati analizzati utilizzando la metodologia APAT CNR IRSA 1030 Man 29 2003.

Per ogni campione è stato determinato il contenuto di:

Name composto ricercato	Unità di misura	D.Lgs 152/06 e smi tabella 2, allegato 5 al Titolo V della parte quarta per le acque sotterranee
cianuri liberi	µg/l	50
fluoruri	µg/l	1500
solforati	mg/l	250
nitriti	µg/l	500
alluminio	µg/l	200
antimonio	µg/l	5
argento	µg/l	10
arsenico	µg/l	10
berillio	µg/l	4
cadmio	µg/l	5
cobalto	µg/l	50
cromo totale	µg/l	50
cromo VI	µg/l	5
ferro	µg/l	200
mercurio	µg/l	1
nichel	µg/l	20
piombo	µg/l	10
rame	µg/l	1000
selenio	µg/l	10
manganese	µg/l	50
tallio	µg/l	2
zinco	µg/l	3000
boro	µg/l	1000
benzene	µg/l	1
etilbenzene	µg/l	50
stirene	µg/l	25
toluene	µg/l	15
o-xilene	µg/l	
m,p-xilene	µg/l	10
benzo(a)antracene	µg/l	0,1
benzo(a)pirene	µg/l	0,01
benzo(b)fluorantene	µg/l	0,1
benzo(k)fluorantene	µg/l	0,05
benzo(g,h,i)perilene	µg/l	0,01
indeno[1,2,3-c,d]pirene	µg/l	0,1
pirene	µg/l	50
sommatoria policiclici aromatici	µg/l	0,1
crisene	µg/l	5
dibenzo(a,h)antracene	µg/l	0,01
clorometano	µg/l	1,5
triclorometano	µg/l	0,15
cloruro di vinile	µg/l	0,5
1,2-dicloroetano	µg/l	3
1,1-dicloroetilene	µg/l	0,05
tricloroetilene	µg/l	1,5
tetracloroetilene	µg/l	1,1
1,3-esaclorobutadiene	µg/l	0,15
sommatoria organoalogenati	µg/l	10
1,1-dicloroetano	µg/l	810
1,2-dicloroetilene	µg/l	60
cis-1,2-dicloroetilene	µg/l	
trans-1,2-dicloroetilene	µg/l	
1,2-dicloropropano	µg/l	0,15
1,1,2-tricloroetano	µg/l	0,2
1,2,3-tricloropropano	µg/l	0,001
1,1,1,2-tetracloroetano	µg/l	0,05
tribromometano	µg/l	0,3
1,2-dibromoetano	µg/l	0,001
clorodibromometano	µg/l	0,13
bromodichlorometano	µg/l	0,17
nitrobenzene	µg/l	3,5
1,2-dinitrobenzene	µg/l	15
1,3-dinitrobenzene	µg/l	3,7
1-cloro-3-nitrobenzene	µg/l	0,5
1-cloro-4-nitrobenzene	µg/l	0,5
clorobenzene	µg/l	40
1,2-diclorobenzene	µg/l	270
1,4-diclorobenzene	µg/l	0,5
1,2,4-triclorobenzene	µg/l	190
1,2,4,5-tetraclorobenzene	µg/l	1,8
pentachlorobenzene	µg/l	5
esaclorobenzene	µg/l	0,01

Tab. 2a – Analisi effettuate sulle acque da Syndial – marzo 2017 - e relativi valori soglia D.Lgs152/06

Name composto ricercato	Unità di misura	D.Lgs 152/06 e smi tabella 2, allegato 5 al Titolo V della parte quarta per le acque sotterranee
2-clorofenolo	µg/l	180
2,4-diclorofenolo	µg/l	110
2,4,6-triclorofenolo	µg/l	5
pentaclorofenolo	µg/l	0,5
anilina	µg/l	10
difenilammina	µg/l	910
o,p-toluidina	µg/l	0,35
Alaclor	µg/l	0,1
aldrin	µg/l	0,03
Atrazina	µg/l	0,3
Alfa-esaclorocicloesano	µg/l	0,1
Beta-esaclorocicloesano	µg/l	0,1
Gamma-esaclorocicloesano (lindano)	µg/l	0,1
cis-clordano (alfa)	µg/l	
trans-clordano (gamma)	µg/l	
clordano	µg/l	0,1
o,p'-DDD	µg/l	
p,p'-DDD	µg/l	
o,p'-DDE	µg/l	
p,p'-DDE	µg/l	
o,p'-DDT	µg/l	
p,p'-DDT	µg/l	
dieldrin	µg/l	0,03
endrin	µg/l	0,1
DDD, DDT, DDE	µg/l	0,1
sommatoria fitofarmaci	µg/l	0,5
2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina	ng/l	
1,2,3,7,8-pentaclorodibenzo-p-diossina	ng/l	
1,2,3,6,7,8-esaclorodibenzo-p-diossina	ng/l	
1,2,3,4,7,8-esaclorodibenzo-p-diossina	ng/l	
1,2,3,7,8,9-esaclorodibenzo-p-diossina	ng/l	
1,2,3,4,6,7,8-eptaclorodibenzo-p-diossina	ng/l	
octaclorodibenzo-p-diossina (OCDD)	ng/l	
2,3,7,8-tetraclorodibenzofurano	ng/l	
1,2,3,7,8-pentaclorodibenzofurano	ng/l	
2,3,4,7,8-pentaclorodibenzofurano	ng/l	
1,2,3,4,7,8-esaclorodibenzofurano	ng/l	
1,2,3,6,7,8-esaclorodibenzofurano	ng/l	
2,3,4,6,7,8-esaclorodibenzofurano	ng/l	
1,2,3,7,8,9-esaclorodibenzofurano	ng/l	
1,2,3,4,7,8,9-eptaclorodibenzofurano	ng/l	
1,2,3,4,6,7,8-eptaclorodibenzofurano	ng/l	
octaclorodibenzofurano (OCDF)	ng/l	
sommatoria PCDD/PCDF (conversione TEF) WHO-TEQ 2005	µg/l	0,000004
acrilammide	µg/l	0,1
PCB	µg/l	0,01
acido p-ftalico	µg/l	37000
amianto	ff/l	
1,2,3-triclorobenzene	µg/l	
1,1,1-tricloroetano	µg/l	
diclorometano	µg/l	
pH	unità pH	
conducibilità elettrica a 20 °C	µS/cm	
ossigeno disciolto	mg/l	
temperatura	°C	
potenziale redox	mV	
soggiacenza	m	

Tab. 2b – Analisi effettuate sulle acque da Syndial – marzo 2017- e relativi valori soglia D.Lgs152/06

In *Tabella 3* sono riportati gli esiti delle analisi per i parametri oggetto di superamento:

Piezometro	Solfati	Arsenico	Ferro	Manganese	Boro
	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
<i>CSC (D.Lgs 152/06)</i>	250	10	200	50	1000
PV1	215	2,97	327	46	382
PV4	789	23,2	136	51	669
PZ2	2270	13,6	703	110	1990
PZ4	640	5,77	459	87,5	728
PZ9	40,1	0,633	34	117	98
PZ10	79,4	0,624	17,4	70	116

Tab. 3 – Esiti delle analisi dei campioni di acqua di falda per gli analiti per cui si è riscontrato superamenti dei valori di CSC (in arancione)

Al fine di comprendere quale possa essere stato il contributo delle attività di lavorazione svolte all'interno dello stabilimento, nell'innalzamento dei valori e superamento dei limiti soglia previsti nel DL 152 del 2006, i contenuti di metalli pesanti, misurati nei diversi campioni di acque prelevati nel presente lavoro di tesi (ved. § 3.3), sono stati messi a confronto con i suddetti valori misurati dalla Syndial.

3.2 Campionatura Suolo

Nel presente lavoro di tesi sono stati prelevati ed analizzati 26 campioni di suolo (Figura 2).

I suoli sono stati campionati da porzioni superficiali senza eseguire alcun carotaggio, ma mediante l'utilizzo di un escavatore che ha consentito la realizzazione di alcune trincee (Figura 3). I punti di campionamento, riportati in Figura 2, non sono distribuiti in maniera regolare per le difficoltà ad accedere in alcuni terreni coltivati a vigneti oppure ad orti e sono tutti esterni al perimetro recintato dell'Impianto Syndial.

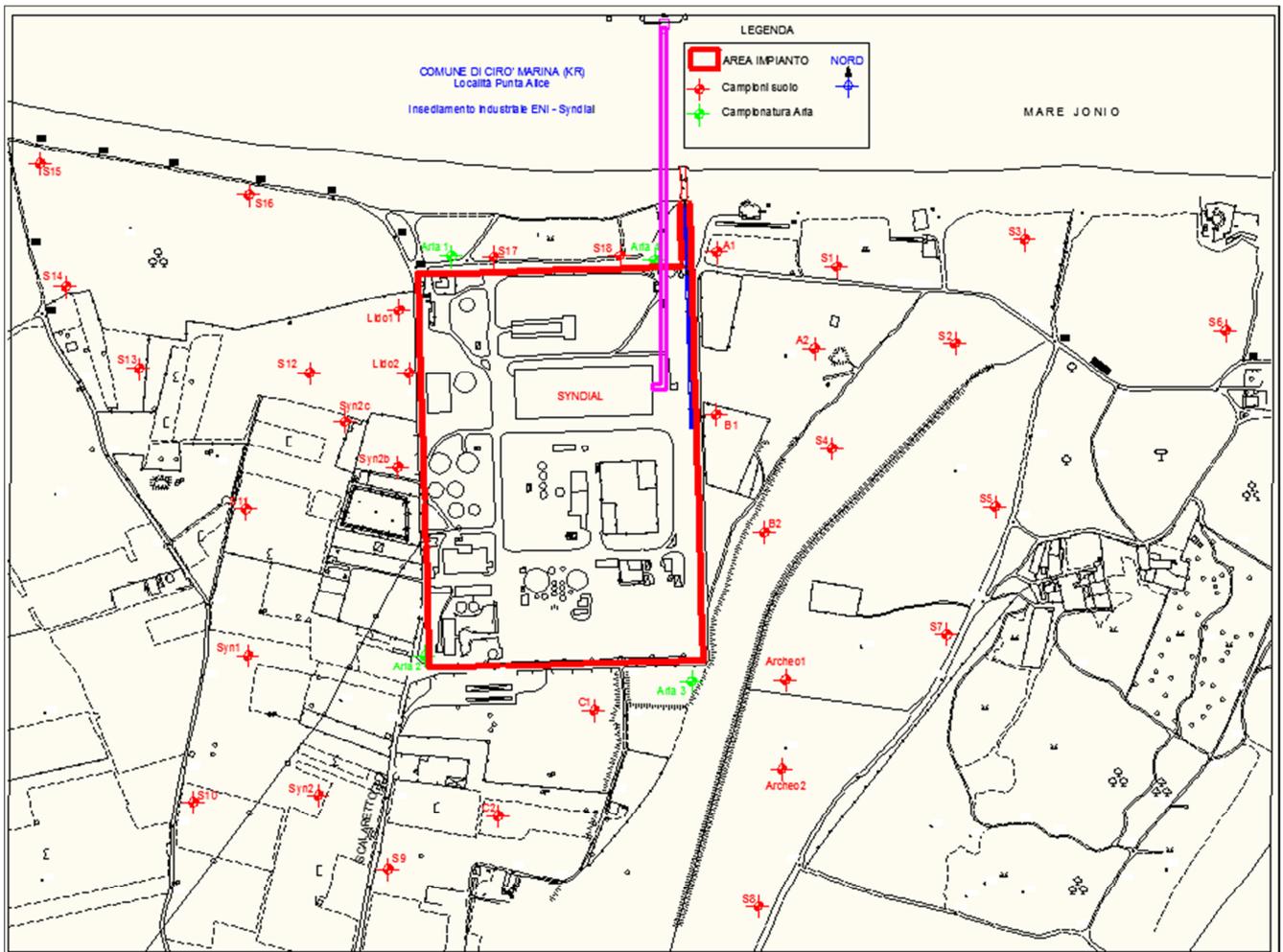


Fig. 2 - Planimetria del sito con ubicazione campionatura **suoli** (rosso) ed **aria** (verde)

Nell'area a Sud dell'impianto sono stati prelevati i campioni Syn2, S8, S9 e S10. Sul lato Est del perimetro dell'impianto sono stati prelevati i seguenti campioni S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7. In prossimità della zona archeologica, a Sud-Est dell'impianto sono stati prelevati i campioni Archeo1 e Archeo2 (Tabella 4).

Ubicazione dei punti di campionatura SUOLI		
Campioni	Latitudine	Longitudine
S1	39°24'03'' N	17°08'49'' E
S2	39°23'59'' N	17°08'55'' E
S3	39°24'03'' N	17°08'01'' E
S4	39°23'55'' N	17°08'49'' E
S5	39°23'51'' N	17°08'57'' E
S6	39°23'57'' N	17°08'09'' E
S7	39°23'46'' N	17°08'53'' E
S8	39°23'34'' N	17°08'43'' E
S9	39°23'40'' N	17°08'24'' E
S10	39°23'38'' N	17°08'12'' E
S11	39°23'52'' N	17°08'16'' E
S12	39°23'57'' N	17°08'20'' E
S13	39°23'59'' N	17°08'09'' E
S14	39°24'01'' N	17°08'07'' E
S15	39°24'06'' N	17°08'05'' E
S16	39°24'06'' N	17°08'14'' E
S17	39°24'03'' N	17°08'31'' E
S18	39°24'02'' N	17°08'37'' E
C1	39°23'44'' N	17°08'35'' E
C2	39°23'40'' N	17°08'30'' E
A1	39°24'02'' N	17°08'42'' E
A2	39°23'58'' N	17°08'46'' E
B1	39°23'56'' N	17°08'41'' E
B2	39°23'50'' N	17°08'44'' E
Archeo 01	39°23'44'' N	17°08'45'' E
Archeo 02	39°23'39'' N	17°08'43'' E
Syn1	39°23'45'' N	17°08'15'' E
Syn2	39°23'27'' N	17°08'23'' E
Syn2b	39°23'57'' N	17°08'25'' E
Syn2c	39°23'54'' N	17°08'22'' E
Lido1	39°24'00'' N	17°08'25'' E
Lido2	39°23'58'' N	17°08' E

Tab. 4 – Ubicazione dei punti di campionatura SUOLI



Fig. 3: Fasi di Scavo e Campionatura

Sul lato ovest sono stati prelevati i campioni Lido1, Lido2, Syn1, Sin2b, Syn2c, S11, S12, S13, S14, S15, S16. Infine, a nord i campioni S17 e S18. La quantità di campione prelevato in ogni punto di campionamento si aggira attorno ad 1 kg di peso; su tale quantità, sono state eseguite in laboratorio le operazioni di omogeneizzazione, quartatura e setacciatura. Infine la frazione inferiore a 2mm è stata portata in soluzione tramite attacco acido per essere analizzata con lo spettrometro di massa ICP-MS.

3.3 Campionatura Acqua

Nel presente lavoro di tesi sono stati analizzati 13 campioni di acque prelevati nell'area attorno allo stabilimento (Figura 4 e 5). Le acque di falda sono state prelevate da pozzi di privati cittadini utilizzati per scopi irrigui, presenti nell'area oggetto del presente lavoro di tesi (Tabella 5). Prima di ogni prelievo, per ogni pozzo, è stato eseguito uno spurgo tramite pompaggio. Lo spurgo ha permesso la rimozione completa dell'acqua stagnante nella tubazione e l'ottenimento di acqua priva di solidi in sospensione e rappresentativa dell'acquifero soggiacente il sito. Dei 13 campioni di acqua, 12 sono stati prelevati da 9 pozzi di privati cittadini (Figura 5) e uno da un canale che raccoglie acque di scolo dell'Impianto e che scorre in prossimità del perimetro esterno sul lato Est dello stabilimento (Figura 6). Sui pozzi numerati 7, 8 e 9 è stato eseguito un doppio campionamento sia nel periodo invernale che nel periodo estivo, così da verificare le eventuali variazioni composizionali al variare del livello della falda.

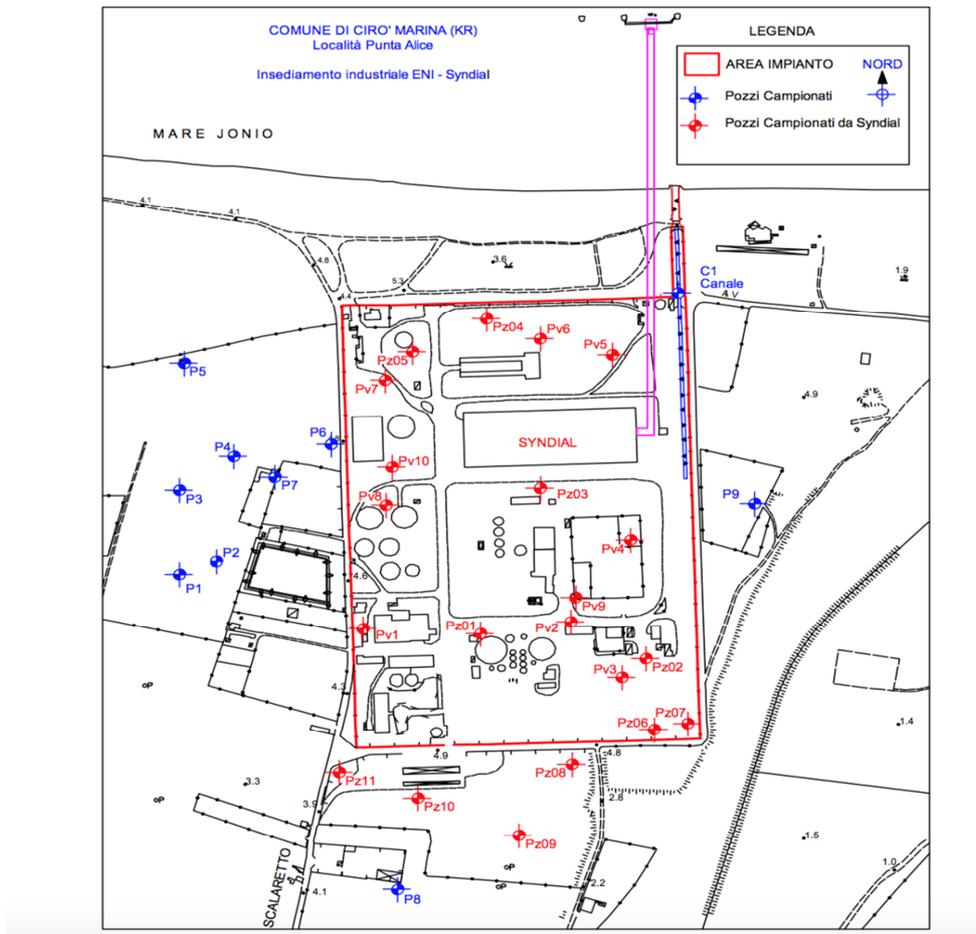


Fig. 4 - Ubicazione dei pozzi.

Ubicazione dei punti di campionatura Pozzi		
Campioni	Latitudine	Longitudine
Pozzo 1	39°23'51.8" N	17°08'19.4" E

Pozzo 2	39°23'52.3'' N	17°08'21.5'' E
Pozzo 3	39°23'53.3'' N	17°08'18'' E
Pozzo 4	39°24'54.3'' N	17°08'19.3'' E
Pozzo 5	39°24'59.7'' N	17°08'20.4'' E
Pozzo 6	39°23'55.1'' N	17°08'25.9'' E
Pozzo 7	39°23'53.2'' N	17°08'23.01'' E
Pozzo 8	39°24'43.5'' N	17°08'30.7'' E
Pozzo 9	39°23'54.2'' N	17°08'44.7'' E
Canale	39°24'01.8'' N	17°08'40.6'' E

Tab. 5 - Ubicazione dei punti di campionatura ACQUA



Fig. 5 – Alcuni pozzi campionati intorno all’Impianto Syndial



Fig. 6 - Canale di scolo che dall'Impianto Syndial scarica in mare

3.4 Campionatura Aria

PLANIMETRIA CAMPIONATURA ARIA



Fig. 7 – Campionatura Aria

Tale campionatura è finalizzata a valutare l'eventuale inquinamento prodotto da strutture contenenti amianto all'interno dello stabilimento.

Sono state effettuate le campionature in 4 punti diversi del perimetro dell'Impianto Syndial (Figura 7), più o meno ciascuno nei pressi dei quattro vertici del perimetro (Tabella 6).

Ubicazione dei punti di campionatura ARIA		
Campioni	Latitudine	Longitudine
Aria1 (Punto A)	39°24'02'' N	17°08'27'' E
Aria2 (Punto B)	39°23'45'' N	17°08'26'' E
Aria3 (Punto C)	39°23'45'' N	17°08'41'' E
Aria4 (Punto D)	39°24'02'' N	17°08'39'' E

Tab. 6 - Ubicazione dei punti di campionatura ARIA

I prelievi sono stati eseguiti mediante un aspiratore dotato di pompa con controllo automatico del flusso d'aria (Figura 8). Tale strumento consente di aspirare un certo volume di aria attraverso un filtro a membrana piana a micropori costituita in policarbonato. I filtri assicurano il fissaggio delle particelle e la raccolta del pulviscolo atmosferico. La durata di ogni campionamento è di 480 minuti.



Fig. 8 - Campionatura Aria

Le membrane sono state successivamente analizzate utilizzando la microsonda Microsonda Elettronica (EPMA) – JEOL JXA 8230 presso il CM2 (Centro di Microscopia e Microanalisi) dell'UNICAL.

Cap. 4

METODOLOGIA ANALITICA PER L'ANALISI CHIMICA DEI CAMPIONI

4. METODOLOGIA ANALITICA PER L'ANALISI CHIMICA DEI CAMPIONI

Per poter determinare le concentrazioni degli elementi presenti nei campioni da analizzare con la tecnica ICP-MS, occorre che i campioni vengano ridotti in una soluzione acquosa per poter essere introdotti nello strumento.

La soluzione ottenuta deve presentare le seguenti caratteristiche:

- contenere e mantenere in soluzione tutti gli elementi presenti nella matrice di partenza;
- contenere tutti gli analiti di interesse ad una concentrazione tale da essere rilevabile dallo strumento;
- fornire il minor numero di interferenze non-spettrali (chimiche-fisiche) e spettrali (isobariche e poliatomiche);
- risultare il meno usurante per la strumentazione.

Durante il lavoro di tesi sono stati analizzati differenti tipologie di campioni, in particolare suoli e campioni di acqua.

Per ottenere i campioni in soluzione bisogna seguire una procedura ben precisa, seguendo diversi passaggi:

- disidratazione del campione;
- pesata;
- attacco acido;
- digestione in microonde;
- evaporazione su piastra;
- conservazione dei campioni;
- analisi ICP-MS.

4.1 Lo spettrometro di massa al Plasma

La spettrometria di massa nasce negli anni '80 per lo studio delle terre rare (lantanidi). Ad oggi il suo campo di applicazione si è esteso all'analisi di numerosi elementi chimici in differenti tipologie di matrici: acque dolci, acque di mare, rocce, sedimenti, foraminiferi, campioni organici ecc. La comprovata versatilità di tale tecnica ha permesso l'applicazione della spettrometria di massa in numerose discipline scientifiche (scienze ambientali, geologia, idrologia, biologia, chimica, scienze dei materiali, archeologia, scienze dell'alimentazione, medicina, farmacologia), soddisfacendo l'esigenza di avere a disposizione una tecnica capace di fornire dati precisi e riproducibili sulle concentrazioni di elementi presenti nei campioni in tracce ed ultratracce, sotto diverse forme chimiche e mineralogiche.

La tecnica analitica **ICP-MS** (Figura 1) (spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente) permette di determinare la maggior parte degli elementi chimici, metalli pesanti e terre rare in campioni inorganici ed organici in soluzione. Le analisi eseguite sono di alta precisione e sensibilità, con limiti di misura confrontabili nell'ordine di ppm (mg/kg) e ppb ($\mu\text{g}/\text{kg}$) (Salvagio et al.; 2010).



Fig. 1. Strumento ICP-MS nel laboratorio dove è stata svolta l'attività di ricerca.

Il principio fondamentale sui cui si basa lo strumento è la trasformazione in ioni positivi degli atomi dei vari elementi, attraverso il loro passaggio in un plasma ad elevata temperatura. Gli ioni ottenuti vengono rilevati in base al loro rapporto massa/carica (m/z) da uno spettrometro di massa rappresentato da un quadrupolo (Figura 2).

Lo strumento è costituito dalle seguenti componenti:

- sistema di alloggiamento del campione, costituito da una pompa peristaltica e un nebulizzatore;
- torcia ICP che dà origine al plasma e converte il campione in ioni;
- interfaccia che collega la sorgente di ioni a pressione atmosferica allo spettrometro di massa sotto alto vuoto;
- sistema di lenti;
- quadrupolo che funge da filtro di massa e separa gli ioni in base al loro rapporto massa/carica (m/z);
- rilevatore che conta gli ioni che raggiungono il quadrupolo;
- software che fornisce le concentrazioni finali.

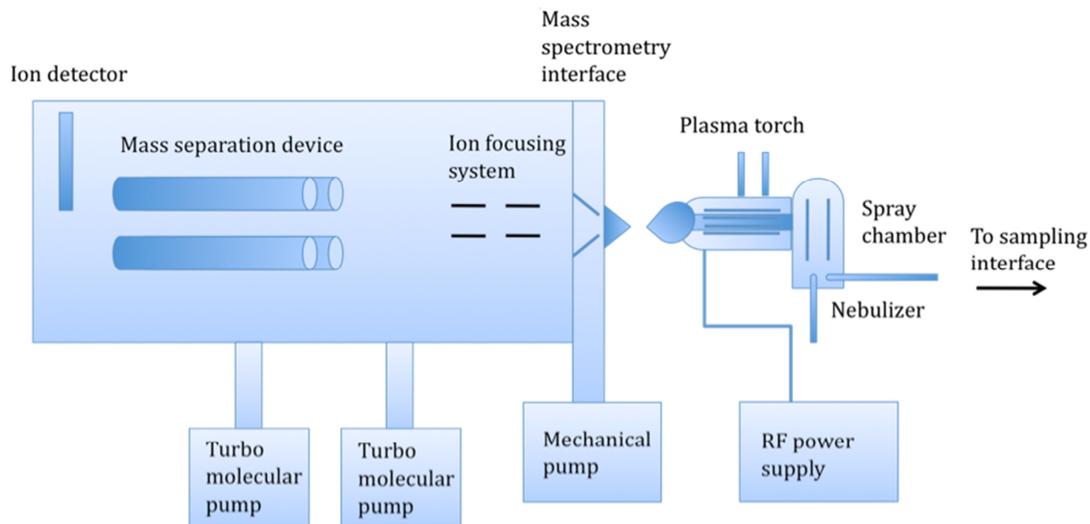


Fig. 2. Schema delle componenti dello strumento.

4.2 Funzionamento della strumentazione ICP-MS

Per condurre analisi in ICP-MS è necessario che il campione introdotto nel tubo iniettore della torcia sia sottoforma di gas, di vapore, di aerosol fine o di particelle fini, così da produrre ioni che potranno essere analizzati dallo spettrometro di massa.

Prima di procedere con le analisi è necessario preparare i campioni con una dettagliata procedura. Le metodologie di preparazione differiscono in base alla natura dei campioni (rocce, suoli, acque o campioni organici). I campioni trattati nel presente lavoro sono stati portati in soluzione. Nel capitolo successivo verrà illustrata in dettaglio la preparazione dei campioni utilizzati. I campioni opportunamente preparati vengono introdotti nell' ICP-MS attraverso la pompa peristaltica e ridotti in aerosol per mezzo del nebulizzatore. Il campione inserito arriverà al plasma e ivi volatilizzato, dissociato, atomizzato e ionizzato.

Gli ioni, attraverso l'interfaccia vengono poi trasportati, in maniera efficiente e senza far perdere la loro carica elettrica, dal plasma, che si trova a pressione atmosferica, allo spettrometro di massa, che lavora sotto vuoto. L'interfaccia è formata da due coni metallici (Figura 3).

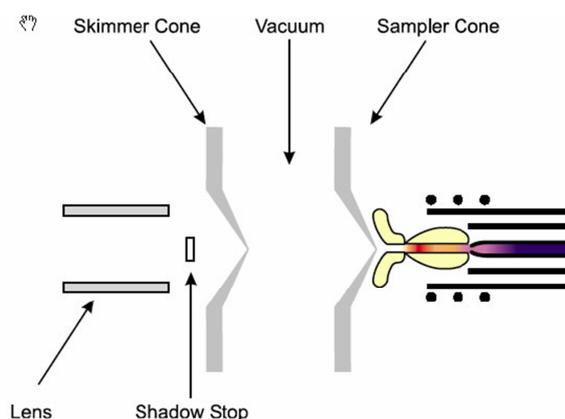


Fig. 3. Schema dell'interfaccia e disposizione dei coni (sampler e skimmer).

Il sistema di lenti serve per focalizzare il fascio ionico in uscita dallo skimmer con verso il sistema di rilevazione. Questo ha lo scopo di focalizzare il fascio ionico verso la regione del quadrupolo. Le lenti ioniche non producono nessuna significativa separazione tra ioni aventi diverso rapporto m/z , questa funzione è assolta da un quadrupolo. Questa componente è costituita da quattro cilindri metallici (rods) disposti parallelamente e simmetricamente rispetto ad un asse centrale, due positivi e due negativi. I rods hanno il compito di separare gli ioni in funzione del rapporto massa/carica, questi un volta giunti al rivelatore (detector) vengono conteggiati e quantificati.

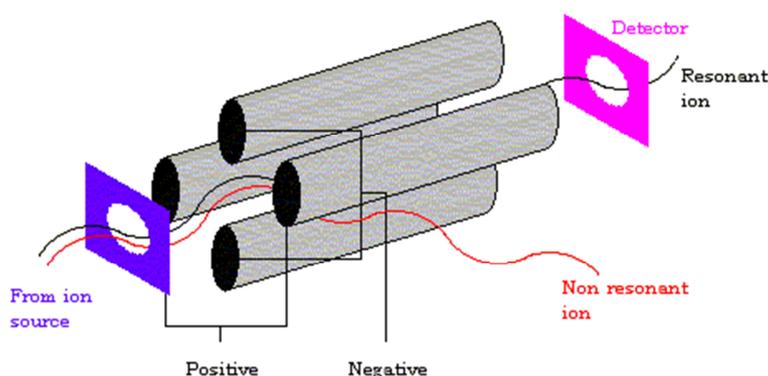


Fig. 4. Schema del quadrupolo.

Il detector elettromoltiplicatore è costituito da tre sezioni: la prima converte gli ioni in elettroni misurabili, la seconda attenua in maniera dinamica le intensità di segnale rilevato e l'ultima amplifica e misura il segnale rilevato (Figura 4).

4.3 Trattamento dei campioni di suolo

- Disidratazione dei campioni

Il primo passo consiste nell'eliminazione della componente liquida presente nei campioni. I campioni di suolo sono stati polverizzati e disidratati prima di essere preparati per le analisi.

- Pesata

I campioni disidratati sono stati riposti in degli appositi contenitori in politetrafluoroetilene (PTFE), o più comunemente Teflon (vessel) e pesati con una bilancia analitica di alta precisione (0,0001 g). Prima di pesare il campione, la bilancia è stata tarata con il vessel vuoto in modo da azzerare il peso del contenitore. I campioni, opportunamente siglati, sono stati

pesati con una quantità approssimativamente simile, in modo da essere tra loro comparabili. In generale sono stati pesati circa 100 mg di campione.



Fig. 5. Pesata dei campioni con la bilancia di precisione.

- Attacco acido

Ai campioni pesati nei vessels sono stati aggiunti dei reagenti per l'attacco acido (Figura 5).

La scelta degli acidi da utilizzare dipende dal tipo di attacco che si vuole ottenere (totale o parziale), dal tipo di campione che si vuole mineralizzare e dalla strumentazione con cui si svolgeranno le analisi. Un reagente infatti può essere efficace e necessario per la digestione di determinate fasi mineralogiche ma allo stesso tempo può risultare corrosivo per la strumentazione utilizzata. Generalmente per i campioni di suolo vengono usati:

Acido nitrico (HNO_3): ha un forte potere ossidante ed una buona capacità di formare sali solubili con la maggior parte degli elementi. Inoltre questo acido non genera grandi interferenze in ICP-MS poiché gli elementi che lo costituiscono sono già presenti nel plasma;

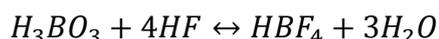
Acido cloridrico (HCl), è un acido forte, con potere riducente in condizioni di alta temperatura e pressione. Queste caratteristiche lo rendono in grado di attaccare ossidi, idrossidi, carbonati e solfati con formazione di composti solubili in acqua. Il suo utilizzo comporta però la formazione di importanti interferenze poliatomiche quali $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cr}$ per l'analisi dell' ^{75}As ; $^{37}\text{Cl}^{14}\text{N}$ per l'analisi del ^{51}V ; $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ e $^{35}\text{Cl}^{16}\text{OH}$ per l'analisi del ^{52}Cr ;

Acido fluoridrico (HF), risponde all'esigenza di portare in soluzione anche le fasi cristalline silicatiche più resistenti secondo la reazione



Un quantitativo eccessivo di questo acido implica la formazione di composti insolubili e mediamente insolubili (ad esempio precipitati di La, Ce, Mg e Th), e di composti volatili che interessano principalmente gli elementi alcalini, ma anche i lantanidi e gli actinidi;

Acido borico (4% H_3BO_3), tampona l'HF secondo la reazione



salvaguardando le parti in vetro dello strumento e stabilizzando i fluoruri in soluzione. L'utilizzo dell'acido borico comporta diverse interferenze poliatomiche (11B40Ar per l'analisi del 51V e 11B40Ar16O per l'analisi dello 66Zn).

Nel presente lavoro di tesi, i campioni di suolo sono stati attaccati con 6ml di acido nitrico (HNO_3), 6 ml acido fluoridrico (HF) e 3 ml acido perclorico (HClO_4) (Figura 6).



Fig. 6. Attacco acido dei campioni. I campioni organici sono stati attaccati con 10 ml di acido perclorico HClO_4 .

- Digestione in microonde

I vessels, chiusi ermeticamente, rivestiti con dei cilindri in alluminio e trattenuti in delle "armature", sono stati di seguito riposti nel forno microonde. Il forno è costituito da un sistema di emanazione di microonde con una potenza massima di 1200 W, una cavità per l'alloggiamento dei contenitori munita di un sistema di aspirazione dei fumi prodotti, un software di programmazione e gestione dei cicli di digestione.

I vessel sono stati riposti su di un piatto girevole che assicura una ripartizione uniforme delle microonde. I vessels utilizzati sono resistenti alle alte temperature (fino a 300°C) e ad alte pressioni (fino a 1500 PSI), sono provvisti di apposite valvole di sfiato per prevenire pericolose rotture dei contenitori stessi. Il forno a microonde è corredato di un sistema di sensori per il controllo automatico della temperatura e della pressione (Figura 7). L'impiego del forno a microonde permette di raggiungere e mantenere con facilità alti valori di temperatura e pressione, riducendo i tempi ed i consumi di acido ma mantenendo la stessa efficacia di un attacco a cielo aperto. L'utilizzo di contenitori chiusi permette di conservare in soluzione anche gli elementi che tendono a formare composti volatili con il Cl ed il F, annullando il rischio di contaminazione dell'esterno e riducendo l'emissione di gas nocivi. Per i campioni utilizzati è stato usato il ciclo di digestione riportato nella tabella sottostante (Tabella 1).

Cap. 3

FASE DI CAMPIONATURA

SUOLO - ACQUA – ARIA

STEP	Potenza (W)	Rampa (min)	Pressione (PSI)	Temperatura (°C)	Durata (min)
1	800	15:00	600	200	05:00
2	800	10:00	600	200	05:00

Tab. 1- Ciclo di digestione in microonde per i campioni di suolo.

A ciclo terminato, si aggiunge un ulteriore step di raffreddamento, solitamente della durata di 15 minuti.



Fig. 7. Digestione dei campioni in microonde e controllo di temperatura e pressione.

- Evaporazione campione su piastra

Terminato il ciclo in microonde, i campioni, totalmente disciolti, sono stati versati in dei contenitori di PTFE con aggiunta di acqua ultrapura (millipore). I contenitori sono stati poi riposti su una piastra riscaldata a circa 200°C per fare evaporare l'acqua in eccesso (Figura 8). Ai campioni di suolo sono stati, infine, aggiunti 1ml di acido perclorico HClO_4 ultrapuro e successivamente 5ml di acido nitrico HNO_3 diluito al 5%.



Fig. 8- Evaporazione campioni su piastra.

- Conservazione dei campioni

I campioni su piastra ridotti di volume, sono stati portati ad un volume di 100ml, con l'aggiunta di acqua ultrapura, tramite l'utilizzo di matracci a volume noto (Figura 9). Infine la soluzione ottenuta è stata versata in appositi contenitori, conservati in frigorifero in attesa di essere analizzati all'ICP MS (Figura 10).



Fig. 9. Utilizzo dei matracci graduati per portare i campioni a volume con acqua ultrapura.

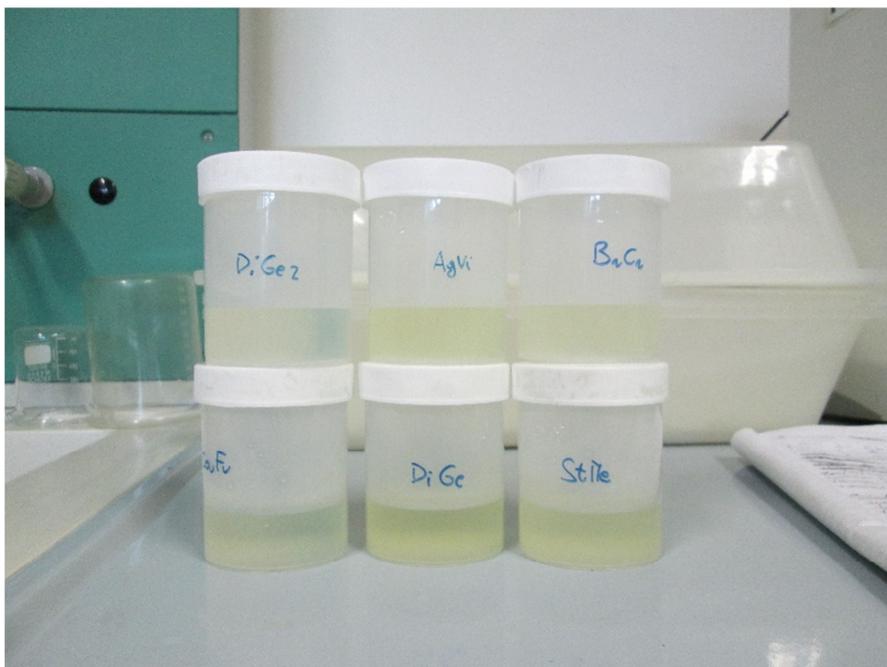


Fig. 10. Conservazione dei campioni da analizzare.

4.4 Analisi dei metalli pesanti mediante ICP-MS

Calibrazione dello strumento

Lo strumento ICP MS analizza la presenza e la quantità degli elementi che si vogliono rintracciare nel campione in soluzione. Per poter calcolare la concentrazione degli elementi è necessario calibrare lo strumento in modo da avere delle concentrazioni note in memoria a partire dalle quali riportare le concentrazioni presenti nei campioni da analizzare.

La calibrazione dello strumento è stata eseguita utilizzando il Software *ELAN[®] ICP-MS Instrument Control* tramite la costruzione delle rette di taratura avendo a disposizione dei campioni a concentrazioni note (*standards*).

- Preparazione della curva di calibrazione

Per costruire la curva di calibrazione sono stati preparati una serie di standards (STD) a diverse concentrazioni e un bianco (BLK). Il campione BLK non contiene gli elementi da analizzare. Per le analisi dei campioni è stata preparata una curva di calibrazione con 5 soluzioni standard a concentrazioni crescenti di 5, 10, 100 e 1000 ppb. Ciascuna provetta della curva contiene lo standard diluito degli elementi da analizzare, lo standard interno, acido nitrico e acqua ultrapura. Ogni soluzione di 10 ml è stata stabilizzata con 100 μ l di acido nitrico e 100 μ l di standard interno. Gli standard degli elementi puri sono stati diluiti per ottenere le concentrazioni desiderate. Il bianco (BLK) che ha una concentrazione degli

elementi pari a zero, è stato utilizzato sia per la taratura della curva di calibrazione, sia nel corso delle analisi dei campioni per verificare le eventuali contaminazioni durante la fase di analisi.

- Limite di rilevabilità (*Detection Limit*)

Il limite di rilevabilità (DL) viene definito come la più bassa concentrazione che può essere rilevata dallo strumento per ciascun analita. Tale valore dipende dal calcolo delle fluttuazioni del fondo, considerato come “rumore” strumentale e rappresentato dalle misure ripetute del BLK. Si parla di fondo equivalente quando la concentrazione di un elemento da analizzare produce la stessa intensità del BLK. Le fluttuazioni derivanti da misure ripetute del BLK possono essere quantificate statisticamente come la media dei quadrati degli errori, ma per una dimensione più significativa viene presa in considerazione la deviazione standard (SD). A partire dalle n misure del BLK, il calcolo della SD serve a stabilire l’affidabilità delle misure su tutti gli altri campioni. Le probabilità che le misure sui campioni si avvicinano al valore vero sono:

$\pm 1SD \rightarrow 66\%$

$\pm 2SD \rightarrow 95\%$

$\pm 3SD \rightarrow 99,7\%$

Per i valori del fondo quasi tutte le misure ricadono nella banda $\pm 3SD$ attorno al valore medio. Se un campione produce un segnale superiore a $3SD$ del fondo, tale segnale può essere attribuito all’elemento da analizzare che può essere rilevato con il 99,7% di probabilità. Il limite di rilevabilità corrisponde a $3SD$. Solitamente si distinguono un *Limite di Rilevabilità Strumentale* dal *Limite di Rilevabilità di Routine*. Il primo serve prevalentemente a verificare la sensibilità strumentale, viene calcolato eseguendo 11 misure ripetute di un BLK standard. Ricavata la media delle misure, il DL strumentale sarà uguale a $3SD$.

Il DL di Routine è stato calcolato eseguendo n misure di un bianco a intervalli regolari durante l’intero ciclo di analisi. Ottenuta la media il DL di routine è pari a $3SD$. Il DL di routine tiene conto della prestazione reale dello strumento e fornisce maggiori indicazioni sulla reale quantità più bassa misurabile durante un’analisi.

- Preparazione del materiale di riferimento, precisione e accuratezza

Per validare la qualità dei dati, sono stati preparati dei campioni contenenti il materiale di riferimento certificato, analizzati a intervalli regolari insieme al BLK durante il ciclo di analisi. L’utilizzo del materiale standard di riferimento ha permesso di misurare l’accuratezza e la precisione dei dati ottenuti. Come campioni standards certificati sono stati utilizzati: SDC1 Micascist della USGS e il suolo certificato NIST SRM. Gli standard sono stati

preparati seguendo la stessa procedura della preparazione dei campioni già descritta e sono stati inseriti nel ciclo di analisi ICP ogni 7-10 campioni. I dati ottenuti dagli standard sono stati confrontati con i corrispondenti valori di concentrazione certificati. La precisione è stata calcolata eseguendo il rapporto tra deviazione standard (SD) e media (M) dei valori ottenuti durante l'analisi. L'accuratezza è stata calcolata come il rapporto tra il valore certificato sottratto della media (M) dei valori ottenuti diviso il valore certificato.

Cap. 5

RISULTATI ANALITICI

5.1 Decreto legge: valori di concentrazione limite per i suoli e acque sotterranee.

Il 3 aprile del 2006 è stato emanato il DL n. 152 che riporta i valori di concentrazione limite nel suolo, nel sottosuolo e nelle acque sotterranee in relazione alla specifica destinazione d'uso dei siti.

I valori di concentrazione limite per i metalli pesanti presenti nel suolo e sottosuolo di siti a destinazione d'uso verde pubblico, privato e residenziale sono riportati nella colonna A della Tabella 1. I valori di concentrazione limite per i metalli pesanti presenti nel suolo e sottosuolo di siti a destinazione d'uso industriale e commerciale sono riportati nella colonna B della Tabella 1.

I valori di concentrazione limite sono riferiti a suolo, sottosuolo e materiali di riporto del sito e influenzati dalla contaminazione del sito; i suddetti valori si applicano per tutta la profondità che si ritiene campionare e analizzare per definire l'estensione dell'inquinamento e per progettare interventi di bonifica che garantiscano l'eliminazione dell'inquinamento delle matrici ambientali.

I valori di concentrazione limite espressi in $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ per le acque sotterranee sono riportati nella Tabella 2.

METALLI PESANTI			A	B
			Siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale	Siti ad uso commerciale e industriale
			Concentrazioni limite in mg Kg ⁻¹	Concentrazioni limite in mg Kg ⁻¹
1	Antimonio	Sb	10	30
2	Arsenico	As	20	50
3	Berillio	Be	2	10
4	Cadmio	Cd	2	15
5	Cobalto	Co	20	250
6	Cromo totale	Cr ^{tot}	150	800
7	Cromo VI	Cr ⁺⁶	2	15
8	Mercurio	Hg	1	5
9	Nichel	Ni	120	500
10	Piombo	Pb	100	1000
11	Rame	Cu	120	600
12	Selenio	Se	3	15
13	Stagno	Sn	1	350
14	Tallio	Tl	1	10
15	Vanadio	V	90	250
16	Zinco	Zn	150	1500

Tabella 1: Valori di concentrazione limite dei metalli pesanti (D.Lgs 152/2006) nei suoli.

METALLI PESANTI		Acque sotterranee
		Concentrazioni limite in $\mu\text{g l}^{-1}$)
Alluminio	Al	200
Antimonio	Sb	5
Argento	Ar	10
Arsenico	As	10
Berillio	Be	4
Cadmio	Cd	5
Cobalto	Co	50
Cromo tot	Cr ^{tot}	50
Cromo VI	Cr ⁺⁶	5
Ferro	Fe	200
Mercurio	Hg	1
Nichel	Ni	20
Piombo	Pb	10
Rame	Cu	1000
Selenio	Se	10
Manganese	Mn	50
Tallio	Tl	2
Zinco	Zn	3000

Tabella 2: Valori di concentrazione limite dei metalli pesanti (D.Lgs 152/2006) nelle acque sotterranee

5.2 Analisi delle acque di falda

In *Tabella 3* sono riportati i valori di pH e di conducibilità elettrica dei campioni di acqua prelevati nei relativi pozzi.

In *Tabella 4*, invece, sono riportati tutti i valori degli elementi chimici presenti nei pozzi. Dei tredici campioni analizzati, uno si riferisce al campione di acqua prelevato dal canale che fuoriesce dall'Impianto e che scorre a cielo aperto, in prossimità del perimetro interno della recinzione dello stabilimento (lato Nord-Est). Per questo motivo, quest'ultimo non può essere considerato un campione di acqua di falda. Gli altri 12 campioni, come già detto nel paragrafo relativo al campionamento, sono stati prelevati da 9 pozzi di proprietà privata.

Pozzo N°	pH	Conducibilità Elettrica [μS/cm]
Pozzo 1	7.2	1480
Pozzo 2	7.7	1310
Pozzo 3	8.1	1010
Pozzo 4	7.5	1390
Pozzo 5	7.9	1170
Pozzo 6	8.1	1250
Pozzo 7	7.6	1170
Pozzo 8	7.9	1260
Pozzo 9	7.7	1260

Tabella 3: Valori di Ph e Conducibilità nelle acque dei pozzi

Nei pozzi denominati 7, 8 e 9 il prelievo dei campioni è stato effettuato in due diversi periodi dell'anno:

- marzo 2017 (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e Canale);
- luglio 2017 (7Bis, 8Bis e 9Bis),

così da valutare le eventuali variazioni composizionali al variare del livello della falda. Nel campione prelevato dal canale due elementi mostrano valori superiori ai limiti di legge. Infatti, il Manganese (Mn) mostra un contenuto pari a 103 μg-L⁻¹

rispetto a un limite di legge pari a 50 $\mu\text{g-L}^{-1}$ e il Selenio (Se) presenta un contenuto pari a circa 26 $\mu\text{g-L}^{-1}$ rispetto a un limite di legge pari a 10 $\mu\text{g-L}^{-1}$.

Anche nell'acqua prelevata nel pozzo n.5 si osservano valori superiori al limite di legge per il Mn che mostra un contenuto pari a 62,65 $\mu\text{g-L}^{-1}$ e per il Selenio pari a 12,81 $\mu\text{g-L}^{-1}$. Inoltre sempre nel campione 5 lo Zinco mostra un valore elevato 2337 $\mu\text{g-L}^{-1}$, seppur inferiore al limite di legge (3000 $\mu\text{g-L}^{-1}$), rispetto ai valori riscontrati negli altri pozzi.

	Canale	Pozzo 1	Pozzo 2	Pozzo 3	Pozzo 4	Pozzo 5	Pozzo 6	Pozzo 7	Pozzo 7-Bis	Pozzo 8	Pozzo 8-Bis	Pozzo 9	Pozzo 9-Bis
Li	15,21	10,7	9,51	10,4	9,58	18,6	7,05	8,14	7,04	4,01	4,42	5,20	4,32
Be	0,09	0,11	0,11	0,11	0,10	0,10	0,11	0,10	n.d.	0,11	n.d.	0,12	n.d.
B	221	168	144	170	127	337	130	92	103	44	65,8	52	59,8
Al	79,9	26,1	18,6	45,2	29,7	37,9	34,6	62,7	11,6	98,3	5,89	38,6	5,72
V	1,74	0,57	n.d.	0,43	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,99	n.d.	2,22	1,92	3,96
Cr	3,50	6,35	7,38	7,19	3,04	7,43	6,78	2,86	5,87	5,02	5,55	3,99	3,52
Mn	103	4,84	1,51	3,49	1,96	62,7	8,90	62,7	0,93	11,5	0,66	6,51	26,0
Co	0,49	0,21	0,21	0,28	0,21	0,40	0,24	0,28	0,25	0,25	0,27	0,18	0,20
Ni	7,08	2,41	2,54	3,39	2,72	3,77	2,63	3,36	2,43	2,26	2,66	1,86	1,81
Cu	6,79	2,68	1,57	2,07	1,84	3,97	2,18	2,10	2,29	2,92	1,99	1,87	1,81
Zn	25,04	7,34	5,78	12,2	10,3	2337	27,7	2,29	2,92	16,4	1,58	13,6	2,22
As	8,95	1,84	1,02	1,54	1,35	296	0,99	4,38	16,4	1,59	1,88	2,10	1,97
Sr	1124	337	355	408	346	450	3,72	0,83	1,59	231	361	200	243
Se	25,97	4,31	3,93	4,41	3,51	12,8	3,61	404	2,61	3,22	2,31	3,67	1,87
Rb	13,95	1,33	0,79	0,84	0,65	4,15	0,61	0,34	1,81	0,45	1,02	4,38	5,87
Mo	3,46	0,35	0,39	0,43	0,36	0,83	0,27	0,38	0,60	1,53	1,03	0,32	0,72
Cd	0,03	0,03	0,02	0,04	0,03	0,06	0,04	0,03	n.d.	0,03	n.d.	0,02	0,01
Sb	0,16	0,24	0,12	0,16	0,10	0,05	0,06	0,26	n.d.	0,11	0,05	0,18	0,12
Sn	0,13	0,07	0,06	0,08	0,08	11,5	0,11	0,13	0,41	0,11	0,13	0,08	0,09
Ba	86,7	55,4	65,0	80,9	80,9	88,8	68,8	70,6	56,3	37,9	52,7	19,1	23,8
U	0,39	0,39	0,80	1,09	1,09	1,24	0,94	1,05	1,19	0,42	1,01	0,15	0,21
Pb	0,23	0,08	0,09	0,21	0,21	3,92	0,28	0,48	0,11	0,81	0,17	0,25	0,12
Bi	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	n.d.	0,01	0,01	0,01	n.d.

Tabella 4. Concentrazioni degli elementi dei campioni di acqua prelevati all'esterno dell'impianto, presenti. Le concentrazioni sono espresse in $\mu\text{g/L}$

Per tutti gli altri pozzi non si evidenziano anomalie in termini di concentrazioni di metalli pesanti, rispetto ai limiti di legge.

5.3 Confronto tra campioni d'acqua prelevati nei pozzi limitrofi e analisi eseguite sulle acque dei piezometri all'interno dello stabilimento Syndial

Durante una campagna preliminare di prelievo e analisi, finalizzata a un primo screening conoscitivo dello stato qualitativo della falda, la Syndial ha eseguito una serie di analisi su alcuni campioni di acqua prelevati dai piezometri posizionati all'interno dell'area dello stabilimento (Vedi Cap. 3 § 3.1). Al fine di comprendere quale possa essere stato il contributo delle attività di lavorazione svolte all'interno dello stabilimento, nell'innalzamento dei valori e superamento dei limiti soglia previsti nel DL 152 del 2006, i contenuti di metalli pesanti, misurati nei diversi campioni prelevati nel presente lavoro di

tesi, sono stati messi a confronto con i valori misurati dalla Syndial (Tabella 5), nei piezometri posizionati all'interno dell'area dello stabilimento *Figura 1*.

Elementi	Be	B	Al	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Sb	Pb	Fe
LIMITI LEGGE	4	1000	200	50	50	50	50	20	1000	3000	10	10	5	5	10	200
Campi oni																
P1	0,11	168	26,10	0,57	6,35	4,84	0,21	2,41	2,68	7,34	1,84	4,31	0,03	0,24	0,08	
P2	0,11	144	18,58	n.d.	7,38	1,51	0,21	2,54	1,37	5,78	1,02	3,93	0,02	0,12	0,09	
P3	0,11	170	45,19	0,43	7,19	3,49	0,28	3,39	2,07	12,16	1,54	4,41	0,04	0,16	0,21	
P4	0,10	127	29,72	n.d.	3,04	1,96	0,21	2,72	1,84	10,31	1,35	3,51	0,03	0,10	0,18	
P5	0,10	337	37,91	n.d.	7,43	62,65	0,40	3,77	3,97	2337	2,96	12,81	0,06	0,05	3,92	
P6	0,11	130	34,58	n.d.	6,78	8,90	0,24	2,63	2,18	27,65	0,99	3,61	0,04	0,06	0,28	
P7	0,10	92	62,66	n.d.	2,86	6,24	0,28	3,36	2,10	36,26	1,07	4,02	0,03	0,26	0,48	
P8	0,11	44	98,32	n.d.	5,02	11,48	0,25	2,26	2,92	16,42	1,59	3,22	0,03	0,11	0,81	
P9	0,12	52	38,58	1,92	3,99	6,51	0,18	1,86	1,87	13,56	2,10	3,67	0,02	0,18	0,25	
C1	0,09	221	79,90	1,74	3,50	103	0,49	7,08	6,79	25,04	8,95	25,97	0,03	0,16	0,23	
Camp. Syndial																
PV1		382				46			0,61	18,1	2,97	1,25				327
PV2		71	8,53					0,47	0,91	20,8	1,11	1,70				
PV3	2,30	191	9,08			16			0,64	18,5		1,51				36
PV4		669	12,00			51	0,26	0,68	2,14	17,6	23,20	1,60				136
PV5		85	83,9		1,46	6,59		0,55	1,47	38,0	1,52	1,76				39
PV6		143	13,2		1,56	0,70			2,68	15,9	2,02	1,40				26
PV7		75	10,9			3,06		0,73	2,60	52	0,59	1,40				44,6
PV8		93	12,9		1,02	6,26		0,65	0,70	26,8	0,53	1,30			0,54	7,56
PV9		61	6,85		0,64			1,22	0,77	34	1,56	1,85				
PV10		113	19,10			10		0,57	3,31	28	1,31	1,76				39,9
PZ1		71	8,3			11		0,52	0,61	20,3	1,07	1,40				9,22
PZ2		1990	11,3			110	0,66	1,02	1,06	43	13,60	1,36			0,46	703
PZ3		92	8,4		1,88	2,17		0,67	1,31	23	6,58	1,69				72
PZ4		728	6,94		1,85	88	0,35	1,86	1,15	18,4	5,77	1,80				453
PZ5		85	15,1		0,74	5,58		1,71	1,48	32	0,46	1,28				29,9
PZ6		84	20,8		0,59	8,48		1,55		68	1,00	1,64				33,3
PZ7		120	17,5		0,50	13,8		1,32	1,00	26,5	1,16	1,79				5,07
PZ8		120	10,9		1,33	3,86		0,84	2,11	21,2	4,09	2,05				2,87
PZ9		98	6,6		0,85	117	0,37	2,34	1,12	24,1	0,63	1,43				34
PZ10		116	16,2			70		2,61		29,3	0,62	1,08				17,4
PZ11		113	6			49	0,26	1,88		35,0	0,83	1,63				105

Tabella 5. Raffronto tra le analisi dei campioni di acqua esterni all'impianto e quelli misurate dalla Syndial. Le concentrazioni sono espresse in µg/L

-  Punti di indagine che non hanno evidenziato superamenti delle CSC di legge per i parametri normati dal D.Lgs. 152/06
-  Punti di indagine che hanno evidenziato superamenti delle CSC di legge per i parametri normati dal D.Lgs. 152/06

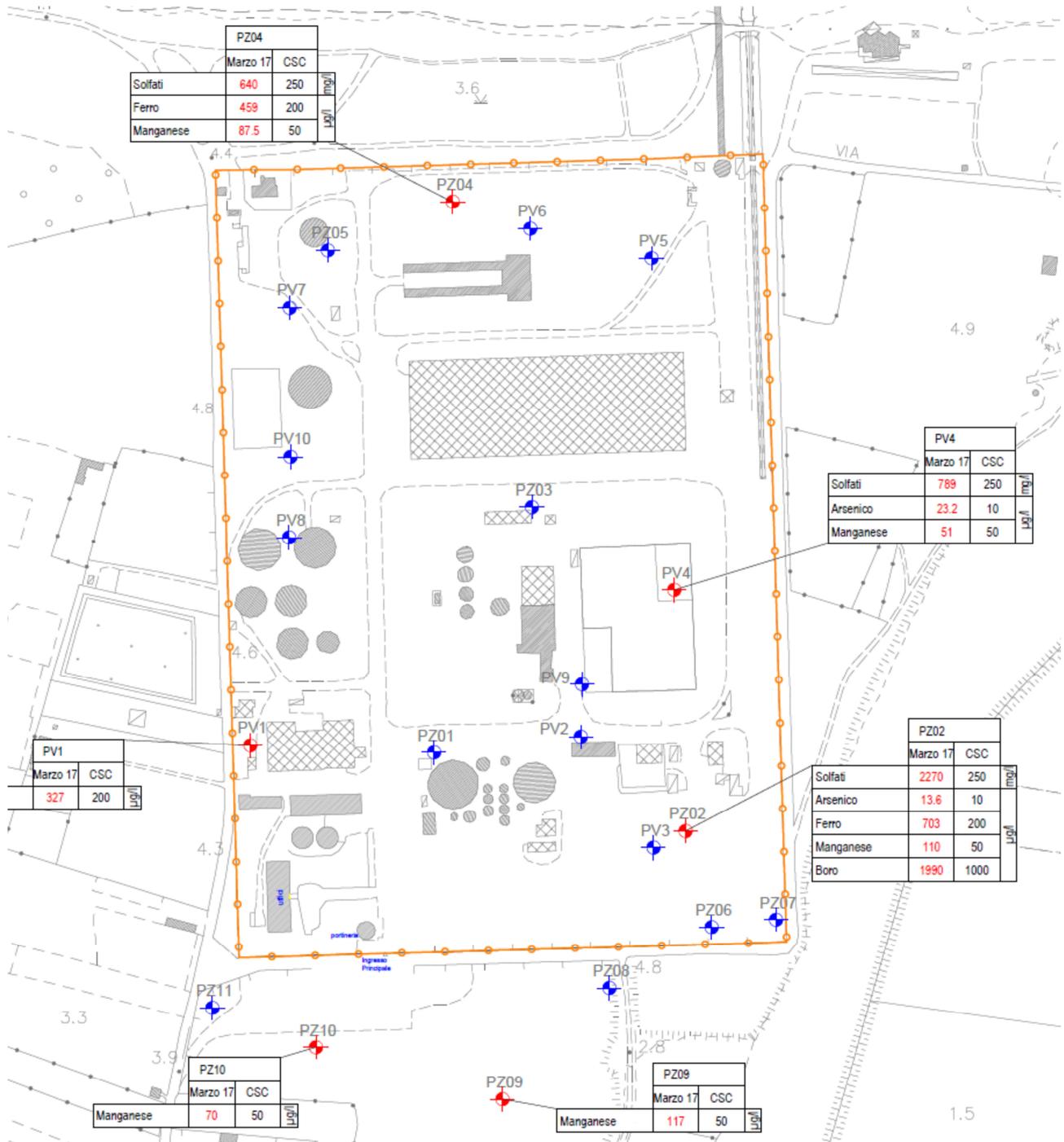


Fig. 1 Planimetria del sito con indicazione dei superamenti della CSC nelle acque di falda – marzo 2017

I dati riportati nel rapporto Syndial indicano che il Manganese mostra valori elevati nei campioni PZ2, PZ4, PZ9 e PZ10, mentre i dati relativi al Selenio sono sempre nei limiti di legge. Inoltre, l'**Arsenico** supera i limiti di legge in due campioni, prelevati rispettivamente dal Piezometro PV4 e PZ2 e anche il Boro supera i limiti di legge nel piezometro PZ2.

Nelle Figure 2a, 2b e 2c vengono messi a confronto i contenuti di metalli pesanti misurati nei diversi campioni prelevati per il presente lavoro di tesi (quadrati blu), e quelli misurati dalla Syndial nei piezometri (rombi fucsia). I limiti di legge sono individuati dalle linee rosse.

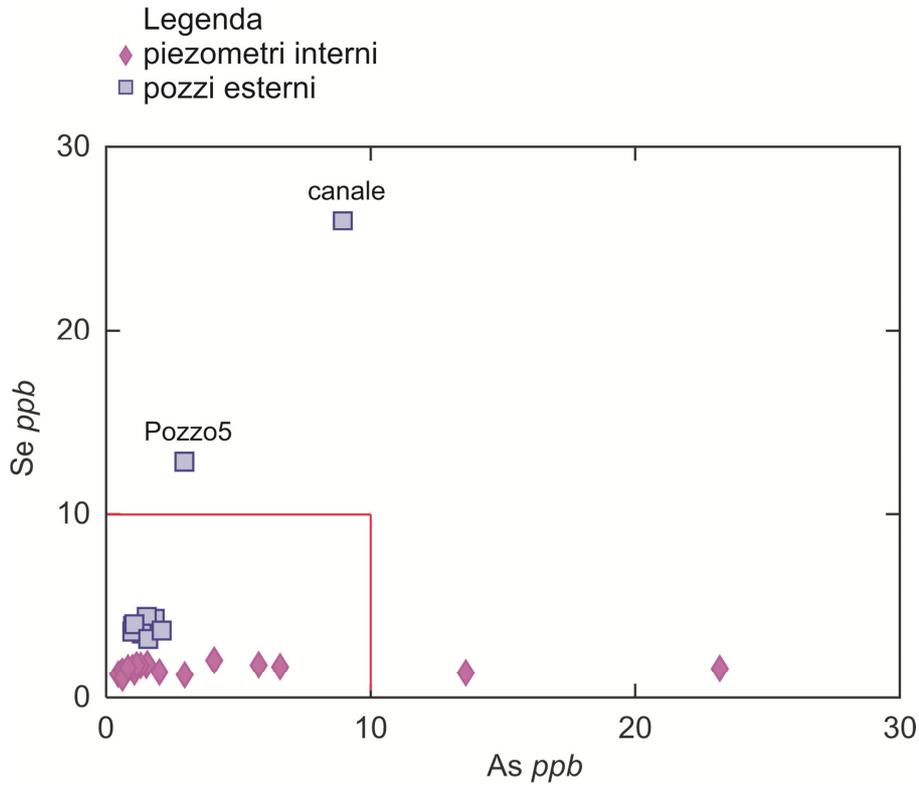


Fig. 2a. Valori di concentrazione di As vs Se.

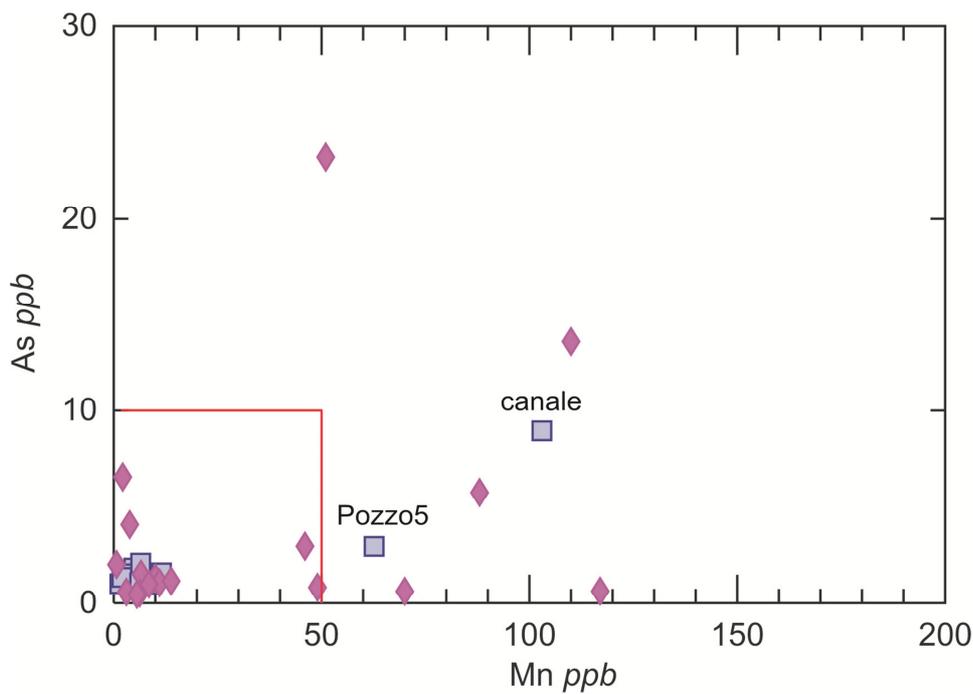


Fig. 2b. . Valori di concentrazione di Mn vs As.

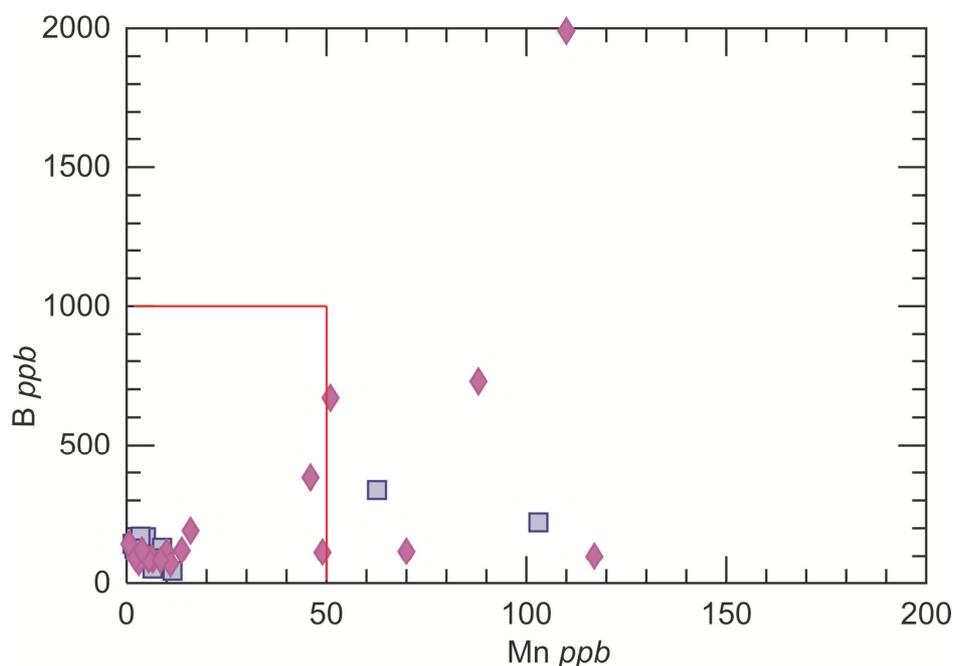


Fig. 2c. . Valori di concentrazione di Mn vs B.

Le concentrazioni degli elementi sono espresse in ppb ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). I limiti di legge sono individuati dalle linee rosse.

Dall'analisi dei risultati appare evidente che l'innalzamento del contenuto di Manganese nel canale di scolo proveniente dall'interno dell'Impianto può essere correlato alle attività di lavorazione dello stabilimento Syndial. Di contro, i valori elevati di Selenio negli stessi campioni di acqua, non possono essere ricondotti alle attività di lavorazione, ma, per spiegarne l'innalzamento, devono essere ricercate cause alternative. Il Selenio esiste in svariate forme, a causa delle sue proprietà fotovoltaiche è spesso utilizzato in elettronica e nelle fotocellule, in passato veniva usato nei diodi, ma, tra i tanti impieghi, bisogna evidenziare che il Selenio è presente nel concime organico e nei fertilizzanti. Considerato che la zona circostante allo stabilimento è un'area prettamente agricola, è ragionevole ipotizzare che la causa del superamento dei limiti di legge sia da attribuire all'utilizzo di fertilizzanti e/o concimi ricchi di Selenio.

Di contro l'incremento di As e B è limitato ad alcuni piezometri interni allo stabilimento, pertanto, certamente il superamento dei limiti di legge è legato alle attività dell'impianto, ma, la loro presenza in un'area così ristretta allo stato attuale non desta preoccupazione al di fuori del perimetro dell'Impianto Syndial.

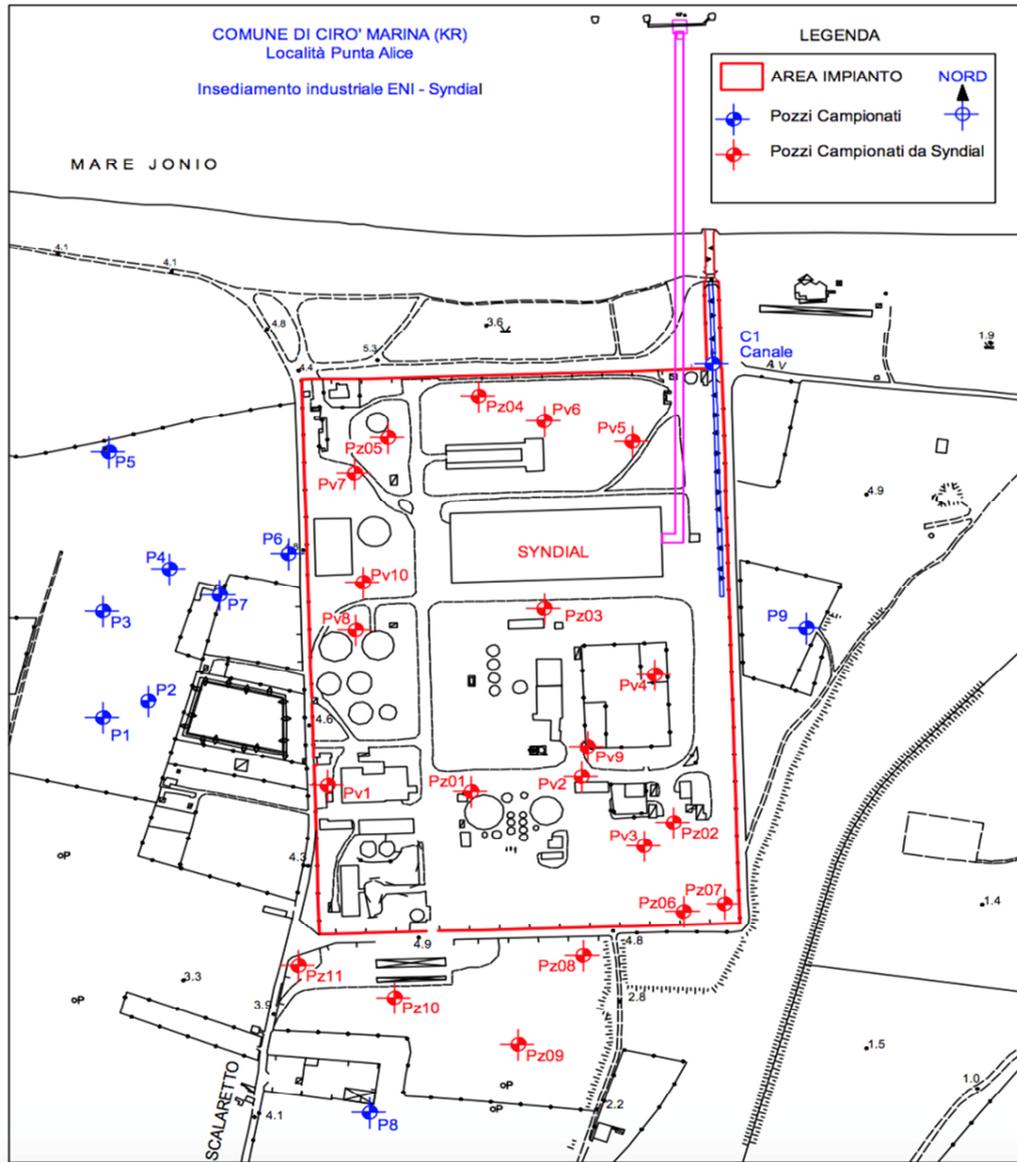


Fig. 3 - Ubicazione dei pozzi campionati e pozzi Syndial.

5.4 Analisi dei Suoli

I risultati delle analisi eseguite sui campioni di suolo (Figura 4) sono stati riportati nella Tabella 6.

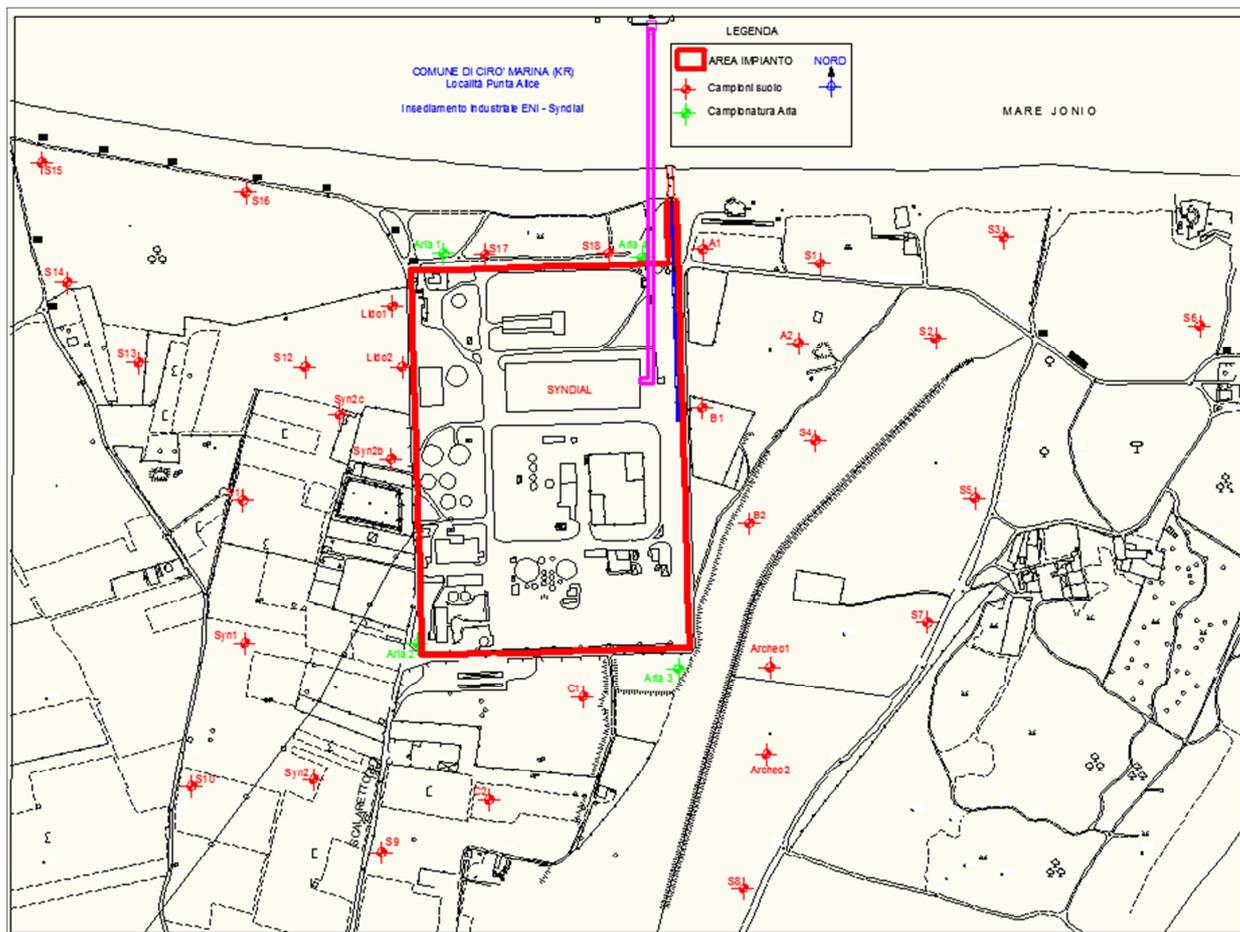


Fig. 4 Planimetria del sito con ubicazione campionatura suoli ed aria

Elementi	Li	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Se	Rb	Mo	Cd	Ba	U	Pb	Bi	
Limite legge Verde		2	90	150		20	120	120	150	20		3			2				100	
Campioni																				
Lido1	25,51	1,78	31,31	20,64	357,75	4,78	12,00	47,38	68,39	5,62	90,95		84,44	0,89	0,15	524,84	1,33	25,58	0,39	
Lido2	27,09	1,96	33,34	24,49	387,36	5,15	13,20	52,04	79,67	5,95	98,04		88,36	0,69	0,16	558,10	1,53	29,14	0,67	
Archeo1	18,05	1,58	20,62	15,10	214,05	3,41	8,25	6,24	50,58	4,36	92,42		87,61	0,38	0,08	579,15	0,94	19,46	0,48	
Archeo2	17,32	1,44	18,99	12,08	238,49	3,13	6,95	5,68	43,50	4,33	93,61		88,61	0,35	0,07	604,69	0,98	19,43	0,25	
Syn1	23,28	1,90	28,84	21,44	361,24	4,51	11,85	23,58	65,11	5,43	100,57		86,58	0,42	0,12	578,46	1,27	23,80	0,39	
Syn2	22,83	1,62	30,53	18,58	429,39	4,52	11,81	23,58	67,46	6,05	103,48		88,05	0,54	0,19	571,82	1,71	26,77	0,42	
Syn2 b	23,75	2,13	23,28	22,44	374,45	4,73	12,82	25,14	87,37	5,49	95,76		89,57	0,41	0,15	582,10	1,30	27,36	0,58	
Syn2 c	23,62	1,81	30,69	18,83	388,52	4,49	12,62	24,19	73,80	5,58	106,25		87,31	0,45	0,14	598,48	1,34	27,00	0,60	
S1	38,57	3,39	96,33	75,08	699,81	13,38	36,30	36,76	118,50	9,86	97,64	0,86	132,18	0,97	0,22	478,01	2,85	36,47	0,39	
S2	17,52	1,40	19,45	30,59	260,59	5,03	13,67	8,51	68,91	6,08	96,28	0,30	75,17	0,36	0,09	356,62	1,21	15,67	0,17	
S3	15,27	1,65	12,95	22,37	251,83	3,79	9,41	4,30	97,11	9,25	112,49	0,30	99,65	0,40	0,11	598,09	1,16	29,33	0,16	
S4	17,18	1,78	24,20	25,78	285,62	4,27	10,93	5,64	79,79	8,45	123,92	0,47	85,35	0,50	0,11	520,84	1,27	19,49	0,16	
S5	27,34	2,44	63,57	57,82	624,77	10,34	26,96	31,66	191,79	8,25	84,33	0,81	112,65	0,67	0,19	433,99	2,14	27,48	0,32	
S6	38,75	3,36	95,64	78,01	821,76	14,24	35,62	44,50	135,84	11,29	106,71	1,03	145,91	0,98	0,26	561,13	3,07	36,11	0,38	
S7	14,61	1,46	16,87	19,58	254,35	3,61	8,84	4,49	78,88	9,18	97,70	0,28	86,09	0,39	0,07	543,32	1,14	18,32	0,11	
S8	15,46	1,51	21,78	23,91	304,53	4,13	10,45	6,73	78,69	7,68	120,21	0,26	77,33	0,44	0,12	495,78	1,23	18,23	0,15	
S9	18,00	1,82	19,92	27,37	272,02	6,41	14,81	8,20	80,03	7,93	99,00	0,14	86,15	0,38	0,10	458,67	1,60	17,37	0,22	
S10	18,71	1,71	23,19	25,65	262,73	5,05	13,87	7,04	91,42	5,84	95,77	0,35	78,56	0,29	0,09	436,44	1,39	18,12	0,19	
S11	20,73	1,76	21,12	32,33	296,13	6,03	16,61	9,10	89,90	7,30	102,97	0,37	75,72	0,38	0,23	404,03	1,40	19,87	0,53	
S12	42,20	3,82	108,34	84,78	833,73	15,22	40,14	41,88	153,08	11,29	115,28	0,99	152,28	1,15	0,27	558,53	3,17	66,50	0,44	
S13	18,74	1,61	22,93	26,00	254,10	4,88	17,07	9,04	105,02	5,61	91,46	0,13	72,86	0,28	0,11	389,34	1,35	16,52	0,19	
S14	14,82	1,61	16,08	20,97	252,12	3,60	8,97	3,46	64,72	8,22	122,64	0,17	101,24	0,30	0,06	628,51	1,13	18,94	0,13	
S15	19,98	1,68	28,51	30,46	318,39	6,28	17,14	10,96	81,65	8,88	89,24	0,42	78,03	0,49	0,31	377,09	1,39	20,97	0,25	
S16	20,43	1,83	26,13	30,10	389,76	6,34	19,14	7,51	73,09	8,06	86,80	0,30	78,07	0,45	0,12	385,02	1,40	21,28	0,20	
S17	18,52	1,60	24,52	25,68	261,59	5,14	18,42	7,90	79,47	5,81	98,16	0,34	79,13	0,31	0,10	412,25	1,37	18,39	0,27	
S18	15,54	1,58	14,57	22,18	267,39	3,69	9,76	4,12	64,46	8,26	114,94	0,33	100,10	0,34	0,07	617,93	1,24	19,18	0,17	

Tabella 6. Concentrazioni degli elementi in tracce dei campioni di suolo misurate nel presente lavoro di tesi. Le concentrazioni sono espresse in mg/Kg.

I campioni di suolo mostrano una sostanziale omogeneità. In generale, in tutti i campioni analizzati, i metalli pesanti mostrano valori inferiori ai limiti di legge per le aree di verde pubblico. Fanno eccezione: il Berillio che nei campioni Syn2b, S1, S5, S6 e S12 supera di poco il limite di legge per le aree di verde pubblico pari a $2 \text{ mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$; il Vanadio che supera il limite di $90 \text{ mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$ nei campioni S1, S6 e S12; lo Zinco che nei campioni S5 e S12 supera di poco il limite di legge, infatti nel campione S5 il valore dello Zn è pari a circa $192 \text{ mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$ e nel campione S12 è pari a $153 \text{ mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$, a fronte di un limite di legge di $150 \text{ mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$ per le aree di verde pubblico.

5.4.1 Discussione dei risultati ottenuti

L'elaborazione dei dati ottenuti ha permesso la realizzazione di grafici che rendono immediatamente comprensibile l'andamento delle concentrazioni dei vari elementi nei campioni analizzati.

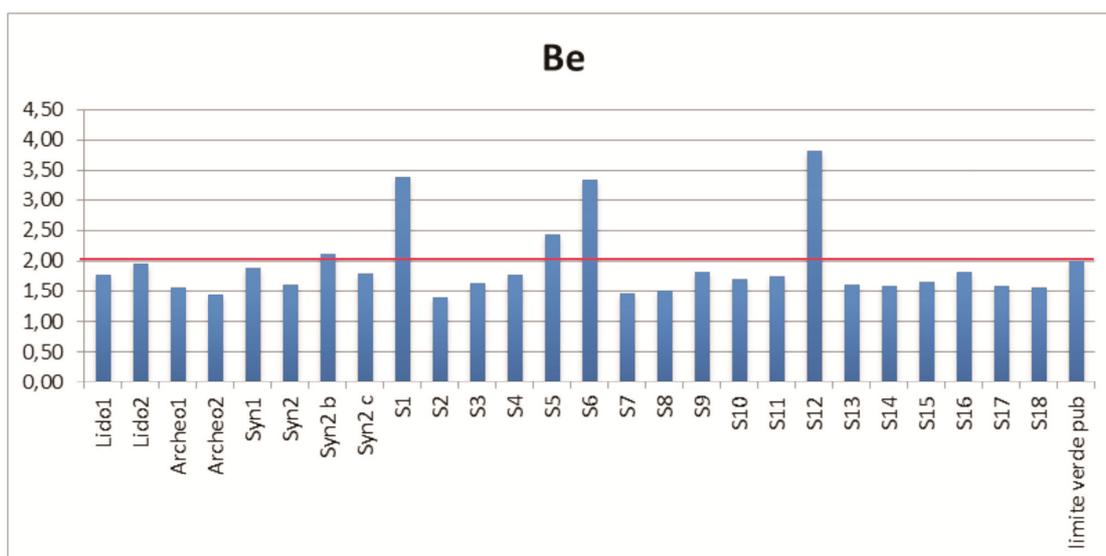


Fig.5. Concentrazioni di Berillio nei suoli analizzati

Nell'ultima colonna per confronto sono stati riportati i limiti di legge.

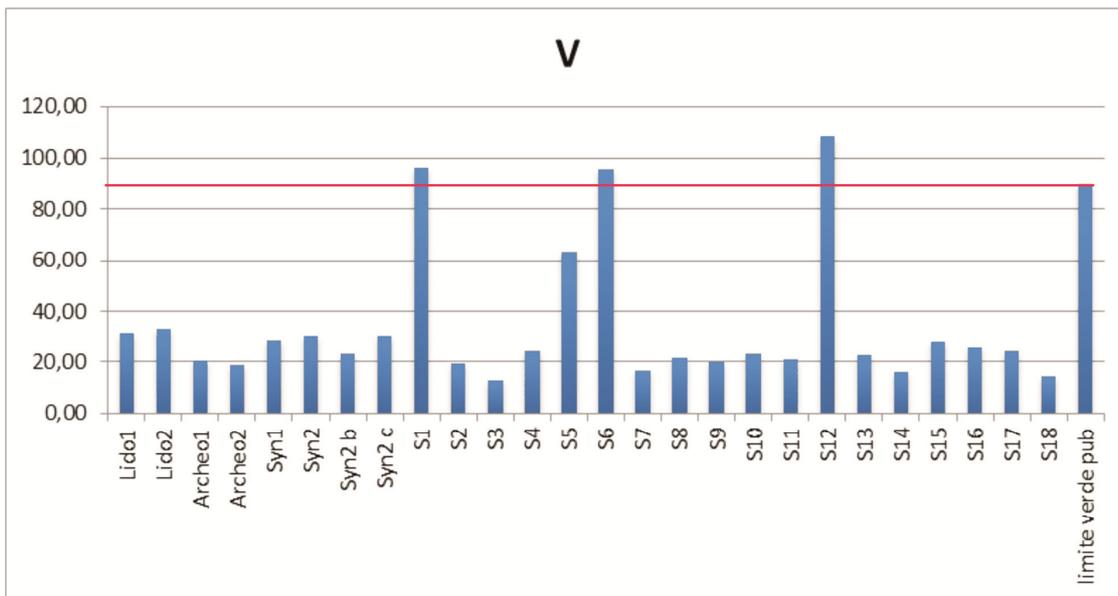


Fig.7. Concentrazioni di Vanadio nei suoli analizzati

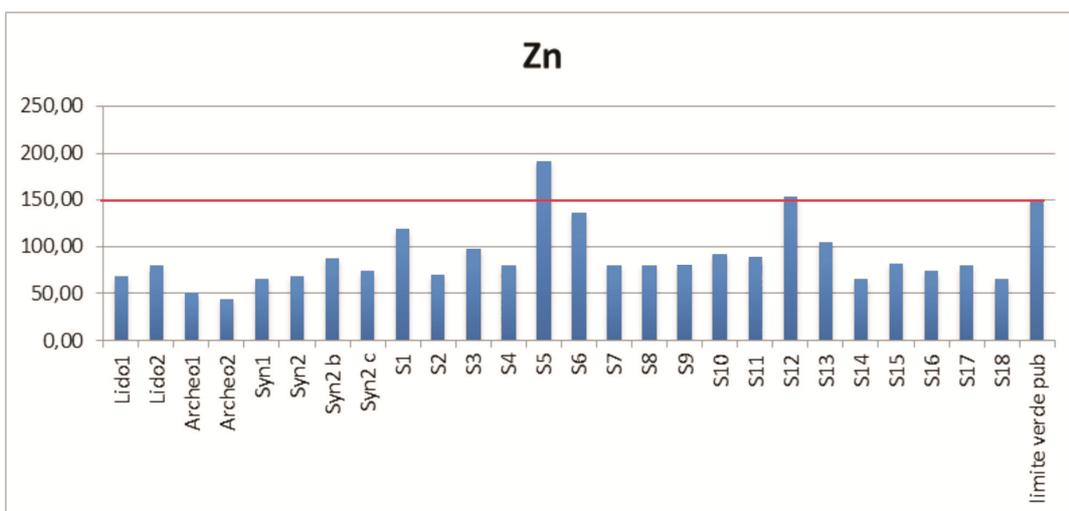


Fig.8. Concentrazioni di Zinco nei suoli analizzati

Lo studio geochimico ha evidenziato che le concentrazioni dei metalli pesanti, nei campioni di suolo analizzati sembrano mantenersi nei “range” accettati dalla normativa. Nel dettaglio il Berillio, il Vanadio e lo Zinco superano i limiti di legge nei punti S1, S5, S6 e S12, come si osserva nelle *Figure 6, 7 e 8*.

Osservando la mappa di campionamento, i suddetti punti non sembrano correlabili fra loro, ma probabilmente l’unica cosa che li accomuna è il fatto di trovarsi su terreni non coltivati e non rimaneggiati dall’uomo. Contrariamente ai composti organici, i metalli non possono essere metabolizzati. La mobilità dei metalli dipende da una serie di fattori, in particolare, nel sistema suolo, dipende dal tipo e dalla natura del suolo

stesso, dalla concentrazione del contaminante di interesse, dalla concentrazione e dal tipo di ioni che possono essere competitivi, dai leganti complessanti, sia organici che inorganici, dal pH, e dallo stato di ossidazione. In genere, diventa quindi impossibile usare dati di letteratura che, non tenendo conto della specificità del suolo e del rifiuto, spesso sono inadeguati per descrivere o prevedere il comportamento dei metalli in un determinato tipo di suolo. I dati devono essere sito-specifici (McLean J.E. et al., 1992). In ogni caso, considerando che i metalli pesanti non sono mobili nell'ambiente, ma tendono a rimanere nel punto della iniziale deposizione e che, dall'interruzione dell'attività lavorativa dello stabilimento, non è stato effettuato nessun intervento di bonifica, è sufficientemente accettabile ipotizzare che le attività dello stabilimento non abbiano provocato inquinamento del suolo nell'area circostante ed esterna al muro di cinta che delimita l'insediamento industriale.

Il presente studio è stato finalizzato al monitoraggio geochimico ambientale e alla valutazione dell'eventuale inquinamento da parte di elementi chimici tossici, metalli pesanti, nei suoli e nelle acque di falda attorno allo stabilimento industriale Syndial sito sul promontorio di Punta Alice a Cirò Marina (Kr).

Sulla base delle analisi condotte, con l'ausilio delle informazioni geologiche, si è giunti alla conclusione che i suoli presenti nell'area oggetto di studio non mostrano arricchimenti anomali in metalli pesanti, mentre concentrazioni superiori ai limiti di legge sono state misurate per alcuni elementi nelle acque di falda.

5.5 Presenza dell'Arsenico nei suoli e nelle acque

5.5.1 Introduzione

La presenza dell'arsenico nei suoli e nelle acque è rilevabile in diverse regioni italiane ed è generalmente dovuta a fenomeni naturali, anche se sono stati evidenziati casi di contaminazione antropica.

L'incremento dell'arsenico nell'ambiente è dovuto in modo significativo alle attività antropiche. Le industrie di ceramiche, le industrie produttrici di componenti elettronici (semiconduttori, circuiti integrati), le industrie di cosmetici, le industrie tessili, i colorifici e le vetriere liberano notevoli quantità di arsenico nell'ambiente soprattutto sotto forma di triossido di arsenico (As_2O_3).

L'arsenico viene impiegato per la preparazione dei pallini da caccia, e per le sue proprietà semiconduttrici trova applicazione in elettronica.

Inoltre la sua presenza nell'ambiente è legata all'attività mineraria, alla fusione dei metalli, alla combustione dei rifiuti, alla produzione di energia con combustibili fossili (carbone o petrolio), all'utilizzo di insetticidi, erbicidi e fungicidi a base di arsenico, di fertilizzanti, utilizzati in pieno campo, ma soprattutto in serra.

5.5.2 Presenza dell'Arsenico nel mondo

In alcune aree dell'Argentina, Bangladesh, Cile, Cina, Ungheria, India, Messico, Romania, Taiwan, Vietnam e in molte zone dell'America (Fig. 9 Smedley e Kinniburgh, 2002) le concentrazioni di arsenico sono superiori ai 50 µg/l. In diverse zone dell'Argentina, in Giappone, Nuova Zelanda, Cile, Islanda, Francia, USA l'arsenico è presente nelle acque termali. In Ghana, Grecia, Thailandia e USA i problemi legati alla presenza dell'arsenico esistono nelle aree interessate da attività mineraria. La presenza di As nelle acque di falda si riscontra sia in condizioni ossidanti che riducenti e sia in climi umido/temperati che aridi.

Particolarmente grave è la situazione ambientale in Bangladesh dove molti pozzi rurali contaminati sono utilizzati per l'irrigazione delle coltivazioni di riso. Sia in Bangladesh che in Bengala si riscontra la presenza di molte specie tossiche dell'As(III) nelle acque di falda delle aree inquinate (Mandal B.K., 2002).



Fig. 9. Aree affette da acque inquinate da arsenico (Smedley e Kinniburgh, 2002)

5.5.3 Presenza dell'Arsenico in Italia

In Italia è stata evidenziata la presenza di concentrazioni anomale di As in diverse regioni (Figura 7) tra cui Lombardia, Toscana, Lazio, Sardegna, Campania e Trentino (Dall'Aglio M., 1996). Il D. Lgs. 31/01, entrato in vigore nel dicembre 2003, ha stabilito che l'arsenico rappresenta uno dei parametri critici per la qualità dell'acqua potabile (vedi Tab. 7), in accordo con le decisioni dell'OMS sulla tossicità di alcune forme di arsenico nelle acque potabili. Dati relativi ai valori di arsenico in Italia ci informano che essi sono frequentemente superiori a 50 µg/L. Inoltre l'aggiornamento sullo stato qualitativo delle acque sotterranee risulta difficoltosa a causa della copertura disomogenea delle reti di monitoraggio regionali.

MATRICE AMBIENTALE	DESTINAZIONE D'USO	VALORE PRESCRITTO	UNITÁ	TIPO VALORE	RIF. LEGISLATIVO
Aria ambiente	-	6	ng/m ³	tenore tot su PM ₁₀ - valore obiettivo - media su anno civile	D.Lgs. n.152/2007 (Direttiva 2004/107/CE)
Acque	consumo umano	10 ⁽¹⁾	µg/l	limite massimo	D.Lgs. n.31/2001 (Direttiva 98/83/CE)
Acque superficiali interne	-	10	µg/l	Standard di Qualità Ambientale - media annua	D.Lgs. n.152/2006 Parte III (mod. DM 14/4/2009) (Direttiva 2000/60/CE)
Altre acque di superficie (marino-costiere e di transizione)	-	5			
Suolo e sottosuolo	verde pubblico, privato e residenziale	20	mg/kg s.s.	Concentrazione Soglia di Contaminazione ⁽²⁾	D.Lgs. n.152/2006 Parte IV
	commerciale ed industriale	50			
Acque sotterranee	-	10	µg/l		
(1) Regioni e Province possono stabilire deroghe entro il limite massimo di 50 µg/l (DM Salute 22/12/2004) per un periodo massimo di 3 anni (in realtà vi sono regioni ancora in deroga) "purché nessuna deroga presenti potenziale pericolo per la salute umana e sempreché l'approvvigionamento di acque destinate al consumo umano conformi ai valori di parametro non possa essere assicurato con nessun altro mezzo congruo"					
(2) per il suolo le CSC sono da rispettare su campioni privi della frazione > 2 cm (da scartare in campo) e sull'aliquota di granulometria < 2 mm sulla totalità dei materiali secchi, comprensiva anche dello scheletro					

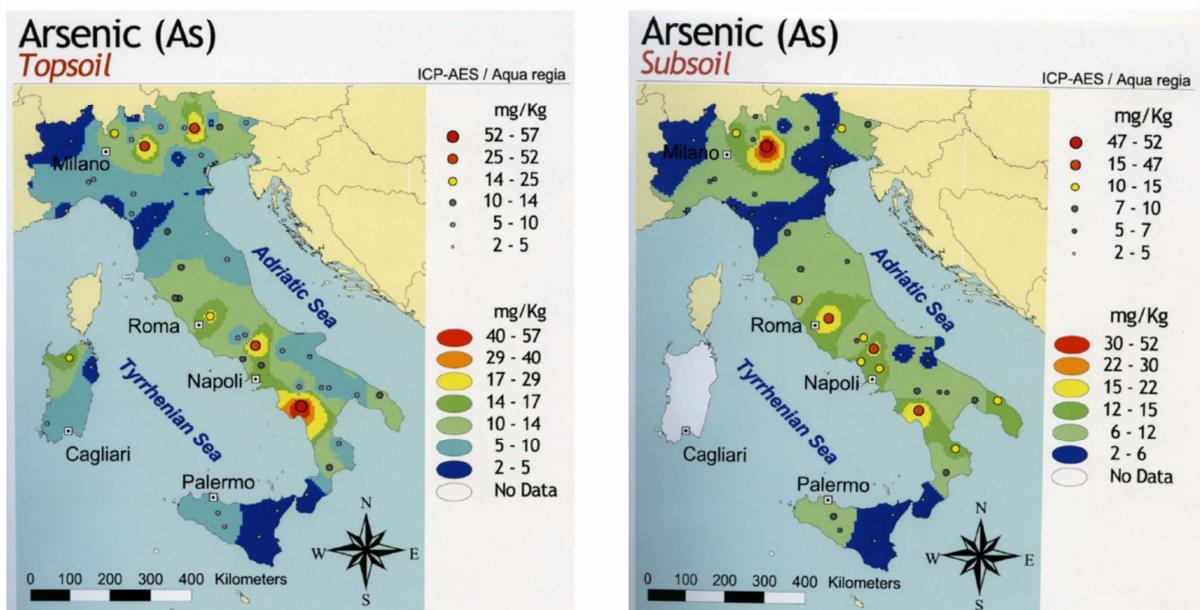
Tabella 7. Valori prescritti dalla normativa per la concentrazione dell'arsenico in diverse matrici ambientali

Ciò nonostante sono disponibili dati sulle acque sotterranee di molti comuni di Emilia Romagna e Lombardia (Zavatti a. et all., 1995), del Mediobrenta (Veneto) (Baldantoni E. e Ferronato A., 1996), e della provincia di Mantova (Prandi N., 1998); sulle acque di sorgente e dei laghi del Lazio settentrionale e sulle acque sotterranee dei Campi Flegrei (Napoli) (Dall'Aglio M., 1996). Tra le aree maggiormente inquinate la Piana di Scarlino, nel Grossetano (Toscana), presenta una combinazione di fattori, naturali e antropici che ha determinato, in alcune località, un accumulo di arsenico nei suoli fino a concentrazioni di 1000 mg/kg. Le cause che hanno determinato questo inquinamento sono state attribuite sia alle alluvioni del Fiume Pecora, particolarmente ricco di Sali di arsenico insolubili depositati ed inglobati nei sedimenti argillosi

(<http://www.nuovasolmine.it/>), sia alle attività industriali per la lavorazione della pirite ed alle attività paleo-industriali (Arpat, 2001). La concentrazione di As nei suoli della zona mediana della Piana è compresa tra i 20 mg/kg e i 50 mg/kg.

Anche in Sardegna, nell'area mineraria del Furtei, è stata accertata la presenza di questo elemento in una miniera d'oro ricca di arsenico dove la contaminazione riguarda le acque di falda, che affiorano all'interno degli scavi, con concentrazioni di arsenico intorno a 5 mg/kg. In Piemonte elevate concentrazioni di As si trovano soprattutto nella Valle Anzasca, dove sono presenti miniere aurifere già dall'epoca romana. Concentrazioni elevate di questo elemento sono state riscontrate nei suoli, nei sedimenti della Valle, e nelle acque superficiali e di falda. In Italia manca ancora una raccolta sistematica delle informazioni relative alla presenza di arsenico nelle acque utilizzate come approvvigionamento per usi potabili e di quelle distribuite in rete. Fig. 10 (Mantelli F., 2002).

DISTRIBUZIONE DI ARSENICO IN TOPSOIL E NEL SOTTOSUOLO



In: Atlante geochimico-ambientale d'Italia (De Vivo B. et al., 2009)

Fig. 10

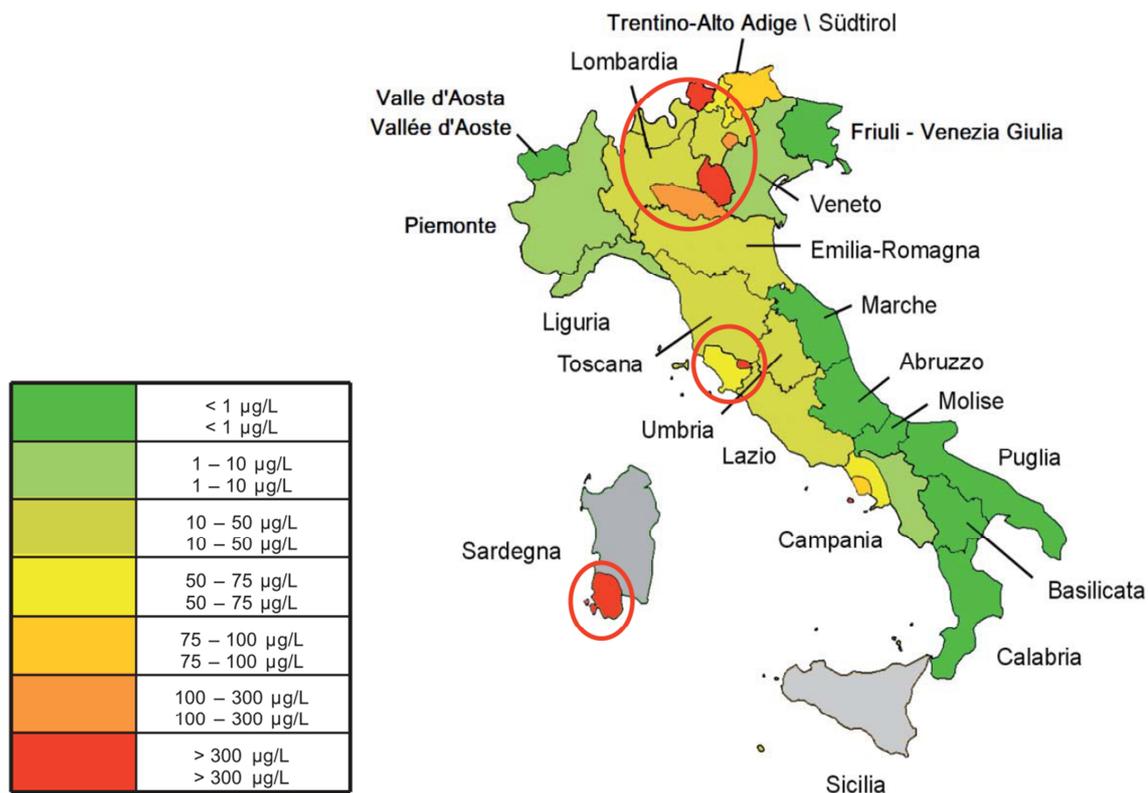


Fig. 11. Presenza di arsenico nelle acque utilizzate come approvvigionamento per usi potabili e di quelle distribuite in rete. (Mantelli F., 2002)

REGIONE	MEDIA PER MACROSETTORE ANNI 1990-1995-2000-2005 (kg/anno)							Totale	Contributo Regioni
	01 Produzione energia e trasform. combustibili	02 Combustione non industriale	03 Combustione nell'industria	04 Processi produttivi	08 Altre sorgenti mobili e macchinari	09 Trattamento e smaltimento rifiuti			
VENETO	599,92	91,41	10231,07	130,47	10,91	3,85	11067,63	29,6%	
LOMBARDIA	420,92	259,76	4482,00	468,25	2,75	5,21	5638,89	15,1%	
TOSCANA	147,75	46,70	4278,09	39,10	11,14	10,71	4533,49	12,1%	
PUGLIA	324,24	19,87	2086,24	191,39	9,59	0,29	2631,62	7,0%	
CAMPANIA	33,46	16,67	2355,09	22,81	12,62	0,90	2441,55	6,5%	
EMILIA ROMAGNA	148,04	92,89	2087,21	5,95	3,86	7,53	2345,47	6,3%	
PIEMONTE	61,67	67,44	1203,69	103,01	1,06	1,21	1438,08	3,8%	
LAZIO	492,89	53,06	777,30	0,01	10,03	0,32	1333,62	3,6%	
SARDEGNA	270,01	26,91	918,76	5,50	9,23	2,45	1232,85	3,3%	
FRIULI VENEZIA GIULIA	115,56	30,12	789,28	41,51	3,47	9,97	989,91	2,6%	
LIGURIA	429,59	20,26	477,08	34,96	8,04		969,93	2,6%	
SICILIA	399,81	15,35	483,32	15,26	14,07	1,13	928,95	2,5%	
ABRUZZO	30,10	8,82	488,78		1,48	1,64	530,81	1,4%	
CALABRIA	115,65	6,36	279,78		1,46	0,20	403,43	1,1%	
UMBRIA	63,59	5,46	172,17	53,69	0,28	0,00	295,19	0,8%	
MARCHE	8,25	14,26	257,36	2,31	3,14	0,00	285,33	0,8%	
TRENTINO ALTO ADIGE		48,01	168,96	23,17	0,22	0,14	240,50	0,6%	
BASILICATA		2,70	48,08	17,06		0,00	67,84	0,2%	
VALLE D'AOSTA		9,99	9,75	8,84			28,58	0,1%	
MOLISE	1,21	1,05	23,87		0,19	0,00	26,32	0,1%	
Totale	3662,68	837,07	31617,86	1163,29	103,53	45,54	37429,99		
Contributo macrosettori	9,8%	2,2%	84,5%	3,1%	0,3%	0,1%			

Tabella 8. Media delle emissioni in aria stimate per gli anni 1990, 1995, 2000 e 2005, per regione e per macrosetto della classificazione CORINAIR (Rielaborazione da ISPRA, 2010b)

In Tabella 8 sono riportati i valori medi di emissioni di arsenico per regione e per tipologia di attività antropica (macrosettori CORINAIR).

Da tali dati risulta evidente come domini il contributo proveniente dalla **Combustione industriale**.

Fra le fonti bibliografiche più complete per i fattori di emissione vi sono i rapporti a cura dell'Environmental Protection Agency (<https://www.epa.gov/>) degli Stati Uniti, e in ambito europeo sicuramente i fattori di emissioni raccolti e proposti nell'ambito del progetto Corinair, raccolti in successive versioni dell'EMEP/EEA Emission Inventory Guidebook (<https://www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-guidebook-2016>), presentano le migliori caratteristiche di completezza e affidabilità.

In Tabella 9 è riportata l'articolazione settoriale, con riferimento esclusivo ai settori che emettono arsenico in aria, in modo da poterne individuare le maggiori fonti industriali di emissione.

CODICE	DESCRIZIONE
030100	Combustione nelle caldaie, turbine e motori e a combustione interna
030101	Caldaie con potenza termica ≥ 300 MW
030102	Caldaie con potenza termica ≥ 50 e < 300 MW
030103	Caldaie con potenza termica < 50 MW
030104	Turbine a gas
030105	Motori a combustione interna
030106	Altri sistemi (condizionatori, ecc.)
030200	Forni di processo senza contatto
030203	Altoforni
030204	Forni per gesso
030300	Processi di combustione con contatto
030301	Impianti di sinterizzazione e pellettizzazione (eccetto 040209)
030302	Forni siderurgici di riscaldamento successivo
030303	Fonderie di ghisa ed acciaio
030304	Produzione di piombo di prima fusione
030305	Produzione di zinco di prima fusione
030308	Produzione di zinco di seconda fusione
030309	Produzione di rame di seconda fusione
030310	Produzione di alluminio di seconda fusione
030311	Cemento
030314	Vetro piano
030315	Contenitori di vetro
030316	Lana di vetro (eccetto l'uso di solventi)
030317	Altro vetro

Tabella 9 – Settori del macrosettore CORINAIR 03 caratterizzati da emissioni di arsenico (ISPRA, 2009)

La normativa sull'**IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control)**, ossia “Prevenzione e Riduzione Integrata dell’Inquinamento”, subordina l’attività degli impianti industriali che rappresentano un elevato potenziale di inquinamento ad una particolare autorizzazione pubblica (denominata “Autorizzazione Ambientale

Integrata” AIA) che racchiude in un unico atto amministrativo il permesso di rilasciare inquinanti nell’aria, nell’acqua e nel suolo.

L’attuale normativa di riferimento è il Titolo III bis della Parte II del D.lgs del 3 aprile 2006 N°152 (disciplina VIA, VAS e IPPC) introdotto all’interno del Codice Ambientale dal D.lgs 128/2010, e poi ampiamente modificato dal D.lgs 4 marzo 2014 N°46 che ha recepito la Direttiva Europea 2010/75/UE sulle emissioni industriali.

REGIONE	SIGLA PROV.	RAGIONE SOCIALE	NOME COMPLESSO	CODICE ATTIVITÀ IPPC	EMISSIONE 2006 (kg/a)*
PIEMONTE	NO	SARPOM S.P.A.	SARPOM - Raffineria di Treiate	1.2	35
LOMBARDIA	PV	ENI S.P.A.	RAFFINERIA DI SANNAZZARO DE' BURGONDI	1.2	59,2
	MN	ENDESA ITALIA S.P.A.	CENTRALE TERMOELETTRICA DI OSTIGLIA	1.1	31,1
	MN	ENDESA ITALIA S.P.A.	CENTRALE TERMOELETTRICA DI OSTIGLIA	1.1	4,3
VENETO	VI	SAINT GOBAIN VETRI S.P.A.	Stabilimento di Lonigo	3.3	21,6
	VE	ENEL PRODUZIONE SPA	IMPIANTO TERMOELETTRICO DI FUSINA	1.1	352,3
FRIULI VENEZIA GIULIA	UD	ACCIAIERIE BERTOLI SAFAU S.P.A.	Acciaierie Bertoli Safau S.p.A.	2.2	28
TOSCANA	LI	EDISON	CENTRALI TERMOELETTRICHE DI PIOMBINO	1.1	1,2
	LI	EDISON	CENTRALI TERMOELETTRICHE DI PIOMBINO	1.1	121,9
MARCHE	MC	SACCI COMMISSIONARIA S.P.A.	cementeria di Castelraimondo	3.1	29,2
PUGLIA	BR	ENEL PRODUZIONE SPA	CENTRALE TERMOELETTRICA Federico II (BR SUD)	1.1	24,1
SICILIA	CL	RAFFINERIA DI GELA SPA	RAFFINERIA DI GELA SPA	1.2	25,2
	CT	ST MICROELECTRONICS	sito di Catania	6.7	57
	SR	ISAB ENERGY S.R.L.	ISAB ENERGY Impianto IGCC	1.1	196,8
	SR	ERG NUOVE CENTRALI S.P.A.	ERG Nuove Centrali Impianti Nord	1.1	34,9
SARDEGNA	SS	ENDESA ITALIA S.P.A.	CENTRALE TERMOELETTRICA DI FIUME SANTO	1.1	147,3
	SS	ENDESA ITALIA S.P.A.	CENTRALE TERMOELETTRICA DI FIUME SANTO	1.1	0,1
	CA	SARAS RAFFINERIE SARDE S.P.A.	Saras Raffinerie Sarde S.P.A.	1.2	3,7
	CA	SARAS RAFFINERIE SARDE S.P.A.	Saras Raffinerie Sarde S.P.A.	1.1	62,1
	CI	ENEL PRODUZIONE SPA	UB Sulcis - ITE Portoscuso	1.1	240,8
TOTALE					1475,8
1.1 Impianti di combustione con potenza termica di combustione di oltre 50 MW.					
1.2. Raffinerie di petrolio e di gas.					
2.2. Impianti di produzione di ghisa o acciaio (fusione primaria o secondaria), compresa la relativa colata continua di capacità superiore a 2,5 tonnellate all'ora					
3.1. Impianti destinati alla produzione di clinker (cemento) in forni rotativi la cui capacità di produzione supera 500 tonnellate al giorno oppure di calce viva in forni rotativi la cui capacità di produzione supera 50 tonnellate al giorno, o in altri tipi di forni aventi una capacità di produzione di oltre 50 tonnellate al giorno					
3.3. Impianti per la fabbricazione del vetro compresi quelli destinati alla produzione di fibre di vetro, con capacità di fusione di oltre 20 tonnellate al giorno					
6.7. Impianti per il trattamento di superficie di materie, oggetti o prodotti utilizzando solventi organici, in particolare per apprettare, stampare, spalmare, sgrassare, impermeabilizzare, incollare, verniciare, pulire o impregnare, con una capacità di consumo di solvente superiore a 150 kg all'ora o a 200 tonnellate all'anno					

Tabella 10 – Emissioni di arsenico in aria da impianti soggetti ad IPPC e superiori alla soglia di dichiarazione (20 kg/a) (INES, 2006)

Si osserva che: gli impianti IPPC che emettono maggiormente arsenico in aria sono le centrali termoelettriche di Fusina (VE) e di Portoscuso (CI), entrambe alimentate in prevalenza a carbone con, rispettivamente, ca. il 24% ed il 16,3% del totale da tali impianti. Complessivamente sono proprio gli impianti di combustione (attività IPPC 1.1) a produrre l'84,5% delle emissioni di arsenico in aria

5.5.4 Presenza dell'Arsenico nell'Impianto Syndial di Cirò Marina

Per quanto riguarda il PIANO DI CARATTERIZZAZIONE DELLO STABILIMENTO SYNDIAL DI CIRÒ MARINA (KR) AI SENSI DEL D.Lgs. 152/06 E S.M.I. (Pag. 5 di 36), la Syndial sostiene: *“I composti eccedenti le CSC (Solfati, Manganese, Ferro e Arsenico) non sono correlabili alla pregressa attività industriale svolta nel Sito; nello specifico, Solfati, Manganese e Boro verosimilmente potrebbero essere ascrivibili all'ubicazione geografica dell'area in relazione alla prossimità al mare, mentre la presenza di Arsenico e Ferro in due piezometri, con concentrazioni di entità modesta e dello stesso ordine di grandezza delle CSC, potrebbe essere connessa ad un fondo naturale presente nei terreni”*. Questa giustificazione non trova conforto né nei dati di letteratura (*Figura 10 e Figura 11*, né nei risultati delle numerose analisi effettuate in tutta l'area esterna all'Impianto stesso, per cui la correlazione tra attività svolta nel ciclo di lavorazione e valori “anomali” appare evidente.

Infatti, in nessun campione dell'area esterna all'Impianto troviamo alto il valore dell'Arsenico, per cui sembra ovvio legare la fase di lavorazione alla contaminazione della falda sottostante.

In particolare data la vicinanza di tali punti, in cui si riscontrano valori di As, B e Solfati elevati, con la centrale elettrica, è sicuramente questa unità, dell'intero Stabilimento, ad aver contaminato l'area circostante.

5.6 Analisi Aria

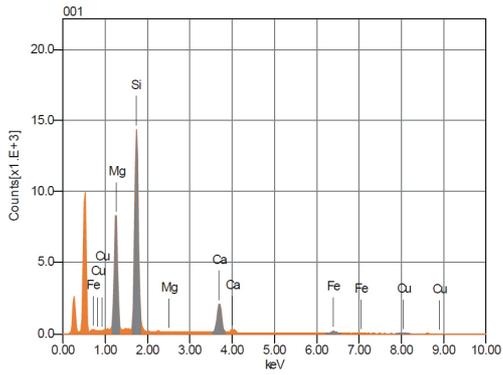
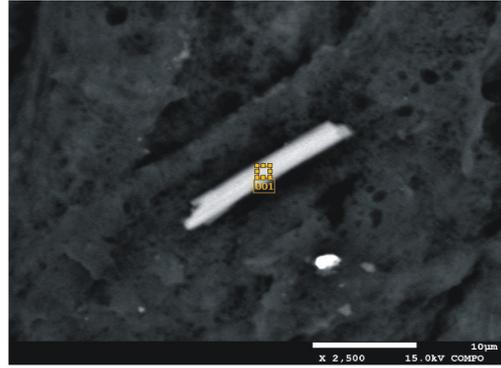
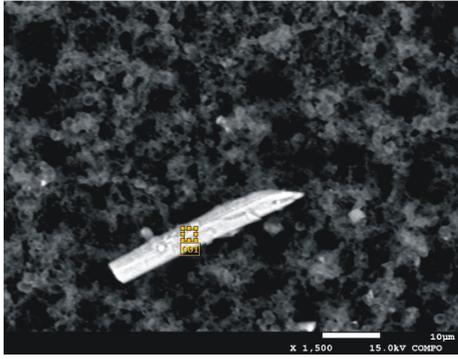
PLANIMETRIA CAMPIONATURA ARIA



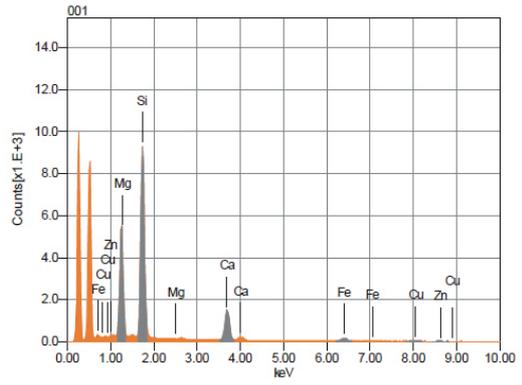
Fig. 12. Punti di campionamento

L'analisi dei campioni prelevati nei punti riportati in Figura 12, in alcuni casi, evidenziano la presenza, seppur in minima quantità, di fibre riconducibili a minerali dell'amianto. Nella Figura 13 sono riportate le immagini delle fibre rinvenute sui filtri con la relativa microanalisi. Si tratta di Tremolite ($\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ - dal nome della Val Tremola in Svizzera), uno dei minerali del gruppo degli anfiboli che per la normativa italiana va sotto il nome di amianto.

Comunque, la bassa presenza di fibre d'amianto, di gran lunga inferiori ai limiti di legge ci ha indotto a decidere di non effettuare ulteriori prelievi.



Formula	mass%	mol%	Cation	Sigma	Net	K ratio	Line
MgO	23.50	31.28	4.97	0.03	65685	0.0429342	K
SiO ₂	57.06	50.95	8.10	0.06	126116	0.0923636	K
CaO	15.78	15.10	2.40	0.04	25267	0.0461194	K
FeO	2.90	2.17	0.34	0.02	2196	0.0080287	K
CuO	0.76	0.51	0.08	0.02	376	0.0020605	K
Total	100.00	100.00	15.90				



Formula	mass%	mol%	Cation	Sigma	Net	K ratio	Line
MgO	22.67	30.43	4.89	0.03	41917	0.0273623	K
SiO ₂	54.93	49.47	7.94	0.05	81651	0.0597189	K
CaO	16.09	15.53	2.49	0.03	17505	0.0319088	K
FeO	4.17	3.14	0.50	0.02	2144	0.0078304	K
CuO	1.10	0.75	0.12	0.02	369	0.0020176	K
ZnO	1.04	0.69	0.11	0.03	259	0.0019079	K
Total	100.00	100.00	16.06				

Fig. 13: SEM/EDX - Campioni rappresentativi del prelievo di aria

Cap. 6

ANALISI E APPLICAZIONE DI UNO STRUMENTO DI VALUTAZIONE AMBIENTALE:

Life Cycle Assessment

6.1 Introduzione

Il Life Cycle Assessment (Valutazione del Ciclo di Vita) rappresenta uno degli strumenti fondamentali per l'attuazione di una Politica Integrata dei Prodotti nonché il principale strumento operativo del "Life Cycle Thinking": si tratta di un metodo oggettivo di valutazione e quantificazione dei carichi energetici ed ambientali e degli impatti potenziali associati ad un prodotto/processo/attività lungo l'intero ciclo di vita, dall'acquisizione delle materie prime al fine vita ("dalla Culla alla Tomba").

È importante sottolineare la valenza non solo ambientale dell'approccio del Life Cycle Thinking, ma anche quella sociale ed economica. L'approccio Social Life Cycle Assessment, consiste nell'analisi degli impatti sociali nel life cycle di un prodotto, ed ha come obiettivo principale la valutazione delle ricadute sociali del prodotto stesso al fine di migliorare le condizioni sociali degli parti coinvolte nell'intero ciclo di vita (lavoratori, consumatori, comunità locale, società, principali attori della catena di produzione). Dal punto di vista economico, il Life Cycle Costing (LCC) è strumento importante che le aziende possono utilizzare per i propri processi decisionali perché consente una valutazione dei costi correlati all'innovazione di prodotto e di processo, in un'ottica di ciclo di vita.

Tra gli strumenti nati per l'analisi di sistemi industriali l'LCA ha assunto un ruolo preminente. La sua evoluzione ed i risultati ottenuti inoltre hanno permesso di allargare il campo anche a settori in cui potesse fornire supporto gestionale. LCA si è quindi estesa ad analisi di servizi ed a sistemi di gestione dove l'unità funzionale deriva dall'utilità del servizio stesso. Un esempio in questo senso sono i sistemi di gestione e smaltimento dei rifiuti, per cui esistono numerosi specifici studi del ciclo di vita.

A livello internazionale la metodologia LCA è regolamentata dalle norme ISO della serie 14040 in base alle quali uno studio di valutazione del ciclo di vita prevede: la definizione dell'obiettivo e del campo di applicazione dell'analisi (ISO 14041), la compilazione di un inventario degli input e degli output di un determinato sistema (ISO 14041), la valutazione del potenziale impatto ambientale correlato a tali input ed output (ISO 14042) e infine l'interpretazione dei risultati (ISO 14043).

Nell'ambito della ricerca sviluppata è stata valutata la possibilità di effettuare un' analisi di valutazione ambientale tramite la metodologia LCA del sito oggetto dello studio. Tale idea nasce dal fatto che nonostante il sito industriale non sia più produttivo l'analisi consente di

effettuare una valutazione degli impatti riferita alla produzione passata da confrontare con il quadro delle indagini ambientali effettuate nel periodo attuale.

Tale confronto consentirà di tirar fuori delle importanti considerazioni relative alla valutazione degli impatti in fase produttiva e in fase quiescente dell'impianto.

In tale capitolo pertanto dopo aver esposto le caratteristiche salienti della metodologia LCA (Fig.1), sarà riportato uno studio di LCA semplificata sull'impianto ed effettuato un confronto con gli impatti generati dallo studio e le analisi ambientali effettuate.

Il motivo dell'uso dell'LCA semplificata è essenzialmente legata alla non produttività dell'impianto.

6.2 La metodologia LCA



Fig.1 Analisi del Ciclo di Vita – Life Cycle Assessment

L'analisi LCA nasce negli anni '60 in ambito industriale per analizzare gli impatti ambientali dei prodotti lungo tutte le fasi del loro ciclo di vita.

La prima LCA è stata eseguita da Coca-Cola, negli anni '60 per selezionare contenitori alternativi alla tradizionale bottiglia in vetro (Fig.2).

Negli anni '70, in USA, la metodologia sviluppata da Coca-Cola fu generalizzata con il nome di REPA (Resources and Environmental Profile Analysis) e si poneva l'obiettivo di confrontare diversi materiali per le medesime applicazioni e di integrare nella valutazione

l'energia e il concetto della limitatezza delle risorse umane. Alla fine degli anni '70 ci fu la pubblicazione del manuale di analisi energetica industriale di Bousted and Hancock dove è presente la prima descrizione di carattere operativo del procedimento di LCA.



Fig.2 La prima LCA è stata eseguita da Coca-Cola, negli anni '60

Negli anni '80 in seguito fu applicata alla valutazione e gestione dei rifiuti pericolosi, per poi essere ulteriormente rifinita, ma senza una standardizzazione ben definita.

Solo negli anni '90 venne coniato il termine LCA durante Congresso SETAC (Society of Environmental Toxicology and Chemistry) (Fig.3).



Fig.3 Logo della SETAC (Society of Environmental Toxicology and Chemistry)

La SETAC ha fornito la prima definizione di LCA: la Life Cycle Assessment rappresenta un “processo oggettivo di valutazione dei carichi ambientali connessi con un prodotto, un processo o un'attività, attraverso l'identificazione e la quantificazione dell'energia, dei materiali usati e dei rifiuti rilasciati nell'ambiente, per valutarne l'impatto ambientale e realizzare così le opportunità di miglioramento ambientale. La valutazione include l'intero ciclo di vita del prodotto, processo o attività, che comprende l'estrazione e il trattamento delle materie prime, la fabbricazione, il trasporto, la distribuzione, l'uso, il ri-uso, il riciclo e lo smaltimento finale.”

Definizione ripresa dall'ISO (International Standard Organization), nel documento ISO 14040, nel quale si sostiene che “l'LCA è un processo di valutazione degli aspetti ambientali associati ad un prodotto o ad un servizio” e “considera gli impatti ambientali lungo la durata

del ciclo di vita del prodotto (dalla culla alla tomba) dall'acquisizione delle materie prime alla produzione, all'uso fino allo smaltimento”.

In sintesi, la valutazione del ciclo di vita è strutturata come una matrice input-output che, sulle righe, riporta tutti i fattori d'impatto sull'ambiente (quali le emissioni atmosferiche, le materie prime consumate, gli scarichi idrici, i rifiuti prodotti, etc.) e, sulle colonne, riporta tutte le fasi e sottofasi (estrazione e trasporto delle materie prime, produzione e trasporto dei prodotti intermedi, produzione, trasporto, distribuzione, uso, riuso e smaltimento del prodotto/servizio analizzato) che compongono il ciclo di vita. Ogni cella di questa matrice mostra il contributo delle singole fasi alla formazione di un dato fattore d'impatto ambientale. In questo modo si evidenziano i “punti deboli” (le fasi con maggiore impatto) e i “punti forti”, da un punto di vista ambientale, del ciclo di vita.

Quando si effettua la valutazione del ciclo di vita occorre innanzitutto affrontarne gli aspetti metodologici. La possibilità di incorrere in equivoci terminologici è assai elevata in un settore di così recente istituzione. Il rischio è che diversi soggetti, pubblici o privati, imprese, associazioni o autorità pubbliche, definiscano con gli stessi termini strumenti di analisi e di valutazione del tutto differenti.

Per evitare tali inconvenienti sono stati redatti dei criteri guida nel campo della valutazione del ciclo di vita.

6.2.3 Le fasi della valutazione del ciclo di vita (LCA)

La struttura di uno studio di LCA, così come proposto dalla normativa ISO 14040, si articola in quattro fasi principali:

1. *Definizione dell'obiettivo e finalità*: Finalità dello studio, definizione del sistema considerato, definizione dell'unità funzionale, tipologie di impatti da considerare nell'analisi del sistema.
2. *Analisi di inventario*: Raccolta dei dati e metodo di calcolo per la valutazione dei flussi in entrata ed in uscita del sistema.
3. *Valutazione degli impatti*: Analisi degli impatti, volta ad evidenziare le modificazioni ambientali dovute al consumo di risorse ed alle emissioni in ambiente provocate dal sistema.
4. *Interpretazione dei risultati*: Interpretazione dei risultati al fine di trarre conclusioni e suggerire variazioni o miglioramenti per minimizzare gli impatti associati al sistema.

6.2.4 Definizione dell'obiettivo e scopo (Goal and scope definition)

Il primo passo da effettuare riguarda la definizione degli obiettivi e degli scopi dell'LCA. Si tratta di uno step fondamentale, poiché è in questa fase che si definiscono gli obiettivi che si intende raggiungere e l'oggetto che si prefigge di analizzare. Tale fase di lavoro è suddivisa a sua volta in quattro distinte sottofasi:

- A) definizione degli obiettivi e degli scopi;
- B) definizione e scelta dell'unità funzionale;
- C) delimitazione del campo di studio;
- D) esame della rappresentatività.

6.2.5 Definizione degli obiettivi e degli scopi

L'ISO 14040 afferma che “l'obiettivo di un LCA deve stabilire senza ambiguità quali siano l'applicazione prevista, le motivazioni che inducono a realizzare lo studio e il tipo di pubblico a cui è destinato, cioè a quali persone si intendono comunicare i risultati dello studio”.

In questa fase ci si pone una serie di domande, definite in delle check-list, tali da condurre a una determinazione degli obiettivi riguardanti la valutazione del ciclo di vita. In generale si può affermare che gli scopi dell'LCA possono essere di tre tipi: *comparativi*, qualora si volessero comparare prodotti o sistemi alternativi, *esplorativi*, se si vogliono analizzare le performance ambientali di un prodotto, di un processo o di un servizio, *indicativi*, se consentono di ricavare indici per la riduzione dei costi e degli impatti ambientali. I confini del sistema del campo di applicazione della LCA devono essere descritti in modo chiaro utilizzando un diagramma di flusso o un diagramma ad albero.

6.2.6 Definizione e scelta dell'unità funzionale

La valutazione del ciclo di vita, ci porta a definire l'impatto ambientale, si basa sui flussi di entrata ed uscita dall'ambiente e per poter essere valutati, devono poter essere rapportati ad una certa unità, chiamata “unità funzionale” (FU) che deve essere un'unità d'uso e di servizio, definita e misurabile.

Da un esame della letteratura, ad esempio, si nota che l'unità di misura per l'FU di LCA di calcestruzzo può variare in modo significativo ed è possibile definirlo sia in funzione del materiale sia in funzione della singola struttura.

Se l'oggetto di studio è il confronto fra l'impatto ambientale di diversi mix design di cemento, come valore del FU può essere utilizzata una proprietà del materiale definita a livello microscopico. Ad esempio, Damineli B. et al. (2010), utilizzarono come valore dell'unità funzionale FU, l'indice di intensità del legante, che misura la quantità totale di legante per m³ di calcestruzzo necessario per fornire una resistenza a compressione pari a 1 MPa.

Un'altra possibile scelta dell'unità funzionale è la quantità di cemento necessaria in un dato elemento strutturale, ad esempio una colonna o una trave, per conferire una data resistenza meccanica e una certa durabilità in un dato ambiente. In questo modo, entra in gioco nell'LCA del calcestruzzo la sostituzione o la riparazione nel tempo. Lo stesso vale se si sceglie di utilizzare come FU la differenza di resistenza. L'impiego di un calcestruzzo ad alta resistenza implica che le dimensioni della struttura, e quindi la quantità di cemento complessivo necessario, può essere ridotto notevolmente. Il beneficio ambientale risultante sarà visibile nell'output dell'LCA. Nel caso in cui l'LCA viene utilizzato per valutare l'impatto di una struttura specifica, l'FU normalmente corrisponde con la struttura stessa. Ad esempio per la costruzione di una strada, può essere preso come unità funzionale 1 Km della stessa.

6.2.7 Delimitazione del campo di studio (confini del sistema)

Si è detto che è necessario definire dei flussi da e verso l'ambiente, ma poiché è impensabile poter comprendere in una LCA la totalità dei flussi, occorre quindi evidenziare e definire l'insieme dei sottosistemi di cui vengono studiati e calcolati i flussi, ovvero il "campo di studio". Non è necessario solo definire i confini del sistema ma anche descrivere l'insieme delle operazioni che hanno luogo all'interno del sistema, mediante un flow chart dei processi.

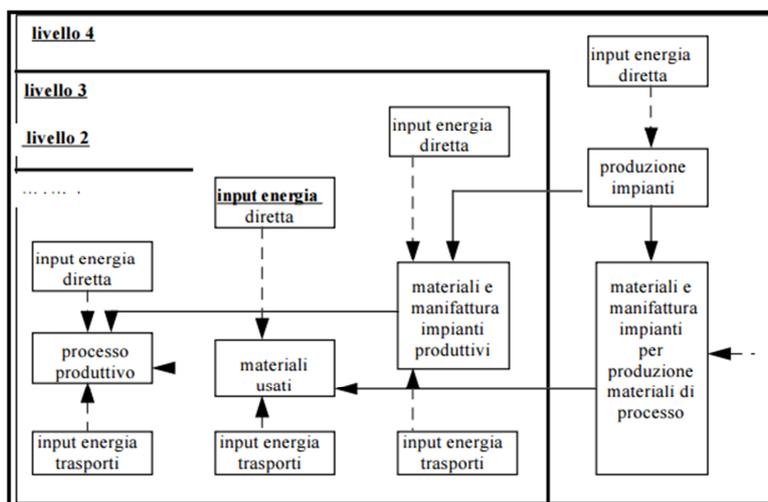


Fig.4 Esempio di uno schema rappresentativo per la definizione dei limiti di un sistema Girardi P.,(2003)

6.2.8 Esame della rappresentatività

La valutazione del ciclo di vita richiede che i dati siano qualitativamente corretti. Occorre innanzitutto discutere la loro rappresentatività (tecnica, geografica, di mercato, temporale) in relazione ai prodotti, ai servizi, ai gruppi di prodotti o servizi, ai processi, ai siti o alle filiere studiate in rapporto al problema posto nella fase di esplicitazione degli obiettivi.

I dati si suddividono in:

- Primari;
- Secondari;
- Terziari.

I dati *primari* sono quei dati che vengono raccolti direttamente sul campo dai siti di produzione, quindi sono derivati da dati reali.

I dati *secondari* sono dei dati che vengono estratti dalla letteratura o provenienti da banche dati. Ad oggi esistono molte banche dati di LCA disponibili e tra queste, quelle riguardanti il settore delle costruzioni in calcestruzzo più importanti sono: Ecoinvent, I-LCA, E-LCA, Boustead, APME.

I dati *terziari*, invece sono ricavati da stime o coefficienti tecnici, per i quali deve essere indicato il metodo di calcolo.

6.2.9 Preparazione del life-cycle inventory

La seconda fase di lavoro dell'LCA è costituita dalla realizzazione dell'inventario. La costruzione dell'inventario consiste nel tradurre in flussi elementari (ovvero in fattori d'impatto sull'ambiente: CO, CO₂, NO_x, Rifiuti, Acque di scarico, etc.) tutti i flussi non elementari (ovvero tutti quei processi intermedi, l'energia, il trasporto, etc.) Tali flussi vengono riferiti all'unità funzionale ed espressi in unità fisiche.

Per tradurre i flussi non elementari in flussi elementari occorre effettuare uno studio dei sottosistemi associati all'unità funzionale: filiera dell'estrazione/acquisizione delle materie prime, filiera della produzione d'energia, filiera del trasporto, etc. La redazione di un Inventario è quindi un'operazione di raccolta e di organizzazione, in un modello, di dati riguardanti gli scambi tra le singole operazioni appartenenti alla catena produttiva e "distruttiva" e tra il sistema industriale complessivo ed il sistema ambiente (Badino V. e Baldo G.L., 1998)

Durante questa fase è fondamentale costruire un diagramma di flusso, che riporti, in maniera il più possibile fedele, tutte le operazioni che concorrono alla realizzazione del prodotto finale.

Da quanto appena detto è facile intuire che la qualità finale di un LCA è direttamente legato alla qualità dei dati di inventario. Per tale motivo si raccomanda un utilizzo di dati raccolti direttamente in campo, ma qualora non fosse possibile, si può ricorrere all'uso di dati *derivati*, ovvero desunti da letteratura o banche dati. La scelta del tipo di dati da usare, in realtà, è legata dalla disponibilità dei dati sulle emissioni, dal costo e dalla precisione richiesta dalla preparazione di un LCI.

6.2.10 La valutazione degli impatti

Le informazioni ottenute dall'analisi di inventario costituiscono la base di partenza per valutazioni di tipo ambientale. La terza fase del LCA, detta Life Cycle Impact Assessment (LCIA), si pone l'obiettivo di valutare i potenziali impatti ambientali e a misurare l'entità delle alterazioni provocate dal consumo di risorse e dai rilasci nell'ambiente calcolati nell'inventario.

L'LCIA si compone di più elementi, come descritto nella norma ISO 14044, alcuni obbligatori e altri opzionali. Le fasi obbligatorie del Life Cycle Impact Assessment sono:

a) La *scelta* delle categorie di impatto, degli indicatori di categoria e dei modelli di caratterizzazione;

b) La *classificazione* dei risultati, cioè si passa all'assegnazione dei risultati dell'inventario ad ogni categorie di impatto, ponendo attenzione all'esclusività dell'assegnazione. Alcuni risultati del LCI devono essere assegnati ad un'unica categoria di impatto, mentre altri possono essere collegati a più di una categoria.

c) La *caratterizzazione*, cioè il calcolo degli indicatori di impatto relativi agli ingressi e uscite del sistema. I dati di inventario vengono convertiti in una sola grandezza attraverso i fattori di caratterizzazione, così facendo è possibile fare una sommatoria di tutti i flussi, il cui risultato rappresenta la quantificazione dell'impatto considerato. Generalmente è un valore numerico dotato di una dimensione.

Nella fase di valutazione degli impatti, come si è detto, i risultati dell'inventario vengono espressi come contributi a rilevanti categorie di impatto ambientale.

Ciascun effetto ambientale è inoltre caratterizzato da una diversa e specifica sfera di influenza (globale, regionale o locale), come rappresentato in tabella.

SCALA	EFFETTO
Globale	Effetto serra Impoverimento dell'ozono Stratosferico Diminuzione delle risorse non rinnovabili
Regionale	Acidificazione del suolo Eutrofizzazione Formazione di smog fotochimico Tossicità cronica (ambientale e umana)
Locale	Tossicità acuta (ambientale e umana) Degradazione dell'area Disturbi di tipo fisico (traffico, rumori)

Tab. 1. Sfera di influenza di ciascun effetto ambientale

Le categorie di impatto possono essere divise in due grandi gruppi:

1) le **categorie di input**, fanno riferimento agli impatti connessi con i materiali e le risorse che vengono utilizzati e consumati dal processo che è oggetto di studio (LCA), quali ad esempio:

- L'estrazione di risorse abiotiche (depositi quali combustibili fossili e minerali, risorse quali acque sotterranee, sabbia e ghiaia, risorse rinnovabili quali energia solare, vento e acque superficiali);
- L'estrazione di risorse biotiche (legname, biomassa in genere);
- L'uso del territorio (crescita dello sfruttamento del terreno, perdita di biodiversità, impegno di spazio fisico).

2) le **categorie di output**, si riferiscono agli impatti causati dalle emissioni nell'ambiente di varie sostanze, ad esempio:

- Riscaldamento globale;
- Impoverimento dell'ozono stratosferico;
- L'acidificazione del suolo;
- La formazione di smog fotochimico;
- L'arricchimento in nutrienti (detto eutrofizzazione per il comparto acqua);
- La tossicità umana;
- L'eco-tossicità (terrestre e acquatica);
- Particolato atmosferico;
- Radiazioni ionizzanti.

Una volta scelta una certa categoria di impatto, si deve anche scegliere l'indicatore con cui rappresentarla.

- Diminuzione delle risorse

Quando si parla di “risorse” è d'obbligo fare una distinzione tra le risorse rinnovabili, anche definite risorse flusso (acqua, aria, energia solare, energia eolica, risorse biotiche) e le risorse non rinnovabili, denominate risorse stock (combustibili fossili e minerali, sabbia, ghiaia, risorse del territorio in generale).

La continua ricerca della disponibilità fisica delle riserve, fa sì che tali risorse siano consumate dall'umanità, sfruttate, ma ovviamente la disponibilità globale di una risorsa è limitata rispetto all'effettiva disponibilità fisica.

Nell'ottica di uno sviluppo sostenibile la diminuzione delle riserve, delle risorse flusso e delle risorse stock assume un'importanza primaria e dipende soprattutto dalla loro grandezza fisica e dal loro grado di impiego.

Nell'ambito della diminuzione delle risorse si prendono in considerazione risorse il cui esaurimento potrebbe accadere in un intervallo di cento anni.

La diminuzione delle risorse può essere calcolata come somma di valori dimensionali che fuoriescono dal seguente rapporto:

$$D = \frac{\text{materia prima utilizzata [kg]}}{\text{produzione annuale materia [kg]}}$$

In questo però non si tiene in considerazione la riserva della specifica materia prima, ignorando quindi il concetto della limitatezza della risorsa. Un approccio più rigoroso consiste nel confrontare il consumo di risorse con il rapporto riserve/produzione:

$$D = C_i/R_i/P_i$$

dove:

- C_i rappresenta il consumo della risorsa considerata;
- R_i rappresenta l'ammontare delle sue riserve;
- P_i è la produzione annuale della risorsa.

In realtà D offre una stima della disponibilità delle riserve in maniera compatibile con i livelli attuali di consumo e produzione.

- Riscaldamento globale

Il meccanismo noto come “effetto serra” è un fenomeno naturale, atmosferico-climatico, che assicura il riscaldamento della Terra, rappresenta, infatti, la capacità di un pianeta a trattenere nella propria atmosfera l'energia proveniente dalla propria stella. Questo fenomeno è legato alla presenza di alcuni gas atmosferici quali: l'anidride carbonica (CO_2), il metano (CH_4), l'ozono(O_3), il vapore acqueo (H_2O) e il protossido d'azoto (N_2O).

La superficie terrestre assorbe la radiazione emessa dal Sole sotto forma di radiazioni a breve lunghezza d'onda (spettro del visibile) e ridistribuisce l'energia ricavata. Questo flusso energetico viene bilanciato dalle radiazioni infrarosse a onde lunghe che la Terra riemette verso lo spazio. Una porzione di questa radiazione infrarossa è tuttavia assorbita dai gas serra naturali presenti nell'atmosfera, provocando quel riscaldamento della superficie terrestre e dell'atmosfera conosciuto come “effetto serra naturale”. Senza questa regolazione la temperatura media della superficie terrestre sarebbe pari a $-18^\circ C$ contro i $15^\circ C$ attuali e la Terra sarebbe un pianeta freddo e inospitale. Negli ultimi anni, però, a causa delle attività umane, è aumentata la presenza dei gas serra nell'atmosfera in maniera continua, ed inoltre sono stati immessi nell'atmosfera anche gas serra di natura sintetica. Ad oggi, dall'analisi di numerose osservazioni scientifiche, emerge che il pianeta si sta scaldando.

Poiché il contributo di un certo gas all'effetto serra dipende da diversi fattori, per rendere comparabili gli impatti dovuti all'emissione di differenti gas serra, ad ogni sostanza è stato assegnato un *Potenziale di Riscaldamento Globale* (GWP, Global Warming Potential), che esprime il rapporto tra l'assorbimento di radiazione infrarossa causata dall'emissione istantanea di 1 grammo di tale sostanza e quello causato da una stessa emissione di anidride

carbonica (sostanza presa come riferimento). Il valore di GWP è funzione anche dell'intervallo di tempo considerato. Per l'LCA in genere si considera un tempo pari a 100 anni.

Complessivamente si valuta l'*Indice di Riscaldamento Globale* (GWI, Global Warming Index), espresso in kg CO₂ equival., è dato dalla seguente relazione:

$$GWI = \sum_i GWP_i \cdot m_i$$

dove m_i è la massa, in grammi, del gas i -esimo considerato, e GWP_i è il potenziale di riscaldamento globale riferito ad un grammo di gas i -esimo.

Chiaramente maggiore è il GWP, maggiore il contributo all'effetto serra.

In sostanza si considera l'anidride carbonica come termine di paragone per definire l'emissione di gas serra, ed essa rappresenta un'unità di misura che permette di pesare insieme emissioni di gas serra diversi con differenti effetti climalteranti.

Ad esempio un grammo di metano che ha un potenziale di riscaldamento globale 62 volte superiore rispetto alla CO₂, viene conteggiata come 62 grammi di CO₂ equivalente.

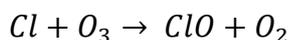
- Impoverimento dell'ozono stratosferico

L'ozono (O₃) è presente in atmosfera con una concentrazione decisamente variabile che va dai 0,05 parti per milione (ppm) a suolo a circa 5 ppm in alte quote (stratosfera). Nonostante la sua bassa concentrazione, l'ozono stratosferico è un costituente di fondamentale importanza per la vita sulla Terra. Difatti se al livello del suolo l'ozono è un inquinante, diversamente nella stratosfera l'ozono risulta invece molto prezioso. Difatti è in grado di assorbire efficacemente la radiazione solare ultravioletta con lunghezza d'onda compresa fra 0,2 e 0,3 μm, che altrimenti risulterebbe letale per le forme di vita terrestri.

L'esposizione eccessiva dell'uomo alla radiazione ultravioletta aumenta il rischio di cancro alla pelle, di depressione del sistema immunitario, di danni alla vista e di dolorosi casi di eritema negli individui di pelle bianca.

L'assottigliamento della fascia di ozono minaccia l'equilibrio alimentare oceanico e marino, causa una riduzione dell'azoto atmosferico che influisce sui raccolti agricoli, aumenta la frequenza di piogge acide e smog ed arreca un rapido degrado a diversi materiali.

I principali gas responsabili della distruzione delle molecole di ozono stratosferico, sono i clorofluorocarburi (CFC) e gli idroclorofluorocarburi (HFC). In particolare le molecole di CFCl_3 e CF_2Cl_2 raggiungono stabilmente la stratosfera dove, per azione della radiazione elettromagnetica con lunghezza d'onda pari a $0,23 \mu\text{m}$, si scindono e liberano atomi di cloro. L'atomo di cloro interagisce con l'ozono secondo la reazione:



Dando luogo a una specie instabile: ClO, detta ipoclorito e a ossigeno molecolare. La molecola di ipoclorito appena formata, reagendo con ossigeno atomico, si dissocia rapidamente perché molto instabile e libera nuovamente atomi di cloro, pronti a distruggere altre molecole di ozono e molecole di ossigeno molecolare. Un singolo atomo di cloro può arrivare a rompere fino a diecimila molecole di ozono prima di tornare sulla troposfera, sotto forma di acido.

L'indice costruito per questa categoria d'impatto è il *potenziale di riduzione dell'ozono* (ODP, Ozone Depletion Potential) la cui sostanza di riferimento è il CFCl_3 , anche conosciuto come CFC-11.

Come nel caso dei GWPs, anche qui il potenziale complessivo, espresso in kg di CFC-11 equivalenti, sarà dato dalla seguente relazione:

$$\text{ODP} = \sum_i \text{ODP}_i \cdot m_i$$

dove:

- ODP_i è il potenziale di diminuzione dello strato di ozono del gas considerato;
- m_i è la massa del generico gas rilasciato, espressa in kg.

Esistono però ancora incertezze sul fenomeno dell'impoverimento dell'ozono stratosferico; infatti, pur essendo riconosciuto l'effetto dannoso dell' NO_2 e dell' N_2O , non è mai stato possibile determinarne i relativi ODP, perché non sono ancora chiari alcuni meccanismi di causa-effetto.

- Acidificazione del suolo

L'acidificazione è quel fenomeno che si genera in seguito all'emissione nel suolo di particolari composti che hanno la capacità di rilasciare protoni; ne consegue l'abbassamento del pH di terreni agricoli, falde acquifere, laghi e foreste. Anche le costruzioni, i monumenti e i materiali in genere riportano danni rilevanti in seguito alle deposizioni acide.

Essendo un impatto ambientale regionale, l'acidificazione dipende molto dalla natura degli ecosistemi riceventi, quindi risulta particolarmente complesso valutare tutti i meccanismi che la generano.

I composti responsabili dell'acidificazione sono quelli che, con l'intervento di catalizzatori (per esempio ossidi di ferro e umidità), riescono a generare ioni idrogeno (H⁺), come SO_x, NO_x, NH_x.

La sostanza di riferimento per la standardizzazione è l'anidride solforosa (SO₂). L'indice costruito è il Potenziale di Acidificazione (AP, Acidification Potential), espresso in kg di SO₂ equivalente.

Il potenziale di acidificazione del sistema in esame è dato dalla seguente relazione:

$$AP = \sum_i AP_i \cdot m_i$$

dove per un generico gas:

- AP_i è il potenziale di acidificazione della sostanza rilasciata,
- m_i è la massa della sostanza, espressa in kg.

- **Formazione di smog fotochimico**

Lo smog fotochimico (Photosmog) costituisce una manifestazione dell'inquinamento atmosferico in ambiente urbano e suburbano. Il termine si riferisce ad un miscuglio di inquinanti, fra i quali predominano gli ossidi di azoto, l'ozono, l'ossido di carbonio, aldeidi e idrocarburi, che si forma nella bassa atmosfera per azione della luce solare sulle emissioni derivanti dalle attività umane.

L'espressione "smog fotochimico" è stata coniata per analogia con lo "smog" convenzionale; anche quest'ultimo interessa le aree urbane, ma si riferisce ad un miscuglio di inquinanti diversi e si manifesta prevalentemente intorno all'alba nella stagione invernale.

Nello smog fotochimico la luce solare fornisce l'energia di attivazione per numerose reazioni chimiche, di conseguenza esso assume intensità massima nel periodo estivo e nelle ore intorno a mezzogiorno.

In sintesi il fenomeno si articola in quattro fasi:

1. Reazione tra i composti organici volatili (COV) e i radicali idrossidi (OH) per formare radicali-perossidi organici;
2. Reazione dei radicali perossidi (ad esempio CH₃OO) con monossido di azoto (NO) per formare NO₂;
3. Reazione del biossido di azoto, in presenza di raggi solari ($\lambda=0,43 \mu\text{m}$) per formare NO e atomi di ossigeno;
4. Reazione degli atomi di ossigeno con le molecole di ossigeno (O₂) per formare ozono.

Durante la seconda fase l'NO₂ può anche reagire con i radicali perossidi e portare alla formazione del perossiacetil-nitrato (PAN) e del perossibenzoil-nitrato (PBzN), molecole altamente irritanti.

I disturbi generati da questo smog, legati essenzialmente alla presenza di ozono, PAN e PBzN negli strati bassi dell'atmosfera, sono irritazione agli occhi, problemi occasionali o cronici all'apparato respiratorio e danni agli alberi e alle coltivazioni (rallentamento della crescita e morte delle piante).

Sebbene lo smog fotochimico sia stato studiato prevalentemente in ambiente urbano, di recente si sono riscontrati processi analoghi in vaste regioni tropicali e subtropicali, determinati dai gas emessi dai periodici incendi delle erbe della savana. In queste aree il fenomeno è favorito dalla radiazione solare che può portare, attraverso le complesse reazioni, ad un livello ozono cinque volte superiore al valore normale.

L'indicatore di conversione utilizzato è il potenziale di formazione di smog fotochimico (POCP, Photochemical Ozone Creation Potentials), espresso in kg di etilene (C₂H₄) equivalente. Il sistema in esame avrà un potenziale di formazione di smog fotochimico derivante dalla seguente relazione:

$$POCP = \sum_i POCP_i \cdot m_i$$

dove:

- $POCP_i$ è il potenziale di formazione di ozono fotochimico relativo al gas rilasciato,
- m_i è la massa del gas rilasciato, espressa in kg.

Questo metodo prevede però fattori di equivalenza solo per i COV.

- Eutrofizzazione

L'eutrofizzazione, detta anche fertilizzazione, è il termine che indica l'eccessivo accrescimento e moltiplicazione disordinata dei vegetali acquatici, soprattutto di alghe, per effetto della presenza nelle acque di dosi assai elevate di sostanze nutritive, che spesso determina uno sviluppo abnorme di alghe. Le sostanze di cui si parla sono in particolare fosforo e azoto e sono dette "biostimolanti". Questo fenomeno si verifica soprattutto nei laghi e nei fiumi a corso molto lento, dove queste sostanze tendono progressivamente a concentrarsi. Il graduale accumulo, che si sviluppa in modo naturale, è stato esasperato dall'uomo con l'immissione nel tempo di grandi quantità di sostanze contenute nelle acque di rifiuto, oltre che nei fertilizzanti utilizzati in agricoltura. Nel corpo d'acqua recettore si instaura allora una reazione a catena: le alte concentrazioni favoriscono la crescita, in particolare durante il periodo estivo, di grandi quantità di plancton, costituito specialmente da microalghe. Con le sfavorevoli condizioni climatiche del periodo invernale (scarsa luminosità, bassa temperatura), la flora acquatica formata in gran parte muore, precipita sul fondo del corso d'acqua e si decompone inducendo l'assorbimento di forti quantitativi di ossigeno. Si instaura così un deficit di ossigeno, cioè si sviluppano condizioni anaerobiche che si estendono costantemente in tutta la massa liquida provocando gravi sconvolgimenti nell'equilibrio biologico dell'ecosistema. In particolare si liberano sostanze tossiche (come ammoniaca e idrogeno solforato) con conseguenti morie di pesci ed altri organismi che esigono un ambiente aerobico e si solubilizzano di nuovo le sostanze nutritive alla base del ciclo.

Contemporaneamente l'acqua tende a intorbidirsi, limitando la trasmissione della luce in profondità e peggiorando ulteriormente la situazione.

Per contrastare l'eutrofizzazione sono necessari interventi che riducano gli afflussi di nutrienti ai corpi idrici (riduzione dei fertilizzanti in agricoltura, depurazione degli scarichi civili ed industriali, trattamento delle acque di scolo delle colture tramite agenti sequestranti ed impianti di fitodepurazione). Si ritiene che il riscaldamento globale contribuirà a peggiorare il fenomeno dell'eutrofizzazione; il riscaldamento delle acque superficiali infatti fa diminuire la solubilità dei gas (e quindi anche dell'ossigeno).

La standardizzazione di tale fenomeno si effettua utilizzando un indice che misura l'attitudine delle diverse sostanze emesse a favorire lo sviluppo di biomassa.

Con lo stesso approccio visto per le altre categorie, è stato costruito un potenziale di eutrofizzazione (NP, Nutrition Potential), espresso in kg di ione fosfato equivalente.

Il sistema avrà un potenziale di eutrofizzazione globale dato dalla sommatoria dei diversi NP, come mostra la seguente relazione:

$$NP = \sum_i NP_i \cdot m_i$$

dove:

- NP_i è il potenziale di eutrofizzazione della generica sostanza;
- m_i è la massa della rispettiva sostanza.

- Tossicità umana

Per tossicità umana si intende un fenomeno fortemente complesso riguardante l'esposizione dell'uomo a composti chimici e biologici nocivi per le cellule del suo corpo. Ad esempio una sostanza altamente tossica per l'uomo è il monossido di carbonio (CO); se respirato anche in piccole quantità il CO si lega all'emoglobina formando un complesso detto carbossi-emoglobina. L'emoglobina, molecola complessa del sangue che ha il compito di trasportare l'ossigeno, si ritrova così a veicolare il CO in tutte le cellule del corpo umano. In un ambiente chiuso l'aumento repentino di CO (dovuto ad esempio ad una stufa che non funziona bene) ha effetti mortali.

Esistono poi sostanze tossiche che si accumulano lungo tutta la catena alimentare perché non sono né degradate né metabolizzate e giungono ad organismi di ordine superiore. È il caso dei Poli-Cloro-Bifenili (PCB) che possono arrivare all'uomo, ad esempio, dopo l'ingestione involontaria di pesce contaminato. I PCB si depositano nel tessuto adiposo e possono procurare dermatiti, danni al fegato e ai reni e, benché non sia stata accertata la loro cancerogenicità, vi è il sospetto che siano anche potenzialmente oncogeni.

Questa categoria di impatto è complessa e non esiste ancora una metodologia condivisa. In letteratura sono stati sviluppati diversi metodi che hanno preso in considerazione il tempo di permanenza degli inquinanti nell'ambiente, la loro tossicità rispetto al tempo di esposizione (basandosi su funzioni dose-effetto) e il loro effetto tossicologico. Il dibattito scientifico, sia in sede ISO che in sede SETAC, ha riguardato la possibilità di introdurre indicatori di categoria sulla salvaguardia nella catena cause-effetto, tra cui il numero di anni di vita persi, noto come YLL (Years of Life Lost), il numero di anni di vita con disabilità,

noto come YLD (Years Lived Disabled) e il numero di anni di vita per rimediare alle inabilità, noto come DALY (Years Disability Adjusted Life) (Cappellaro F., Masoni P., Buonamici R., 2011).

- Eco-tossicità

La eco-tossicità interessa gli ecosistemi, acquatici e terrestri, esposti a sostanze chimiche e biologiche nocive. Il destino di questi inquinanti nell'ambiente dipende da:

- Bioaccumulazione;
- Tassi di degradazione (anaerobica e aerobica, idrolitica e fotolitica);
- Deposizione;
- Evaporazione.

Generalmente l'emotossicità è espressa come la percentuale di specie di piante che vivono in una certa area in condizioni ambientali mutate, ovvero in condizioni di stress dell'ecosistema.

- Particolato atmosferico

Spesso il particolato rappresenta l'inquinante a maggiore impatto ambientale nelle aree urbane, tanto da indurre le autorità competenti a disporre dei blocchi del traffico per ridurre il fenomeno.

Le particelle sospese sono sostanze allo stato solido o liquido che, a causa delle loro piccole dimensioni, restano sospese in atmosfera per tempi più o meno lunghi; le polveri totali sospese vengono anche indicate come PM (Particulate Matter).

Il particolato nell'aria può essere costituito da diverse sostanze: sabbia, ceneri, polveri, fuliggine, sostanze silicee di varia natura, sostanze vegetali, composti metallici, fibre tessili naturali e artificiali, sali, elementi come il carbonio o il piombo, ecc.

Il particolato può essere originato da fonti naturali o può essere di origine antropica.

È possibile distinguere le particelle primarie, sono quelle che vengono emesse come tali dalle sorgenti naturali ed antropiche, dalle secondarie, che si originano da una serie di reazioni chimiche e fisiche in atmosfera. Inoltre si distinguono le particelle fini, che hanno un diametro inferiore a 2,5 µm, dalle grossolane caratterizzate da un diametro superiore.

Le principali fonti naturali di particolato sono le eruzioni vulcaniche, gli incendi boschivi, l'erosione e la disgregazione delle rocce, ma anche da particelle fini che si originano in

seguito alla ossidazione di varie sostanze quali: il biossido di zolfo e l'acido solfidrico, gli ossidi di azoto liberati dai terreni.

Il particolato di origine antropica è invece dovuto: all'utilizzo dei combustibili fossili (riscaldamento domestico, centrali termoelettriche, ecc.); alle emissioni degli autoveicoli; all'usura dei pneumatici, dei freni e del manto stradale; a vari processi industriali (fonderie, miniere, cementifici, ecc.), all'ossidazione degli idrocarburi e degli ossidi di zolfo e di azoto emessi dalle varie attività umane.

Il 94% del particolato presente nell'aria è di origine naturale. La concentrazione nell'aria di queste particelle viene però limitata dalla naturale tendenza alla deposizione per effetto della gravità e dall'azione delle nubi o delle piogge. La loro permanenza in atmosfera è fortemente condizionata dalle dimensioni delle particelle. Quelle che hanno un diametro superiore a 50 micrometri sedimentano piuttosto velocemente causando fenomeni di inquinamento su scala molto ristretta, mentre le particelle più piccole possono rimanere in sospensione per molto tempo, anche fino ad un mese.

Le particelle che possono produrre degli effetti indesiderati sull'uomo sono sostanzialmente quelle di dimensioni più ridotte, che depositandosi nel tratto superiore dell'apparato respiratorio (cavità nasali, faringe e laringe) può generare vari effetti irritativi; questi fenomeni sono molto più gravi se le particelle hanno assorbito sostanze acide (come il biossido di zolfo, gli ossidi di azoto, ecc.). Il particolato ultrafine, caratterizzato da un diametro inferiore a 0,1 micrometri, può addirittura entrare nel circolo sanguigno.

Gli effetti del particolato sul clima e sui materiali sono piuttosto evidenti, infatti il particolato provoca una diminuzione della visibilità atmosferica e una diminuzione della luminosità assorbendo o riflettendo la luce solare.

Un aumento del particolato in atmosfera comporta, inoltre, una diminuzione della temperatura terrestre per un effetto di riflessione e schermatura della luce solare.

L'indicatore utilizzato è il PM_{2,5} equivalente che rappresenta la quantità di polvere sottile con diametro pari o minore a 2,5 µm su un volume di 1 m³ di aria.

- Radiazioni ionizzanti.

Le radiazioni ionizzanti sono particelle e onde elettromagnetiche dotate di elevato contenuto energetico, in grado di rompere i legami atomici del corpo urtato e caricare elettricamente atomi e molecole neutri - con un uguale numero di protoni e di elettroni -

ionizzandoli. La capacità di ionizzare e di penetrare all'interno della materia dipende dall'energia e dal tipo di radiazione emessa, e dalla composizione e spessore del materiale attraversato. Le cellule e i tessuti esposti a radiazioni ionizzanti subiscono lesioni che possono essere temporanee o permanenti a seconda della dose, della via di esposizione (irraggiamento esterno, inalazione, ingestione), della radiazione assorbita, e della sensibilità del tessuto irradiato.

L'esposizione a dosi di radiazioni insufficienti a causare la distruzione immediata delle cellule può comunque portare lesioni rilevabili dopo alcuni anni.

6.2.11 L'interpretazione dei risultati

La fase finale di un LCA è l'interpretazione. Lo scopo di questa fase è quello di analizzare i risultati, al fine di giungere a conclusioni, spiegare le limitazioni, offrire raccomandazioni, e riferire i risultati in modo chiaro (ISO 14040, 2006). Una volta che i risultati vengono analizzati, è possibile identificare le fasi del sistema in cui possono essere realizzati dei miglioramenti.

Life Cycle Assessment (LCA): è uno strumento nato in ambito industriale per analizzare gli impatti ambientali di un'attività, processo o prodotto lungo tutte le fasi del suo ciclo di vita:



Fig. 5

LCA restituisce un **valore sintetico**, ovvero un **NUMERO** che **quantifica in maniera oggettiva gli impatti** negativi di un prodotto sull'ambiente naturale \Rightarrow **simile al certificato energetico**

6.2.12 Tipologie di LCA

Un' analisi LCA può essere condotta in modo più o meno dettagliata a seconda dello scopo e degli obiettivi dello studio. Le strategie semplificative possono essere raggruppate in due categorie principali:

a) semplificazioni mantenendo la struttura classica di LCA, intervenendo: - a livello di metodologia, ad esempio limitando gli obiettivi, eliminando fasi del ciclo di vita cioè considerando solamente “dal cancello al cancello” (gate-to-gate) o “dalla culla al cancello” (cradle-to-gate) invece che cradle-to-grave, riducendo così la quantità di dati richiesti; - a livello di processo, realizzando strumenti softwares che aiutino a gestire la realizzazione di una LCA. Hofstetter P., (1998);

b) approcci alternativi basati sui concetti di Life Cycle Thinking:

Le principali tipologie di LCA sono le seguenti:

- Simplified o Streamlined LCA – LCA semplificata può essere usata nel caso in cui si debbano decidere le direzioni per lo sviluppo di nuovi prodotti e di servizi, soprattutto quando questi sistemi non sono troppo complessi. Questo tipo di LCA è relativamente breve, in quanto richiede da alcune settimane fino ad un paio di mesi.

Screening LCA – LCA di selezione Questo genere di LCA è usata più comunemente quando devono essere identificate le azioni chiave per il miglioramento ambientale nel ciclo di vita dei prodotti. La caratteristica principale delle screening LCA è quella di far uso di dati già disponibili da banche dati o stimati. Dai risultati ottenuti, e a seguito di una analisi di sensitività, si individuano i dati critici sui quali è necessario un miglioramento della qualità. E' un sistema rapido per consentire di valutare gli aspetti del ciclo di vita su cui focalizzare l'attenzione.

- Detailed LCA – LCA dettagliata Uno studio dettagliato di LCA è necessario in tutti quei casi che richiedono una valutazione approfondita. Ad esempio una volta effettuato uno Screening LCA e identificati i punti chiave dove effettuare le azioni di miglioramento, è necessario approfondire questi risultati con uno studio nel dettaglio.

6.3 Analisi LCA applicato al caso di studio

6.3.1 Lo scopo

Lo scopo di questo studio consiste in una valutazione semplificata degli impatti ambientali legati alla produzione di cloruro di sodio nell'impianto oggetto della ricerca.

6.3.2 La funzione e l'unità funzionale scelte

Come funzione è stata considerata la produzione del sale e pertanto come unità funzionale è stata scelta una quantità pari a 100.000 t/anno di sale prodotto: questo significa che tutti i flussi di materiali ed energia sono stati raccolti (e riportati nei fogli di bilancio) facendo riferimento alla quantità fissata.

6.3.3 I confini del sistema

In accordo con la volontà di eseguire un'indagine semplificata del problema non sono stati considerati tutti i processi preliminari e successivi rispetto alla fase produttiva questo significa che non sono stati analizzati gli aspetti connessi con l'approvvigionamento delle materie prime e la fornitura dell'energia. I flussi di materia ed energia che interessano il sistema esaminato sono stati valutati e classificati in funzione del loro effetto sull'ambiente. Come confini del sistema sono stati considerati quelli del sito produttivo in cui viene prodotto il sale, non sono previste strategie di smaltimento dei rifiuti.

Per definire i confini dell'inventario, è stato necessario porre alcune condizioni; esse sono descritte di seguito:

Regole di cut-off

Nel presente studio non è stato effettuato alcun taglio ai flussi di materiale: tutti i flussi necessari per l'indagine sono stati considerati nel loro intero percorso (dall'entrata all'uscita del sistema), a patto che i dati fossero sufficienti.

Allocazione

L'energia totale del processo è stata suddivisa tra i singoli prodotti in esso coinvolti, in funzione del ruolo che ciascuno di essi aveva nell'economia globale. Allo stesso modo sono stati trattati i valori relativi a emissioni e smaltimenti connessi al processo produttivo: anche in questo caso è stata effettuata una suddivisione, tenendo conto dei vari contributi.

Riferimenti geografici e cronologici

Le considerazioni riportate si riferiscono ai confini politici dell'Italia; per tutte le sostanze (ad esempio: gas naturale) provenienti da altri stati, è stata considerata la nazione di origine come riferimento. L'anno di riferimento ove possibile è relativo all'ultimo anno di funzionamento dell'impianto.

6.3.4 LCI Inventario

Nel seguente paragrafo, viene descritta la stesura dell'analisi dell'inventario: tramite questa procedura, è stato possibile determinare l'estensione temporale e la mole di dati necessarie per la corretta esecuzione dell'indagine.

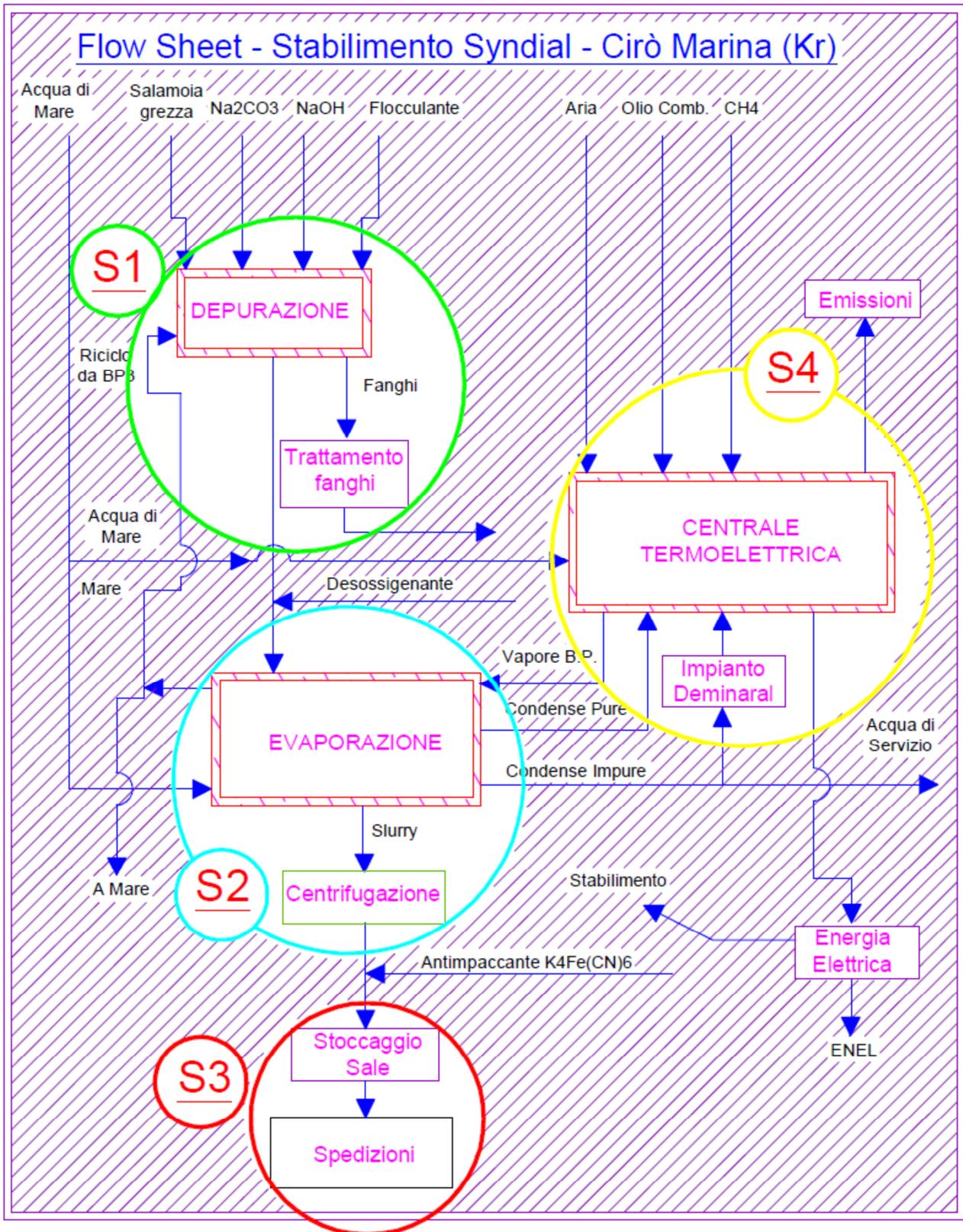


Fig. 6. Le quattro Sub-Unità produttive S1, S2, S3, S4

Il sistema produttivo è stato suddiviso in quattro sub-unità:

Sub-unità S1: Impianto di purificazione della salamoia grezza

Sub-unità S2: Impianto di cristallizzazione e centrifugazione della salamoia depurata

Sub-unità S3: Impianto di stoccaggio e spedizione del cloruro di sodio iperpuro

Sub-unità S4: Centrale termoelettrica

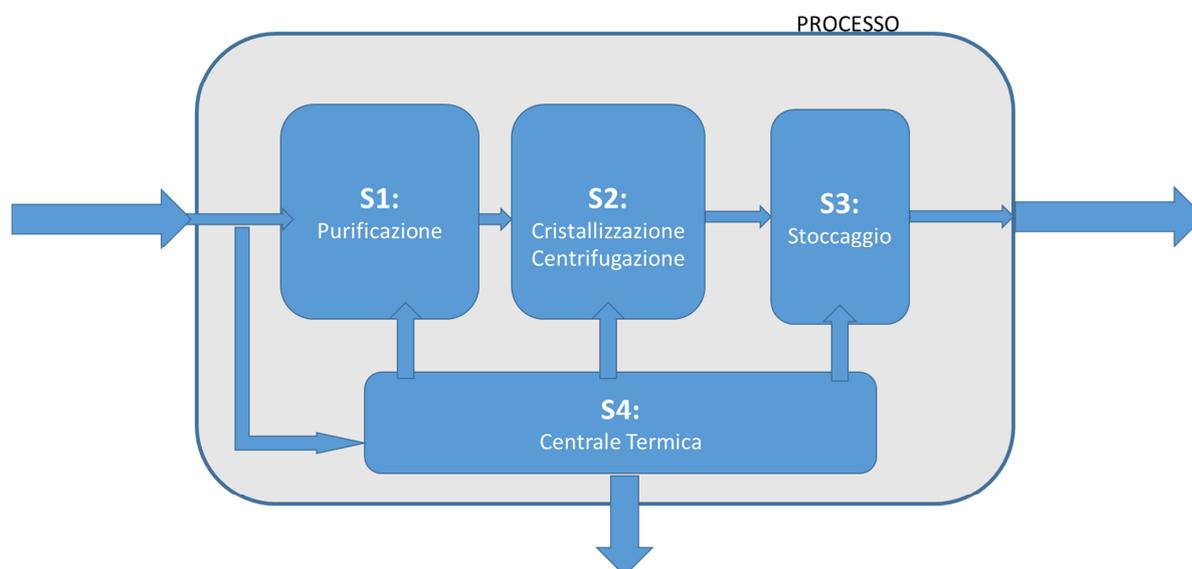


Fig.7

Per realizzare l'analisi dell'inventario, è stato necessario raccogliere i flussi di materiale ed energia più importanti per tutti i processi coinvolti nell'indagine. I dati relativi a input ed output sono stati quindi ricavati ed elaborati; successivamente, i risultati dell'analisi dell'inventario sono stati (rispettivamente) registrati o calcolati. La maggior parte dei dati relativi all'inventario sono estratti dal Rapporto Ambientale Syndial e dai database cui è corredato il Gabi 6.

Si riportano in seguito, nella Tab. 22 e

Tab. 3, rispettivamente i principali

dati delle quantità medie di materie prime e consumo energetico necessari nel processo di produzione di 100.000 t di sale.

Materie Prime		
Salamoia Grezza	[t]	247.000
Acido Cloridrico	[t]	4.9
Carbonato di Sodio	[t]	550
Idrossido di Sodio	[t]	132
Polielettrolita	[t]	0.7
Solfito di Sodio	[t]	3.9
Potassio Ferro Cianuro	[t]	0.6

Tab. 2. Materie prime necessarie per la produzione di 100.000 t di sale

Consumo energetico		
Elettricità	[MWh/NaCl]	41.7
Gas	[STPm ³]	6 x10 ⁶

Tab. 3. Consumo energetico per la produzione di 100.000 t di sale

Le proporzioni delle diverse sostanze sono state fornite nell'inventario di input ed output: l'unità di massa è stata quindi scelta liberamente. Dopo aver concluso l'analisi dell'inventario, è stato possibile passare alla fase di valutazione, che si è basata sui risultati ottenuti.

6.3.5 Valutazione

- **Il metodo CML 2001**

“CML 2001” è il metodo di analisi degli impatti ambientali che è stato utilizzato nella valutazione. Tale metodo è stato sviluppato dal Centre of Environmental Science (CML) dell'Università di Leiden. Il metodo di caratterizzazione CML 2001 è stato sviluppato dalla Leiden University di Amsterdam e focalizza l'attenzione sulle seguenti categorie di impatto ambientale (Tabella 4):

Categoria di impatto	Descrizione
Acidificazione	Le sostanze acidificanti causano una vasta serie di impatti sul suolo, l'acqua sotterranea, l'acqua superficiale, gli organismi, gli ecosistemi e i materiali (edifici). Il potenziale di acidificazione (AP) per la emissioni in atmosfera è calcolato con il modello adattato RAINS 10, che descrive il destino e la deposizione delle sostanze acidificanti. L'AP è espresso in kg SO ₂ Equiv/kg di emissione. La scala del problema varia da quella locale a quella continentale.
Cambiamento climatico	Il modello di caratterizzazione sviluppato dal Quadro Intergovernativo sui Cambiamenti Climatici (Intergovernmental Panel on Climate Change IPCC) è quello selezionato per lo sviluppo dei fattori di caratterizzazione. Questi fattori sono espressi come riscaldamento globale in 100 anni (GWP 100), in kg CO ₂ /kg di emissione. La scala è globale
Ecotossicità in acqua dolce	Si riferisce all'impatto sull'ecosistema, come conseguenza dell'emissione di sostanze tossiche in atmosfera, in acqua e nel suolo. Il potenziale di ecotossicità (FAETP) è calcolato sulle base dell'esposizione e gli effetti delle sostanze tossiche. I fattori di caratterizzazione sono espressi in 1,4-diclorobenzene Equiv/kg. La scala di tale problema è globale/continentale/regionale.
Ecotossicità marina	L'ecotossicità marina si riferisce all'impatto delle sostanze tossiche sull'ecosistema marino. Il potenziale di ecotossicità (MAETP) è calcolato sulle base dell'esposizione e gli effetti delle sostanze tossiche. I fattori di caratterizzazione sono espressi in 1,4-diclorobenzene Equiv/kg. La scala di tale problema è globale/continentale/regionale.
Ecotossicità terrestre	Questa categoria si riferisce all'impatto delle sostanze tossiche sull'ecosistema terrestre. Il potenziale di ecotossicità (TETP) è calcolato sulle base dell'esposizione e gli effetti delle sostanze tossiche. I fattori di caratterizzazione sono espressi in 1,4-diclorobenzene Equiv/kg. La scala di tale problema è globale/continentale/regionale.
Esaurimento dell'ozono stratosferico	A causa dell'esaurimento dello strato di ozono, una grande frazione di radiazioni UV-B raggiunge la superficie della terra e può avere effetti dannosi sulla salute umana, la salute della fauna e sull'ecosistema terrestre ed acquatico. Il modello di caratterizzazione è sviluppato dall'Organizzazione Meteorologica Mondiale (WMO) e definisce il potenziale di esaurimento dello strato di ozono di differenti gas (kg CFC-11 Equiv/kg di emissione). La scala è globale
Esaurimento delle risorse naturali	Il fattore di esaurimento delle risorse naturali è determinato per l'estrazione del minerale e del combustibile fossile (espresso in kg Antimonio equiv/kg estrazione). La scala è globale.
Eutrofizzazione	L'eutrofizzazione include tutti gli impatti dovuti all'alto livello di concentrazione di macronutrienti nell'ambiente, causato dalle emissioni in atmosfera, in acqua e nel suolo. Il potenziale di nitrificazione (NP) è espresso in Kg di PO ₄ Equiv/kg di emissione. La scala del problema varia da quella locale a quella continentale.

Ossidazione fotochimica	E' la formazione di sostanze reattive (principalmente ozono) che incidono sulla salute umana e l'ecosistema e che possono danneggiare i raccolti. Questo problema è anche chiamato "smog estivo". La smog invernale non entra in questa categoria. Il potenziale di creazione fotochimica di ozono (POCP) per le emissioni di sostanze in atmosfera è calcolato con il modello "UNECE Trajectory", ed è espresso in kg di etilene Equiv/kg di emissione. La scala del problema varia da quella locale a quella continentale.
Tossicità umana	E' una categoria che riguarda gli effetti delle sostanze tossiche sull'uomo. I rischi della salute dovuti all'esposizione in ambiente di lavoro non sono considerati. I fattori di caratterizzazione, i potenziali di tossicità umana (HTP), sono espressi in 1,4-diclorobenzene Equiv/kg di emissione. La scala varia tra il locale e il globale.

Tab. 4

6.3.6 Il software GaBi6

GaBi6, sviluppato dal dipartimento ingegneristico di IKP - Università di Stoccarda in collaborazione con la compagnia di consulenza PE – Europe, è considerato a livello internazionale uno strumento con funzioni innovative e flessibili. Nei paragrafi seguenti vengono riportate le caratteristiche principali dello strumento e il metodo di analisi di impatto ambientale (CML 2001) utilizzato nello studio.

GaBi è un programma modulare che consente di creare bilanci di ciclo di vita di prodotti e servizi e di analizzare ed interpretare i risultati secondo i metodi di valutazione tecnici, economici e di impatto ambientale desiderati, standardizzato secondo le norme della serie ISO 14040. Contiene più di 70 categorie di impatti e metodi di valutazione (CML, Eco-Indicator, ecc), e nelle banche dati, oltre 5000 processi documentati (relativi a metalli, plastica, energia, trasporti, ecc.) La sua interfaccia è di facile utilizzo in quanto opera come Windows, permette il passaggio dei dati in Excel ed è strutturato in modo tale da consentire l'elaborazione dei dati considerando sia i flussi e i processi che i diagrammi di flusso denominati "plan".

Flussi - Sono input e output che descrivono la massa, il costo o l'energia; - si possono determinare dai parametri; - vengono documentati direttamente con le funzioni di "Data Quality" nei processi. La qualità dei dati in essa contenuti e le modalità di documentazione delle informazioni è un aspetto fondamentale di una banca dati di LCA, da cui dipende l'attendibilità dei risultati di uno studio. I dati disponibili e utilizzabili per uno studio di LCA spesso presentano un alto grado di variabilità, legato, ad es. alle diverse fonti cui appartengono, al livello di aggregazione con cui sono stati elaborati, al metodo di raccolta impiegato, all'età stessa dei dati, ecc. In GaBi vengono utilizzati degli indicatori di qualità (Data Quality Indicator – DQI) per documentare la qualità dei dati e questo garantisce la riproducibilità dei risultati di bilancio ed aumenta la trasparenza.

Processi - Primari: Quelli creati con i dati raccolti dalle aziende, fornitori, ecc. • Contengono i flussi in uscita ed ingresso; • Contengono i dati di LCA (Life Cycle Assessment), LCC (Life Cycle Costing), LCWT (Life Cycle Working Time); • Possono essere documentati direttamente con commenti e con le funzioni di “Data Quality” secondo lo standard ISO. - Secondari: Quelli contenuti nelle banche dati del software, relativi ai processi mancanti sia a monte che a valle della catena produttiva (trasporto, estrazione materie prime, produzione d’energia, ecc.). E’ possibile accedere direttamente alla documentazione dei processi contenuti nella banca dati.

Plan – I processi vengono collegati con frecce che indicano il percorso dei flussi formando un diagramma Sankey (massa, energia, quantità, ecc.); – si possono inserire commenti; – sono possibili diverse opzioni di visualizzazione; - consentono l’utilizzo di parametri. In GaBi i processi non sono definiti come liste fisse di entrate ed uscite, ma possono essere variati tramite parametri e calcoli matematici

Parametri - I parametri in GaBi consentono di variare le quantità dei flussi senza dover replicare lo studio e sono alla base delle relazioni input-output di un processo. Questo significa, ad esempio, che si può modellizzare un processo di trasporto che dipende dalla distanza e dal carico utilizzando una formula che calcola automaticamente la quantità di carburante necessaria (input) e le emissioni che ne derivano (output) per valutare il loro effetto sui risultati finali e per ottimizzare il processo analizzato, possono essere definiti su tre livelli.

– Processo. Hanno valenza solamente all’interno del processo considerato.

– Piano. Possono essere utilizzati da tutti i processi che si trovano sul piano all’interno del quale sono stati definiti. In questo modo è possibile definire i parametri d’interesse una sola volta, ma occorre fare molta attenzione in quanto in questo modo aumenta anche la complessità del modello.

– Globali. Hanno valenza all’interno di tutto lo studio che si sta analizzando e possono essere richiamati in qualunque momento, sia all’interno dei processi che dei plan.

Bilanci – Si visualizzano i risultati di: • Categorie di impatto • Normalizzazione • Ponderazione • Punti critici

6.3.7 Valutazione degli impatti

Nelle Tabelle 5 e 6 sono riportati i risultati della valutazione LCA riferita alla produzione di 100.000 tonnellate di sale.

Categorie di impatto	Unità				
		S1	S2	S3	S4
(AP) Acidification potential	Kg SO ₂ eq	4.60x10 ⁶	3.20x10 ⁵	1.00x10 ³	6.00x10 ⁶
(EP) Eutrophication potential	Kg PO ₃₋₄ eq	1.50x10 ⁵	1.00x10 ⁵	1.00x10	1.30x10 ⁴
(FAETP) Freshwater aquatic ecotoxicity potential	Kg DCB eq	5.00x10 ²	6.00x10 ²	1.00x10 ²	2.00x10 ²
(GWP) Global warming potential 100 years	Kg CO ₂ eq	4.44x10 ⁸	6.14x10 ⁸	5.00x10 ⁴	9.00x10 ⁸
(HTP) Human toxicity potential	Kg DCB eq	2.76x10 ⁶	3.31x10 ⁶	3.90x10 ⁵	4.00x10 ⁶
(MAETP) Marine aquatic ecotoxicity potential	Kg DCB eq	5.10x10 ²	6.02x10 ²	1.00x10	200
(POCP) Photochem ozone creation potential	Kg C ₂ H ₄ eq	2.62x10 ⁵	4.00x10 ⁵	1.00x10 ²	1.30x10 ⁴
(TETP) Terrestrial ecotoxicity potential	Kg DCB eq	6.11x10 ²	7.26x10 ²	8.00x10	6.71x10 ²
(MRDP) Mineral resources depletion potential	Kg Sb eq	5.81x10 ⁵	4.90x10 ⁵	6.00x10 ²	7.42x10 ²
(FEDP) Fossil energy depletion potential	Kg Sb eq	9.05x10 ⁻¹	1.04x10	1.50x10	1.20x10
(SWP) Solid waste potential	Kg	3.00x10 ⁸	6.00x10 ⁸	1.00x10	1.00x10

Tab. 5. Impatti ambientali associati alla produzione di 100.000 t di sale

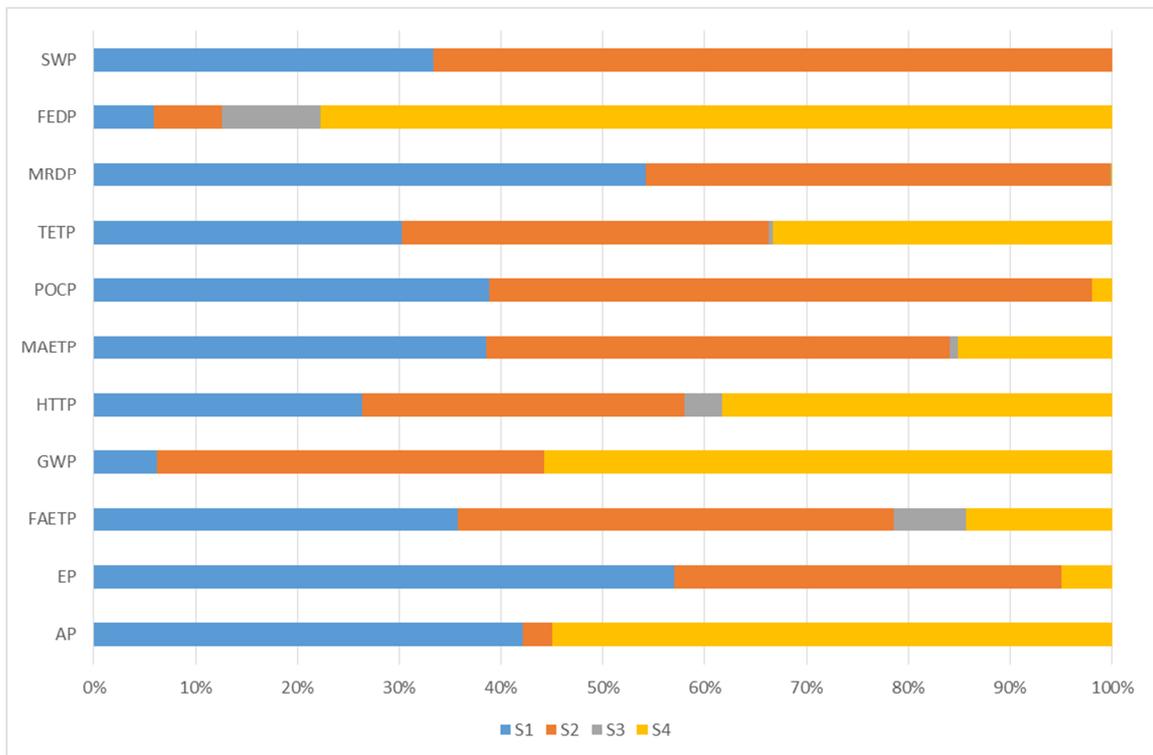


Fig. 8. Quadro di insieme degli impatti globali

6.4 Interpretazione

In termini di contributo all'impatto relativo all'atmosfera (GWP) dei processi (S1, S2, S3, S4) schematizzati l'impatto maggiore è relativo alla produzione di energia elettrica nonostante una parte di energia sia fornita alla rete esterna (S4). Le incidenze della Sub-unità 1 e 3 sono limitate rispetto alla Sub-unità 2 che richiede una maggiore quantità di energia per le tipologie di operazioni unitarie descritte in questo processo (Figure 8 e 9, Tabella 5).

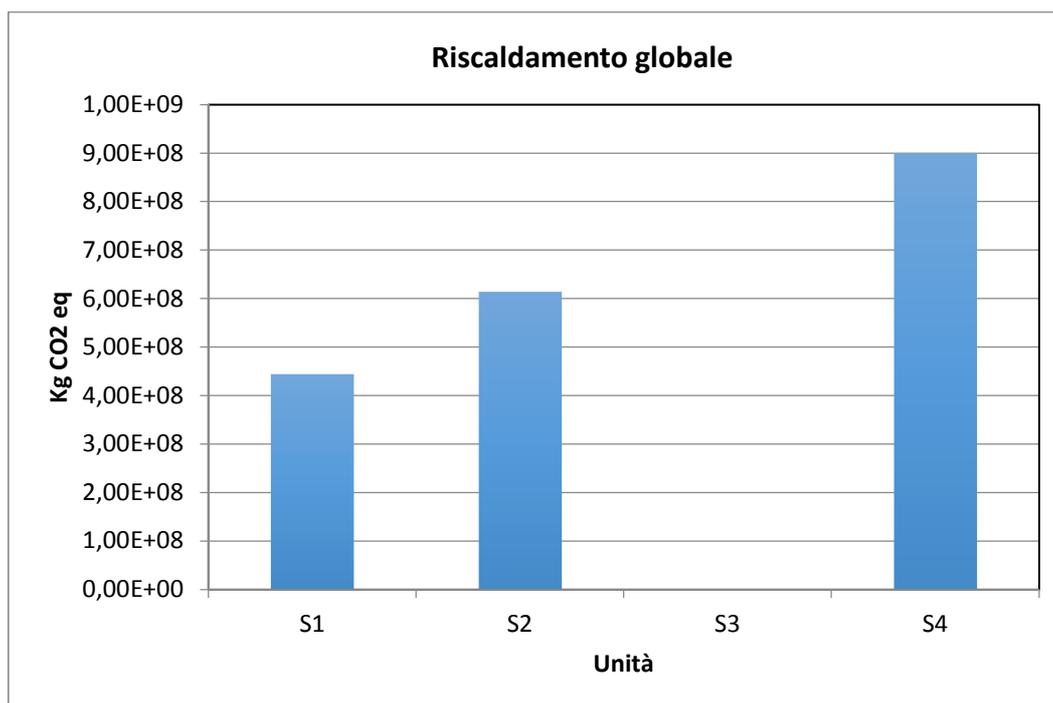


Figura 9. Contributo delle varie unità al riscaldamento globale (GWP).

Per la categoria di impatto relativa all'acidificazione (AP) il contributo maggiore anche in questo caso è da imputare alla produzione di elettricità relativa alle emissioni di composti derivanti dalla combustione di combustibili fossili (Figure 8 e 10, Tabella 5). Rilevante il contributo in questa categoria anche per la Sub-unità S1. Tale rilevanza è da ascrivere all'impiego dei composti solfatici (Na_2SO_4 , CaSO_4) utilizzati nella fase di purificazione (Cap. 1 § 1.3.1). Per la Sub-unità S2 l'impatto, pur essendo presente, non è notevole poiché questo può essere correlato all'operazione relativa al multiplo effetto dove occorre avere a disposizione un notevole quantitativo di vapore a bassa pressione, e quindi un notevole consumo di combustibile che può contenere composti solforati.

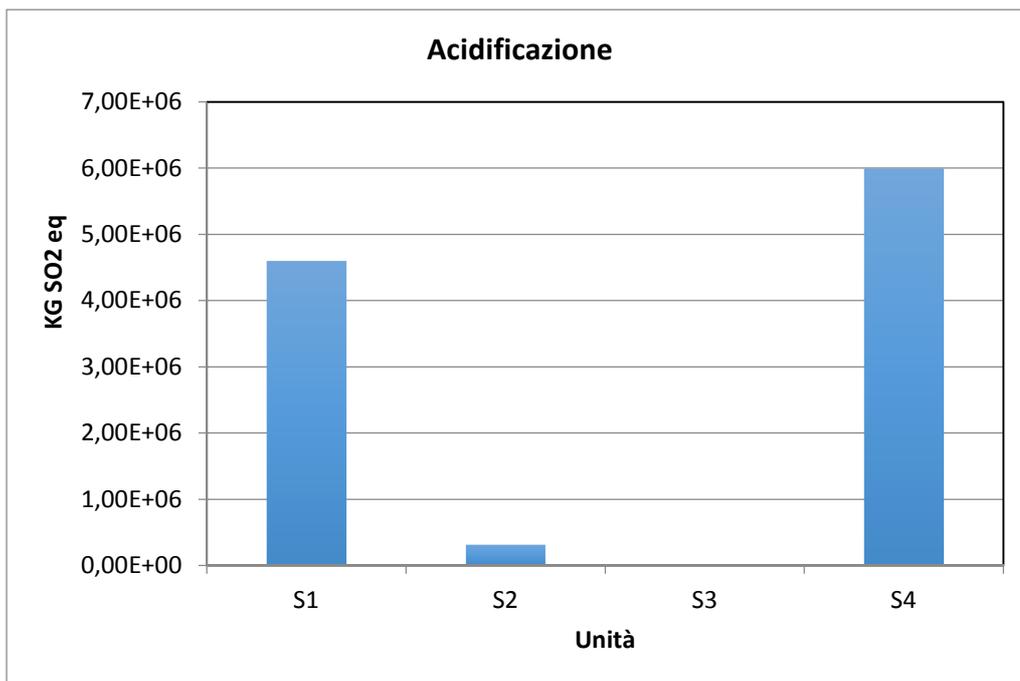


Figura 10. Contributo delle varie unità all'acidificazione (AP).

Per l'eutrofizzazione (EP) l'impatto maggiore è relativo alle Sub-unità 1 e 2 e ciò è essenzialmente legato all'impiego del polielettrolita nel processo di ispessimento (Figure 8 e 11, Tabella 5).

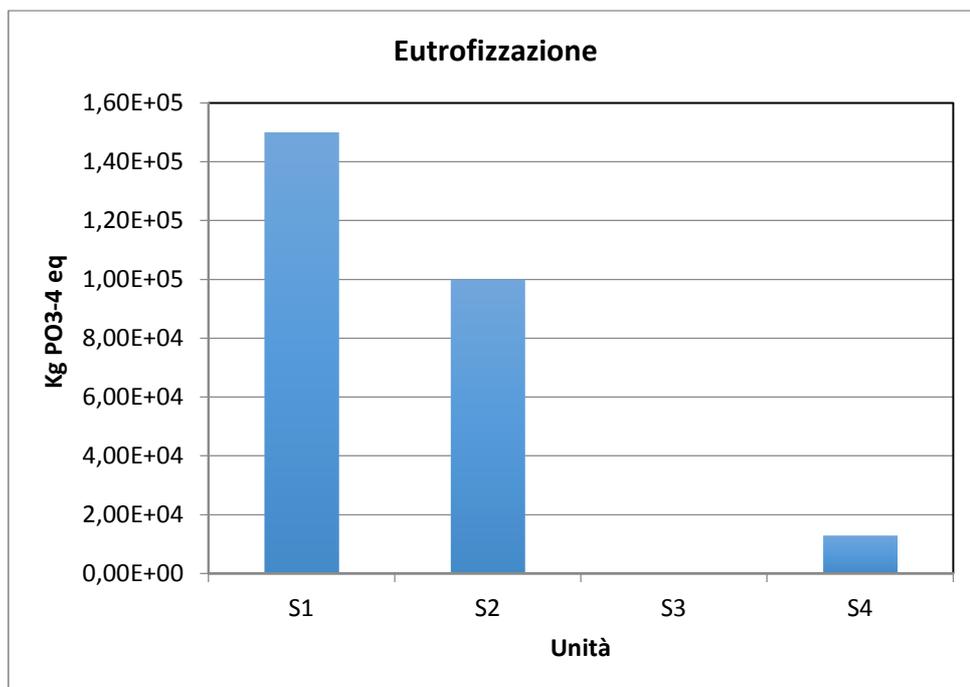


Figura 11. Contributo delle varie unità all'eutrofizzazione (EP).

Le sub-unità 1 e 2 contribuiscono notevolmente, come nel processo reale, alla categoria di impatto relativa alla produzione dei prodotti solidi (SWP) che rappresentano circa il 25% rispetto a tutti i solidi prodotti dall'impianto (Figure 8 e 12, Tabella 5).

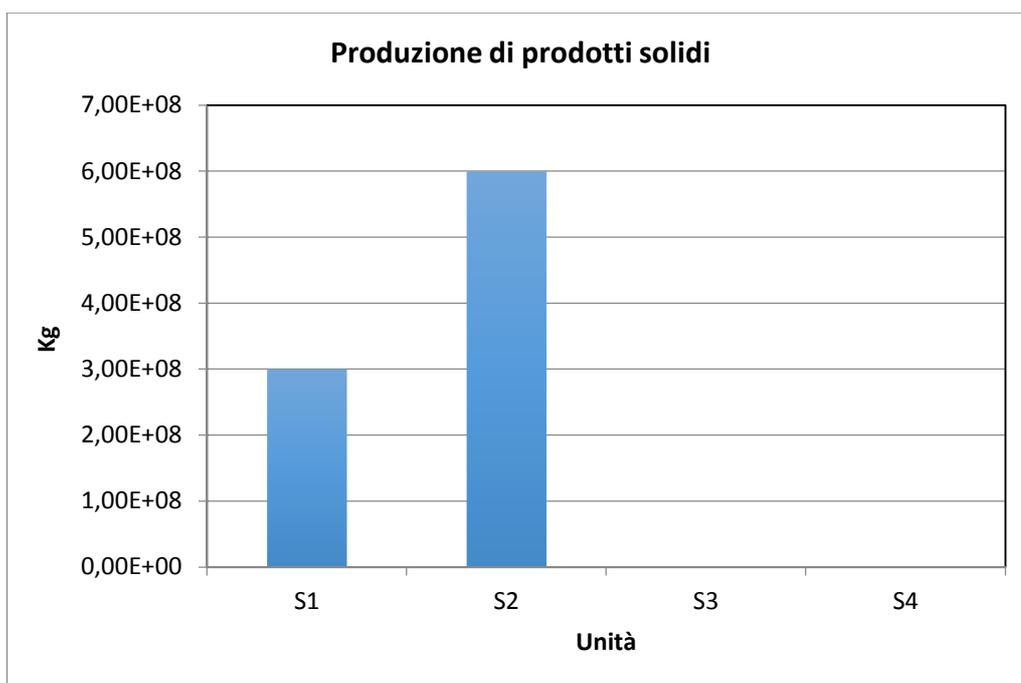


Figura 12. Contributo delle varie unità alla produzione di prodotti solidi (SWP).

In tutte le categorie di impatto esaminate, si evince che la Sub-unità più impattante è quella relativa alla produzione di energia elettrica (S4) (Figura 8).

L'analisi LCA condotta, se pur semplificata e su un impianto non più in attività, ha comunque permesso di avallare le considerazioni fatte nel capitolo precedente in relazione alla presenza di valori anomali di composti solfatici, di As e di B nei campioni di acqua prelevati in prossimità della centrale elettrica (S4).

Questa unità, dell'interno dell'impianto risulta essere, dunque, l'unità più impattante dell'intero processo produttivo della Syndial di Cirò Marina.

Cap. 7

VALUTAZIONE DEL LIVELLO DI RISCHIO

(D.Lgs.81/2008)

7.1 Aree industriali in attività o dismesse

Le aree industriali, in attività o dismesse, rappresentano oggi in Italia una delle principali sorgenti di contaminazione.

La cessazione (temporanea o definitiva) di un'attività produttiva nel passato ha spesso comportato, e in alcuni casi ancor oggi comporta, l'abbandono, all'interno dello stabilimento, di alcuni materiali (materie prime, prodotti, residui di lavorazione). Tali materiali, a seguito del progressivo deterioramento delle loro caratteristiche, divengono quindi rifiuti industriali inquinanti. Anche nel caso in cui le imprese industriali provvedano al loro corretto smaltimento, i siti (almeno in termini di strutture e apparecchiature) potrebbero comunque permanere contaminati da sostanze pericolose, la cui natura dipende dall'attività cessata.

Come ampiamente già descritto nei Capitoli precedenti, le attività industriali dello Stabilimento Syndial di Punta Alice sono state abbandonate nel 2009.

Nel presente capitolo viene proposta una procedura finalizzata alla valutazione e gestione del rischio chimico per la salute dei lavoratori presenti in siti contaminati per i quali sia già stata effettuata la caratterizzazione, ossia per i quali sia nota la tipologia, il grado e la distribuzione spaziale della contaminazione.

7.2 Descrizione del Rischio

I pericoli derivanti dall'impiego di agenti chimici possono riguardare conseguenze sulla salute e sicurezza dei lavoratori e sull'ambiente, quindi i relativi rischi devono essere controllati da opportune misure preventive e protettive per garantire la sicurezza e la salute dei lavoratori coinvolti.

Le sostanze ed i preparati impiegati nei luoghi di lavoro possono essere intrinsecamente pericolosi sia a causa delle loro caratteristiche di tossicità, sia a causa delle particolari condizioni di impiego.

In funzione delle caratteristiche di pericolosità degli agenti chimici il rischio è determinato:

- *dal livello, dalla durata, dalla frequenza e dalle modalità di esposizione;*
- *dalla quantità di sostanza realmente assorbita dall'individuo;*
- *dalle caratteristiche individuali dei soggetti esposti.*

I rischi per la salute, che possono realizzarsi a seguito di eventi espositivi sono numerosi e dipendono sia dalla tipologia di agente chimico con il quale si viene in contatto, sia dalle specifiche condizioni di esposizione. Gli effetti sulla salute possono essere acuti o cronici, le

vie di penetrazione nell'organismo sono il contatto (pelle, mucose, ferite), l'inalazione (naso, bocca) e l'ingestione (bocca).

La protezione dei lavoratori contro i rischi che derivano da ogni attività lavorativa che comporti la presenza di agenti chimici è normata dal Titolo IX del D.Lgs. 81/2008, Capo I.

Lavorare con le sostanze chimiche richiede di conoscere in modo particolareggiato la sostanza chimica manipolata, disporre di dispositivi adeguati, attenersi a procedure di sicurezza in funzione del tempo di esposizione e del livello di rischio al quale si è esposti, per questo si rende necessario e doveroso effettuare una valutazione del rischio chimico che sia effettivamente rappresentativa delle condizioni di lavoro e che contenga tutte le informazioni richieste dalla normativa vigente.

7.3 Criterio di calcolo adottato per la valutazione del rischio

Alla luce delle analisi chimiche condotte sui terreni e sulle acque dell'area della Syndial di Punta Alice, possiamo ipotizzare che i lavoratori nell'espletamento delle loro mansioni all'interno dell'area del complesso industriale siano stati sottoposti al rischio chimico. Un rischio che non può essere identificato rigorosamente, considerando l'esposizione dei lavoratori in funzione del proprio compito è incognito.

Quindi, partendo dai dati in nostro possesso ed ipotizzando che i processi chimici innescati dalle lavorazioni, in opportune condizioni per reagire tra loro, possano aver dato origine a prodotti con proprietà chimico-fisiche e tossicologiche pericolose per il singolo lavoratore, nei diversi momenti della propria storia lavorativa, quindi essere stato esposto a numerose tipologie di inquinanti, con effetti dannosi sulla salute, difficilmente prevedibili, e più in generale responsabili della contaminazione del luogo di lavoro, come dimostrato dalle analisi effettuate sulle acque di falda dalla stessa Syndial.

In considerazione di quanto sopra esposto ed in assenza di informazioni specifiche, verranno considerati, tutte le sostanze accertate dalle analisi sulle acque di falda dalla stessa Syndial, come potenzialmente dotati di caratteristiche ad elevato rischio per la salute.

Partendo da questa rappresentazione ed utilizzando gli strumenti indicati dal Testo Unico n. 81/2008, per poter definire la natura pericolosa di una sostanza o preparato, dobbiamo procedere con un'analisi oggettiva dell'attività lavorativa, definire i livelli di rischio (non irrilevante per la salute o non basso per la sicurezza) in considerazione all'impiego di sostanze pericolose in termini di quantità, modalità e frequenza di esposizione ad un agente chimico pericoloso ed indicare le misure e i principi generali per la prevenzione dei rischi adottati.

E' compito del datore di lavoro dimostrare, rendendo noti i risultati ai rappresentati per la sicurezza dei lavoratori, il conseguimento di un adeguato livello di prevenzione e protezione attraverso metodiche standardizzate oppure con l'effettuazione di misurazioni appropriate. Il metodo scelto dovrà essere appropriato ai valori limite di esposizione professionale e per periodi rappresentativi dell'esposizione in termini spazio temporali, lo stesso dovrà essere verificato con l'effettuazione di misurazioni periodiche e comunque ogni qualvolta siano modificate le condizioni, questo monitoraggio consente una sorveglianza sanitaria adeguata all'evoluzione del rischio per la salute.

La valutazione del rischio chimico deve essere effettuata preliminarmente all'inizio dell'attività ed ha inizio con il censimento di tutte le sostanze e preparati/miscele presenti nel ciclo lavorativo.

Tutte le valutazioni saranno contenute nel documento di valutazione del rischio, ed in particolare:

- analisi del processo lavorativo e classificazione delle mansioni;
- identificazione degli agenti chimici pericolosi;
- proprietà pericolose degli agenti chimici identificati;
- le informazioni sulla salute e sicurezza comunicate dal produttore o dal fornitore tramite la relativa scheda di sicurezza; oppure, in alternativa, e a completamento le informazioni ricavate dalla letteratura scientifica;
- il livello, il tipo e la durata dell'esposizione;

le circostanze in cui viene svolto il lavoro in presenza di tali agenti, compresa la quantità degli stessi;

- i valori limite di esposizione professionale o i valori limite biologici;
- le misure preventive e protettive adottate o da adottare;
- le eventuali azioni di sorveglianza sanitaria già intraprese;
- la definizione del livello di rischio per ogni sostanza (irrilevante/basso o meno) si ottengono anche attraverso l'utilizzo di modelli e/o algoritmi, tenendo in tal caso conto delle condizioni di applicabilità. Quando non è possibile definire il livello di rischio, o quando è necessario verificare l'efficacia delle misure di prevenzione e protezione attuate si procede con misure ambientali e personali. Le misure ambientali e personali vengono, poi, confrontate con i valori limite secondo i criteri definiti dalla norma UNI EN 689 per definire i livelli di rischio. Alcuni valori limite di esposizione professionale sono stati recepiti dalla legislatura italiana e

costituiscono l'allegato XXXVIII del D.Lgs. 81/2008 aggiornato con il D.Lgs. 106/2009.

Nel caso in esame i dati che conosciamo sono le misure di inquinanti in ambiente di lavoro, da queste dobbiamo valutare le esposizioni alle singole sostanze e confrontarle con il livello di concentrazione rilevata con il valore limite. I valori limite definiti dalla normativa sono:

- il “valore limite di esposizione professionale” e il limite della concentrazione media ponderata nel tempo di un agente chimico nell'aria all'interno della zona di respirazione di un lavoratore in relazione ad un determinato periodo di riferimento (un primo elenco di questi valori si trova nell'Allegato XXXVIII del D.Lgs. 81/2008);
- il “valore limite biologico” e invece il limite della concentrazione del relativo agente, di un suo metabolita o di un indicatore di effetto, nell'appropriato mezzo biologico (un primo elenco si trova nell'Allegato XXXIX del D.Lgs. 81/2008).

Per poter valutare il tipo di esposizione sarà necessario prendere in esame le caratteristiche di tutte le sostanze rinvenute, le procedure di lavoro, le modalità di utilizzo e dei processi, le quantità e verificare se esiste la possibilità di un'esposizione per ingestione o per via inalatoria o cutanea, e determinare anche i tempi di esposizione. Per valutare la quantità reale di sostanza intervenute nel processo lavorativo e valutare gli effetti cumulativi a cui è esposto un gruppo omogeneo di lavoratori si deve considerare la somma delle quantità di sostanza contenuta in tutti i preparati utilizzati nella stessa giornata nella condizione peggiore, la valutazione degli effetti combinati serve per adeguare il protocollo sanitario.

La definizione del livello di rischio per ogni sostanza utilizzata nell'ambiente di lavoro può avvenire utilizzando modelli matematici.

Il modello di calcolo adottato per la valutazione e l'individuazione delle misure minime per la protezione dei lavoratori contro i rischi per la salute e la sicurezza che possono derivare dagli effetti di agenti chimici presenti nei luoghi di lavoro (titolo IX D.lgs. 81/2008) è il metodo **MoVaRisCh**.

I pericoli potenziali che possono derivare dalle sostanze chimiche nei luoghi di lavoro riguardano:

- la salute (effetti cronici e acuti)
- la sicurezza (incendio ed esplosione)

Le vie attraverso le quali gli agenti chimici si possono introdurre nell'organismo umano sono tre:

- Contatto. Avviene attraverso la pelle, le mucose e le ferite e può interessare esclusivamente la parte del corpo esposta o diffondersi nell'organismo dando luogo a fenomeni di intossicazione.
- Inalazione. Avviene attraverso il naso, la bocca e i pori; rappresenta la via di penetrazione più semplice. Le conseguenze dipendono dalle dimensioni delle particelle, dal principio attivo e dal percorso compiuto lungo il sistema respiratorio.
- Ingestione. Può avvenire attraverso la bocca, nel caso di esposizione ad aria inquinata da polveri, fumi o per contaminazione delle mani, cibo e bevande.

Nella valutazione del rischio la conoscenza delle caratteristiche di pericolosità delle sostanze è un elemento importante per eliminare o per ridurre il rischio residuo al livello più basso possibile per gli addetti.

7.4 Valutazione del rischio per la salute

Le valutazioni del rischio **R** derivante dall'esposizione ad agenti chimici pericolosi è il prodotto del pericolo **P** per l'esposizione **E** (Hazard x Exposure).

$$\boxed{R = P \times E}$$

Il pericolo **P** rappresenta l'indice di pericolosità intrinseca di una sostanza o di un preparato che nell'applicazione di questo modello viene identificato a partire dalle Fasi di rischio **R**, secondo il regolamento 67/548/CEE, oppure dalle Frasi di rischio **H**, secondo il regolamento n. 1272/2008, presenti sulle schede di sicurezza, assegnando ad ogni frase un punteggio (score).

Il pericolo P rappresenta quindi la potenziale pericolosità di una sostanza indipendentemente dai livelli a cui le persone sono esposte (pericolosità intrinseca).

L'esposizione E rappresenta il livello di esposizione dei soggetti nella specifica attività lavorativa.

Il rischio R, determinato secondo questo modello, tiene conto dei parametri di cui all'articolo 223 del D.Lgs. 81/2008 ed esattamente:

- per il pericolo P sono tenuti in considerazione le proprietà pericolose e l'assegnazione di un valore limite professionale, mediante il punteggio assegnato;
- per l'esposizione E si sono presi in considerazione: tipo, durata dell'esposizione, le modalità con cui avviene l'esposizione, le quantità in uso, gli effetti delle misure preventive e protettive adottate.

Il rischio R, in questo modello, viene calcolato sia per esposizioni inalatorie che per esposizioni cutanee:

$$R_{inal} = P \times E_{inal} \quad R_{cute} = P \times E_{cute}$$

Il rischio R cumulativo (R_{cum}) è ottenuto tramite il seguente calcolo:

$$R_{cum} = \sqrt{R_{inal}^2 + R_{cute}^2}$$

Gli intervalli di variazione di R sono:

$$0.1 \leq R_{inal} \leq 100$$

$$1 \leq R_{cute} \leq 100$$

$$1 \leq R_{cum} \leq 100$$

Il metodo di calcolo utilizza per ogni agente chimico il valore più elevato tra gli indici di pericolo ottenuti dall'etichettatura e moltiplicandolo per l'esposizione ricava il livello di rischio.

E' necessario subito chiarire che tale valutazione non può essere applicata ai cancerogeni, per i quali non è mai possibile assegnare un livello di rischio basso e per i quali si applica specificatamente il Titolo IX Capo II del D.lgs. 81/2008. Inoltre questo modello si basa sull'etichettatura delle sostanze e dei preparati, sarà quindi essenziale verificare i dati posseduti sia dalle schede di sicurezza che dalla letteratura di settore e applicare i criteri più cautelativi, selezionando i valori degli score più elevati dell'agente chimico in esame.

7.5 Valutazione dell'Indice di esposizione per via inalatoria E_{INAL}

Viene determinato attraverso il prodotto di un Sub-indice I (Intensità dell'esposizione) per un Sub-indice d (distanza del lavoratore dalla sorgente di intensità I):

$$E_{inal} = I \times d$$

Determinazione del Sub-indice I dell'intensità di esposizione, il calcolo del Sub-indice I comporta l'uso delle seguenti 5 variabili:

1. proprietà chimico-fisiche;
2. quantità d'uso;
3. modalità d'uso;
4. tipo di controllo;
5. tempo di esposizione

1. Proprietà chimico-fisiche. Vengono individuati quattro livelli, in ordine crescente relativamente alla possibilità della sostanza di rendersi disponibile in aria, in funzione della volatilità del liquido e della ipotizzabile o conosciuta granulometria delle polveri:

- stato solido/nebbie (largo spettro granulometrico)
- liquidi a bassa volatilità [bassa tensione di vapore]
- liquidi a alta e media volatilità [alta tensione di vapore] o polveri fini
- stato gassoso.

Tra le proprietà chimico-fisiche relative alla granulometria si considerano quattro livelli in ordine crescente, in funzione della capacità della sostanza di disperdersi in aria come polvere o vapore in:

Stato solido/nebbie (largo spettro granulometrico):

- bassa disponibilità: pallet e simili, solidi non friabili, bassa evidenza di polverosità osservata durante l'uso.
- media disponibilità: solidi granulari o cristallini. Durante l'impiego la polverosità è visibile, ma la polvere si deposita rapidamente. Dopo l'uso, la polvere è visibile sulle superfici.

Polveri fini:

- alto livello di disponibilità: polvere fina e leggera. Durante l'impiego si può vedere formarsi una nuvola di polvere che rimane aerea dispersa per diversi minuti.
- liquidi a bassa volatilità (bassa tensione di vapore)
- liquidi ad alta e media volatilità (alta tensione di vapore) o polveri fini, stato gassoso.

2. Quantità in uso. Per quantità in uso si intende la quantità di agente chimico o del preparato effettivamente presente e destinato, con qualunque modalità, all'uso nell'ambiente di lavoro su base giornaliera. Vengono identificate 5 classi come di seguito distinte:

- ≤ 0.1 Kg
- tra 0.1 e 1 Kg
- tra 1 e 10 Kg
- tra 10 e 100 Kg
- 100 Kg

3. Tipologia d'uso. Vengono individuati quattro livelli, sempre in ordine crescente relativamente alla possibilità di dispersione in aria, della tipologia d'uso della sostanza, che identificano la sorgente dell'esposizione.

Uso in sistema chiuso: la sostanza è usata e/o conservata in reattori o contenitori a tenuta stagna e trasferita da un contenitore all'altro attraverso tubazioni stagne. Questa categoria non può essere applicata a situazioni in cui, in una qualsiasi sezione del processo produttivo, possano aversi rilasci nell'ambiente.

Uso in inclusione in matrice: la sostanza viene incorporata in materiali o prodotti da cui è impedita o limitata la dispersione nell'ambiente. Questa categoria include l'uso di materiali in "pallet", la dispersione di solidi in acqua con limitazione del rilascio di polveri e in genere l'inglobamento della sostanza in esame in matrici che tendano a trattenerla.

Uso controllato e non dispersivo: questa categoria include le lavorazioni in cui sono coinvolti solo limitati gruppi selezionati di lavoratori, adeguatamente esperti dello specifico processo, e in cui sono disponibili sistemi di controllo adeguati a controllare e contenere l'esposizione.

Uso con dispersione significativa: questa categoria include lavorazioni ed attività che possono comportare un'esposizione sostanzialmente incontrollata non solo degli addetti, ma

anche di altri lavoratori ed eventualmente della popolazione generale. Possono essere classificati in questa categoria processi come l'irrorazione di prodotti fitosanitari, l'uso di vernici ed altre analoghe attività.

4. Tipologia di controllo. Vengono individuate, per grandi categorie, le misure che possono essere previste e predisposte per evitare che il lavoratore sia esposto alla sostanza; l'ordine è decrescente per efficacia di controllo.

- *Contenimento completo*: corrisponde ad una situazione a ciclo chiuso. Dovrebbe, almeno teoricamente, rendere trascurabile l'esposizione, ove si escluda il caso di anomalie, incidenti, errori.
- *Ventilazione - aspirazione locale degli scarichi e delle emissioni (LEV)*: questo sistema rimuove il contaminante alla sua sorgente di rilascio, impedendone la dispersione nelle aree con presenza umana, dove potrebbe essere inalato.
- *Segregazione - separazione*: il lavoratore è separato dalla sorgente di rilascio del contaminante da un appropriato spazio di sicurezza, o vi sono adeguati intervalli di tempo fra la presenza del contaminante nell'ambiente e la presenza del personale nella stessa area. Questa procedura si riferisce soprattutto all'adozione di metodi e comportamenti appropriati, controllati in modo adeguato, piuttosto che ad una separazione fisica effettiva (come nel caso del contenimento completo). Il fattore dominante diviene quindi il comportamento finalizzato alla prevenzione dell'esposizione. L'adeguato controllo di questo comportamento è di primaria importanza.
- *Diluizione - ventilazione*: questa può essere naturale o meccanica. Questo metodo è applicabile nei casi in cui esso consenta di minimizzare l'esposizione e renderla trascurabile in rapporto alla pericolosità intrinseca del fattore di rischio. Richiede generalmente un adeguato monitoraggio continuativo.
- *Manipolazione diretta* (con sistemi di protezione individuale): in questo caso il lavoratore opera a diretto contatto con il materiale pericoloso, adottando unicamente maschera, guanti o altre analoghe attrezzature. Si può assumere che in queste condizioni le esposizioni possano essere anche relativamente elevate.

5. Tempo di esposizione. Sono identificati 5 intervalli di tempo:

- 15 min

- tra 15 min e 2 ore
- tra 2 e 4 ore
- tra 4 e 6 ore
- 6 ore

L'identificazione del tempo viene effettuato su base giornaliera.

Le 5 variabili individuate consentono la determinazione del parametro I attraverso un sistema di matrici secondo la procedura:

Schema del processo di valutazione

Proprietà chimico-fisiche	Solido-nebbie	D	1	
	Bassa volatilità			
Quantità d'uso	Media e alta volatilità e polveri fini			2
	≤ 0.1 kg			3
	0.1-1 kg	4		
Tipologia d'uso	1-10 kg	U	1	
	Sistema chiuso			
Tipologia di controllo	Inclusione in matrice	C	2	
	Contenimento completo			
	Aspirazione localizzata			
Tempo di esposizione	Segregazione/separazione	I	3	
	≤ 15 min			
	tra 15 min e 2 ore			
	tra 2 e 4 ore		7	

→ $E_{inal} = I \times d$

7.6 Criterio di valutazione dell'Indice di esposizione per via cutanea (E_{cut})

Lo schema proposto considera esclusivamente il contatto diretto con solidi o liquidi, mentre l'esposizione cutanea per gas e vapori viene considerata in generale bassa e soprattutto in relazione ai valori di esposizione per via inalatoria: in tale contesto il modello considera esclusivamente la variabile "livelli di contatto cutaneo".

L'indice di esposizione per via cutanea E_{cut} viene determinato attraverso una semplice matrice che tiene conto di due variabili:

1. Tipologia d'uso. Vengono individuati quattro livelli, sempre in ordine crescente relativamente alla possibilità di dispersione in aria, della tipologia d'uso della sostanza, che identificano la sorgente dell'esposizione.

Uso in sistema chiuso: la sostanza è usata e/o conservata in reattori o contenitori a tenuta stagna e trasferita da un contenitore all'altro attraverso tubazioni stagne. Questa categoria non può essere applicata a situazioni in cui, in una qualsiasi sezione del processo produttivo, possano aversi rilasci nell'ambiente. In altre parole il sistema chiuso deve essere tale in tutte le sue parti.

Uso in inclusione in matrice: la sostanza viene incorporata in materiali o prodotti da cui è impedita o limitata la dispersione nell'ambiente. Questa categoria include l'uso di materiali in "pallet", la dispersione di solidi in acqua con limitazione del rilascio di polveri e in genere l'inglobamento della sostanza in esame in matrici che tendano a trattenerla.

Uso controllato e non dispersivo: questa categoria include le lavorazioni in cui sono coinvolti solo limitati gruppi selezionati di lavoratori, adeguatamente esperti dello specifico processo, e in cui sono disponibili sistemi di controllo adeguati a controllare e contenere l'esposizione.

Uso con dispersione significativa: questa categoria include lavorazioni ed attività che possono comportare un'esposizione sostanzialmente incontrollata non solo degli addetti, ma anche di altri lavoratori ed eventualmente della popolazione generale. Possono essere classificati in questa categoria processi come l'irrorazione di pesticidi, l'uso di vernici ed altre analoghe attività.

2. I livelli di contatto cutaneo. Individuati con una scala di quattro gradi in ordine crescente:

- Nessun contatto.

- Contatto accidentale: non più di un evento al giorno, dovuto a spruzzi o rilasci occasionali.
- Contatto discontinuo: da due a dieci eventi al giorno, dovuti alle caratteristiche proprie del processo.
- Contatto esteso: il numero di eventi giornalieri è superiore a dieci.

Dopo aver attribuito le ipotesi relative alle due variabili sopra indicate e con l'ausilio della matrice per la valutazione cutanea è possibile assegnare il valore dell'indice E_{cute}

Incrociando i dati della tipologia d'uso con quelli del tipo di contatto attraverso la matrice:

	Nessun contatto	Contatto accidentale	Contatto discontinuo	Contatto esteso
Sistema chiuso	Basso	Basso	Medio	Alto
Incluso in matrice	Basso	Medio	Medio	Alto
Uso controllato	Basso	Medio	Alto	Molto alto
Uso dispersivo	Basso	Alto	Alto	Molto alto

Valori da assegnare ad E_{cute}	
Basso	1
Medio	3
Alto	7
Molto alto	10

7.7 Valutazione del rischio per la sicurezza

La valutazione di esposizione al rischio chimico è stata basata su due metodi di analisi integrati: uno che ha tenuto conto dell'aspetto relativo alla salute (che è stato valutato secondo il modello precedente) e l'altro che ha tenuto conto dell'aspetto relativo alla sicurezza.

Nella valutazione del rischio sicurezza dovuto all'utilizzo di agenti chimici pericolosi si esprime una valutazione di tipo qualitativo. Infatti è possibile trovarsi nelle seguenti condizioni: *Rischio basso per la sicurezza* o *Rischio alto per la sicurezza*.

Per ogni sostanza utilizzata viene definito il livello di rischio sia per la salute che per la sicurezza.

7.8 Rischio Cancerogeno

7.8.1 Descrizione del Rischio

Per agente cancerogeno s'intende una sostanza/miscela in grado di agire sulle cellule dei tessuti viventi, favorendo l'insorgenza di tumori, una caratteristica per certi versi molto simile è l'azione mutagena di alcune sostanze, dotate cioè della capacità di modificare il patrimonio genetico degli organismi viventi. L'insorgenza di tumori può essere legata anche a un'esposizione indiretta, vale a dire esposizione a prodotti non direttamente manipolati dai lavoratori, ma presenti nell'ambiente di lavoro.

L'esposizione ad agenti cancerogeni può avvenire per diverse vie: inalazione, contatto cutaneo, contatto con mucose, ingestione, esposizione a radiazioni ionizzanti e/o ultraviolette, dipende dalle caratteristiche chimico-fisiche degli agenti.

Ai fini dell'esposizione potenziale a cancerogeni, è rilevante il loro stato fisico; esso dipende sia dalle caratteristiche intrinseche dell'agente, sia dalla temperatura e dalle modalità con cui avviene la lavorazione; per cui, un prodotto può trovarsi allo stato di vapore, gas, o polveri.

Il contatto con i prodotti pericolosi può essere accidentale, oppure avvenire regolarmente a causa delle modalità di lavorazione, ad esempio, l'ingestione può avvenire per via accidentale, trascuratezza delle norme igieniche (mangiare con le mani sporche), oppure nelle radiografie a radiazioni molto penetranti (raggi gamma) che hanno la caratteristica di ionizzare la materia organica; entrambe sono ad alto rischio di insorgenza di tumori.

Se l'attività di gammagrafia è esercitata senza le dovute precauzioni (isolamento tramite barriere), tali raggi possono andare a colpire i lavoratori (addetti e non) esponendoli impropriamente a un grave rischio.

La normativa europea divide gli agenti cancerogeni in:

Cancerogeni di categoria 1: sono agenti noti per gli effetti cancerogeni sull'uomo; esistono cioè prove sufficienti per stabilire un nesso causale tra l'esposizione dell'uomo a questo agente e lo sviluppo di tumori.

Cancerogeni di categoria 2: sono agenti che dovrebbero considerarsi cancerogeni per l'uomo; esistono cioè elementi sufficienti per ritenere verosimile che l'esposizione dell'uomo a questo agente possa provocare lo sviluppo di tumori.

Rientrano in queste due categorie le sostanze/miscele classificate dalla Unione Europea con le frasi di rischio R45 e/o R49.

Il nuovo Regolamento CLP - GHS ha introdotto, per i cancerogeni, la seguente nuova suddivisione:

- **Cancerogeni di categoria 1 A:** agenti cancerogeni accertati.
- **Cancerogeni di categoria 1 B:** agenti cancerogeni presunti.

Le sostanze/miscele che rientrano in tali categorie sono accompagnate dall'indicazione di pericolo **H 340**.

7.8.2 Criterio di calcolo

La valutazione di calcolo del rischio Cancerogeno si basa sulle *“Linee guida per la valutazione del rischio da esposizione ad Agenti Chimici Pericolosi e ad Agenti Cancerogeni e Mutageni”* elaborate da ISPRA e dal sistema delle Agenzie ambientali ARPA e APPA.

La metodologia di valutazione proposta per l'individuazione del livello di esposizione dei lavoratori alle sostanze cancerogene/mutagene rispecchia (con alcune modifiche) le indicazioni del modello pubblicato sul *Giornale degli Igienisti Industriali – vol. 33 – n. 3 – Luglio 2008 “Valutazione dell'esposizione ad agenti cancerogeni/mutageni nei lavoratori di ricerca: sistema integrato tra check-list, sopralluoghi e uso di algoritmi”*.

Nel caso dei laboratori, va tenuta in debita considerazione la particolarità di tali ambienti lavorativi caratterizzati dall'utilizzo generalmente occasionale, in piccole quantità e per breve tempo, di un numero esiguo di composti e preparati cancerogeni/mutageni. In tali luoghi, più che con riscontri derivanti da misurazioni ambientali, risulta più idonea una metodologia

teorico-pratica (algoritmo) che consenta di ottenere, in modo semplificato, una puntuale valutazione dell'esposizione.

$$L_{canc} = \sum_{i=1}^n \frac{P_i \cdot S_i \cdot T_i \cdot Q_i \cdot E_i \cdot F_i}{6,25}$$

dove:

L_{canc}	è il livello d'esposizione del singolo lavoratore agli n agenti cancerogeni/mutageni
P_i	è il fattore di uso ed efficienza P dei dispositivi di protezione collettiva durante l'uso dell'i-esimo agente cancerogeno/mutageno
S_i	è il fattore stato fisico S e corrisponde allo stato chimico-fisico dell'i-esima sostanza
T_i	è il fattore temperatura di processo T e corrisponde alla temperatura del processo lavorativo dell'i-esima sostanza
Q_i	è dato dal valore del fattore quantità utilizzata Q corrispondente alla quantità dell'i-esimo agente cancerogeno/mutageno adoperato nella singola manipolazione
E_i	è dato dal valore del fattore di durata E corrispondente al tempo di manipolazione dell'i-esimo agente cancerogeno/mutageno espresso in minuti/giorno
F_i	è il fattore frequenza di utilizzo F e corrisponde alla frequenza di manipolazione dell'i-esima sostanza espresso in giorni/anno

Il prodotto dei vari indicatori (numero adimensionale) quantifica la potenziale esposizione all'i-esima sostanza.

I valori delle variabili che costituiscono l'algoritmo utilizzato sono di seguito esplicitati.

P_i: è il *fattore di uso ed efficienza P* dei dispositivi di protezione collettiva durante l'uso dell'i-esimo agente cancerogeno/mutageno

CATEGORIE DI RISCHIO	VALORI DI PERICOLOSITÀ
Ciclo chiuso	1
Cappa funzionante (efficiente)	2
Parzialmente sotto cappa	5

Senza cappa	10
-------------	----

Tab. 1 – Fattore di Protezione collettiva - P

Si: è il *fattore stato fisico S* e corrisponde allo stato chimico-fisico dell'i-esima sostanza.

CATEGORIE DI RISCHIO	VALORI DI PERICOLOSITÀ
Gel, solido compatto	2
Liquido non volatile, cristalli	5
Gas, vapore, liquido volatile, polvere fine	10

Tab. 2 – Stato chimico-fisico - S

Ti: è il *fattore temperatura di processo T* è la temp. del processo lavorativo dell'i-esima sostanza

CATEGORIE DI RISCHIO	VALORI DI PERICOLOSITÀ
$T_u \leq 0,3 T_{eb}$ o nel caso di solidi	2
$0,3 T_{eb} < T_u \leq 0,7 T_{eb}$	5
$0,7 T_{eb} < T_u$	10

Tab. 3 – Temperatura di processo- T

Qi: è dato dal valore del *fattore quantità utilizzata Q* corrispondente alla quantità dell'i-esimo agente cancerogeno/mutageno adoperato nella singola manipolazione.

CATEGORIE DI RISCHIO	VALORI DI PERICOLOSITÀ
$Q < 1 \text{ g o } Q < 1 \text{ ml}$	2
$1 \text{ g o } 1 \text{ ml} \leq Q \leq 50 \text{ g o } 50 \text{ ml}$	5
$Q > 50 \text{ g o } 50 \text{ ml}$	10

Tab. 4 – Quantità utilizzata - Q

Ei: è dato dal valore del *fattore di durata E* corrispondente al tempo di manipolazione dell'i-esimo agente cancerogeno/mutageno espresso in minuti/giorno.

FATTORI DI RISCHIO	VALORI DI PERICOLOSITÀ
Frazione giornaliera	minuti/480

Tab. 5 – Tempo di manipolazione - E

F_i : è il *fattore frequenza di utilizzo* F corrisponde alla frequenza di manipolazione dell' i -esima sostanza espresso in giorni/anno.

FATTORI DI RISCHIO	VALORI DI PERICOLOSITÀ
Frequenza di utilizzo	giorni/200

Tab. 6 – Frequenza di utilizzo - F

7.8.3 Valutazione e Rischio per la Salute

Per ogni i -esima sostanza pericolosa utilizzata si ricava un valore $L_{canc\ i}$.

I valori $L_{canc\ i}$, ottenuti per ogni sostanza sono sommati fra loro per esprimere l'esposizione totale L_{canc} di quel dato operatore.

Se in base ai parametri utilizzati nell'analisi si verifica per un lavoratore che il livello d'esposizione complessivo L_{canc} (dovuto a tutte le sostanze cancerogene e mutagene utilizzate dal lavoratore stesso) è inferiore ad **1** si può affermare che gli interventi di prevenzione e protezione in atto di cui all'art. 237 del D.Lgs. 81/2008, sono sufficienti a contenere gli elementi di rischio, quindi la situazione è sotto controllo e si può affermare che non si evidenziano rischi per la salute. Il lavoratore sarà pertanto classificato "non esposto" o in via precauzionale "potenzialmente esposto" per cause accidentali e non si applicherà pertanto quanto indicato nel D.Lgs. 81/2008, agli artt. 242 (Sorveglianza sanitaria) e 243 (Iscrizione nel registro degli esposti).

Se invece in base ai parametri utilizzati nell'analisi si verifica per un lavoratore che il livello d'esposizione complessivo L_{canc} (dovuto a tutte le sostanze pericolose utilizzate dal lavoratore stesso) è superiore ad **1** si può classificare tale operatore "esposto" e di conseguenza varranno gli obblighi di cui agli artt. 237, 242 e 243 del D.Lgs. 81/2008 e s.m.i.

LIVELLI D'ESPOSIZIONE COMPLESSIVA L_{CANC} PER SINGOLO LAVORATORE	
$L_{canc} \geq 1$	Esposto
$L_{canc} < 1$	Non esposto / potenzialmente esposto

LIVELLI D'ESPOSIZIONE PER SOSTANZA $L_{CANC\ i}$ E PER SINGOLO LAVORATORE	
$L_{canc\ i} \geq 1$	Esposto
$L_{canc\ i} < 1$	Non esposto / potenzialmente esposto

ESEMPIO DI VALUTAZIONE

Nome sostanza		ARSENICO			
Fattore di Protezione collettiva (P)		Nessuno			
Stato chimico-fisico (S)		Gas, vapore, liquido volatile, polvere fine			
Temperatura di processo (T)		0,3 Teb < Tu <= 0,7 Teb			
Quantità utilizzata (Q)		Q < 1 g o 1 ml			
Tempo di manipolazione (E)		480,00 [minuti/giorno]			
Frequenza di utilizzo (F)		200,00 [giorni/anno]			
Fattore P	Fattore S	Fattore T	Fattore Q	Fattore E	Fattore F
10,000	10,000	5,000	2,000	1	1
Indice di rischio					160
Rischio risultante					ESPOSTO

La quantità minore di 1 g è stata dedotta dal calcolo:

Analisi di previsione (Fate analysis)

In questa fase viene legata la sostanza emessa alla sua variazione di concentrazione nel tempo.

Prendendo come esempio un elemento liberato in aria (Arsenico) viene calcolato un coefficiente di previsione (fate factor) tramite i seguenti passaggi:

la concentrazione di arsenico in aria a lungo termine, dovuta all'emissione di 10.000 kg al giorno è

$$7,93E-6 \text{ mg/m}^3 \text{ (a)}$$

l'emissione annuale in Europa (d) sarà data dal peso in mg della sostanza per i giorni in un anno (b) diviso la superficie in metri quadrati dell'Europa (c):

$$10.000 * 1E+6 * 365 = 3,65E+12 \text{ mg/anno (b)}$$

$$3,6E+12 \text{ m}^2 \text{ (c)}$$

$$3,65/3,6 = 1,0139 \text{ mg*anno-1/m}^2 \text{ (d)}$$

I POTESI: 50.000 mq del sito ne derivano 0,25 g/anno, ipotizzando una permanenza di 200 giorni ne risulta una quantità pari a 0.14 g di ipotetica quantità utilizzata.

Il sito risulta contaminato da diversi fattori, nel caso dell'Arsenico abbiamo considerato un contesto lavorativo in cui i lavoratori, ignari della presenza dell'elemento cancerogeno, risultano esposti a Rischio Cancerogeno.

La valutazione è stata svolta in modo quantitativo e qualitativo, considerando la presenza dell'arsenico così come rilevata dalla stessa Syndial. Pertanto, certamente quando un

lavoratore, senza le dovute protezioni rimane per 8 ore al giorno in un sito esposto alla concentrazione media come quella dello Stabilimento della Syndial corre un rischio molto alto per la propria salute.

Conclusioni

Il termine sito contaminato può assumere diversi significati. L'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) ha proposto la seguente definizione basata su una prospettiva di Sanità Pubblica: *siti contaminati sono aree che hanno ospitato o ospitano attività antropiche che hanno prodotto o potrebbero produrre contaminazione del suolo, delle acque di superficie o di falda, dell'aria, della catena alimentare, cui ha con seguito o potrebbe conseguire un impatto sulla salute umana* (World Health Organization, 2013). Seguendo tale definizione, un sito contaminato può essere tanto un'area inquinata da una singola sostanza chimica (es. per la presenza nel suolo di un pesticida), quanto un'area vasta con presenza di inquinamento da più sostanze chimiche in suolo, acque, aria e catena alimentare (es. per la contaminazione causata dalle emissioni di lungo termine di un complesso industriale petrolchimico).

Valutare l'impatto sulla salute dei siti inquinati è complicato. Ciò è vero in particolare per aree industriali complesse con la presenza di molteplici sorgenti di inquinamento. Gli elementi che contribuiscono a rendere complessa tale valutazione sono tanti:

- la natura eterogenea dei fattori di rischio e della loro combinazione;
- la difficoltà di avere delle stime dell'esposizione di tipo quantitativo e riferite ad ampi intervalli temporali;
- la natura multifattoriale di molte delle patologie associate all'inquinamento ambientale;
- la complessità del contesto socioeconomico.

Le conoscenze relative ai siti contaminati hanno un ruolo importante nella valutazione, rispetto alle matrici ambientali coinvolte (suolo, sottosuolo e acque sotterranee), dell'impatto sul territorio e delle conseguenze sulla salute umana e sull'ecosistema. La presenza di sostanze in concentrazioni superiori ai limiti stabiliti comporta un rischio sanitario che può manifestarsi tramite diversi meccanismi di esposizione (ingestione, contatto dermico, inalazione, ecc.).

Rispetto al passato, la normativa vigente fa propri questi principi e nella classificazione di un sito contaminato dà la priorità, con un ruolo centrale dell'analisi di rischio, ai bersagli della contaminazione che, a seconda dell'esposizione e alle caratteristiche geologiche e idrogeologiche del sito, concorrono alla definizione di valori di concentrazione determinanti al fine di stabilire la reale contaminazione del sito stesso.

L'analisi ambientale, condotta in questa tesi, sull'impianto Syndial di Cirò Marina (Kr) ha dimostrato che il processo di produzione di cloruro di sodio iperpuro non ha avuto grande impatto sull'ambiente, fatta eccezione per l'unità di produzione di energia elettrica. Infatti, sia i prelievi effettuati dalla Syndial che quelli effettuati per questo lavoro di tesi, hanno

dimostrato che non ci sono valori di sostanze altamente inquinanti in concentrazioni superiori ai valori limite, sia all'interno che all'esterno dell'impianto.

Fatta eccezione per l'arsenico e per i solfati, infatti, le analisi chimiche condotte dalla Syndial, ma confermate anche dai nostri prelievi, hanno mostrato come in prossimità della produzione di energia elettrica il valore di arsenico e dei solfati risulta superiore al limite di legge. Questa situazione è essenzialmente dovuta all'utilizzo dell'olio combustibile che, in sé, può contenere solfati e arsenico, relativamente, invece, alla presenza di solfati vicino all'unità di purificazione, questa è dovuta essenzialmente ai composti chimici utilizzati per far precipitare gli ioni calcio e magnesio.

Quindi, dal punto di vista ambientale il processo impatta in maniera notevole solo per queste due unità: in primo luogo per la produzione di energia elettrica e poi per la produzione di solfati nell'unità di purificazione.

Quanto ottenuto dall'analisi ambientale, viene poi avvalorato dall'analisi LCA, che se pur condotta in maniera semplificata, perché non avevamo tutti i dati a disposizione e poi condotta per un impianto ormai dismesso, ha potuto comunque dare informazioni coerenti con l'analisi ambientale stessa. Infatti, relativamente all'unità di produzione di energia elettrica, l'impatto forte è sul parametro del Global Warming Potential (GWP), quindi del riscaldamento globale. Allo stesso modo si ha un impatto notevole per l'acidificazione che è il parametro che ci indica la presenza di solfati, che possono acidificare l'aria e poi precipitare sul terreno.

Quindi anche l'LCA conferma che il processo di produzione del sale iperpuro non ha grande impatto se non per l'unità di purificazione ma soprattutto per l'unità di produzione dell'energia elettrica che è impiantata nello stabilimento stesso.

Il mezzo più efficace per decontaminare un suolo dall'arsenico è la sua estrazione da parte delle piante iperaccumulatrici che lo traslocano in steli e foglie.

La bioremediation e la phytoremediation sono tecniche di bonifica del suolo che possono essere applicate in situ senza alcuna escavazione e trasporto di terreno e senza alterare, ma piuttosto migliorare le proprietà fisico-chimiche del suolo. Queste tecniche sono economicamente convenienti rispetto a quelle convenzionali e trovano applicazione soprattutto nei siti dove la contaminazione è poco profonda e di modesta entità.

Nella phytoremediation sono utilizzate le piante che, con diverse modalità, sono in grado di decontaminare i suoli: fitoestrazione, la pianta assorbe gli inquinanti inorganici come metalli e radionuclidi e li accumula nei suoi organi epigei (brassicacee); fitostabilizzazione, la pianta stabilizza la matrice contaminata e riduce la mobilità degli inquinanti per lisciviazione

ed erosione; fotodegradazione, la pianta assorbe e degrada l'inquinante organico (pioppo); rizodegradazione, la pianta (girasole) produce essudati radicali che stimolano il metabolismo degradativo dei microorganismi della rizosfera (Petruzzelli G., 2008).

Recenti studi molecolari hanno rivelato molti dei prodotti genici coinvolti in questi processi, fornendo gli strumenti per migliorare le specie coltivate e di ottimizzare la phytoremediation, ma finora sono stati manipolati solo singoli geni.

Il primo sistema transgenico per la rimozione dell'arsenico dal suolo è stata sviluppata presso l'Università della Georgia, utilizzando piante di *Arabidopsis thaliana* geneticamente modificate (Meharg A.A. et al., 1994).

Poiché l'inquinamento da arsenico risulta abbastanza circoscritto e confinato all'interno dell'impianto queste tecniche di decontaminazione potrebbero essere abbastanza sostenibili essendo efficaci e relativamente poco onerose.

Bibliografia

- ACQUAFREDDA P., LORENZONI S. & ZANETTIN LORENZONI E. (1994) - *The Bocchigliero Paleozoic sequence in the context of the Calabrian-Peloritan Hercynian Range (Italy)*. Geol. J., **29**: 45-58.
- AMATO A. & CIMINI G.B. (2001) – *Deep structure from seismic tomography*. In: VAI G.B. & MARTINI I.P. (Eds.): *Anatomy of an orogen: The Apennines and adjacent Mediterranean basins*. Kluwer Academic Publishers, Bodmin: 33-46.
- AMODIO MORELLI L., BONARDI G., COLONNA V., DIETRICH D., GIUNTA G., IPPOLITO F., LIGUORI V., LORENZONI S., PAGLIONICO A., PERRONE V., PICCARRETA G., RUSSO M., SCANDONE P., ZANETTIN-LORENZONI E. & ZUPPETTA A. (1976) - *L'arco calabro-peloritano nell'orogene appenninico-maghrebide*. Mem. Soc. Geol. It., **17**: 1-60.
- AMORE F.O., BONARDI G., CIAMPO G., DE CAPOA P., PERRONE V. & SGROSSO I. (1988) - *Relazioni tra Flysch interni e domini appenninici: reinterpretazione delle formazioni di Pollica, San Mauro e Albidona e l'evoluzione infra-medio-miocenica delle zone esterne sudappenniniche*. Mem. Soc. Geol. It., **41**: 285-297.
- APAT CNR IRSA 1030 - Man 29 (2003), “Metodi analitici per le acque – Metodi di campionamento”
- ARPAT 2001 *Contributo del dipartimento ARPAT di Grosseto allo studio delle anomalie da metalli, con particolare riferimento all'arsenico, nei terreni agricoli del Comune di Scarlino – Primi risultati del monitoraggio dei suoli agricoli del Comune di Scarlino, Maggio 2000 – Maggio 2001*.
- ATZORI P., FERLA P., PAGLIONICO A., PICCARRETA G., ROTTURA A. (1984) - *Remnants of the Hercynian orogen along the “Calabrian-Peloritan arc”, southern Italy: a review*. J. Geol. Soc. London, **141**:137-145.
- AYUSO R.A., MESSINA A., DE VIVO B., RUSSO S., WOODRUFF L., HORAN M., SUTTER J. & BELKIN H.E. (1994) - *Geochemistry and argon thermochronology of the Variscan Sila Batholith, southern Italy: source rocks and magma evolution*. Contr. Mineralog. Petrol., **117**: 87-109.
- BADINO, V., & BALDO, G. (1998). LCA, Istruzioni per l'Uso. Bologna: Progetto Leonardo, Esculapio Editore.
- BALDANTONI E., FERRONATO A. (1996) *L'arsenico nelle acque del Mediobrenta Veneto*. Acqua Aria, maggio 1996, pp. 505-510.
- BARONE, M., DOMINICI, R., & LUGLI, S. (2007) - *Interpreting gypsarenites in the Rossano Basin (Calabria, Italy): A contribution to the characterization of the Messinian salinity crisis in the Mediterranean*, in ARRIBAS J., CRITELLI S., & JOHNSON M., eds., *Sedimentary Provenance and Petrogenesis. Perspectives from Petrography and Geochemistry*: Geological Society of America Special Paper **420**: 135-148.
- BARONE M., DOMINICI R., MUTO F. & CRITELLI S. (2008) - *Detrital modes in a late Miocene wedgetop basin, northeastern Calabria, Italy: compositional record of wedge-top partitioning*: Journal of Sedimentary Research, v. **78**, 693-711.
- BARONE A., FABBRI A., ROSSI S. & SARTORI R. (1982) - *Geological structure and evolution of the marine areas adjacent to the Calabrian Arc*. Earth-Evolution Sc., **3**: 207-221.
- BELLUOMINI G., GLIOZZI E., RUGGIERI G., BRANCA M. & DELITALA L. (1988) - *First dates on the terraces of the Crotona peninsula (Calabria, Southern Italy)*. Boll. Soc. Geol. It., **107**: 249-254.
- BELVISI M., CIRILLO M.C., COLAIEZZI M., D'ANNA C., MARFOLI G. (2007) - *APAT - Dati e informazioni per la caratterizzazione della componente “atmosfera” e prassi corrente di utilizzo dei modelli di qualità dell'aria nell'ambito della procedura di V.I.A.*

- BERNASCONI M.P., LE PERA E., CRITELLI S., RANDAZZO G. & AMORE C. (2002) – *Caratteri sedimentologici ed ecologici del delta del Fiume Neto, Calabria orientale*. Studi Geologici Camerti, nuova serie, **1**: 7-18.
- BERTOLINI P. (2008), Rapporto Ambientale: Stabilimento Cirò Marina commissionato da Syndial - Eni
- BONARDI G., AMORE F.O., CIAMPO G., DE CAPOA P., MICONNET P. & PERRONE V. (1988) – *I Complesso Liguride Auct.: stato delle conoscenze e problemi aperti sulla sua evoluzione preappenninica ed i suoi rapporti con l'Arco Calabro*. Mem. Soc. Geol. It., **41**: 17-35.
- BONARDI G., CAGGIANELLI A., CIRRINCIONE R., CRITELLI S., MESSINA A., PERRONE V. & PILUSO E. (2004) - *Geotraverse across the Calabria-Peloritani Terrane (Southern Italy). Fieldtrip P66 of the 32° International Geological Congress, Florence (Italy) august 20-28 2004*:60 pp.
- BONARDI G., CAVAZZA W., PERRONE V. & ROSSI S. (2001) - Calabria-Peloritani Terrane and Northern Ionian Sea. In: Vai G.B & Martini I.P. (eds.) - *Anatomy of an Orogen: The Apennines and Adjacent Mediterranean Basins*, 287-306. Kluwer Academic
- BONARDI G., CELLO G., PERRONE V., TORTORICI L., TURCO E. & ZUPPETTA A. (1982) - *The evolution of the northern sector of the Calabria-Peloritani Arc in a semiquantitative palinspastic restoration*. Boll. Soc. Geol. It., **101**: 259-274.
- BONARDI, G., DE CAPOA, P., DI STASO, A., PERRONE, V., SONNINO, M., AND TRAMONTANA, M., 2005, The age of the Paludi formation: a major constraint to the beginning of the Apulia-verging orogenic transport in the northern sector of the Calabria–Peloritani Arc: *Terra Nova*, v. **17**, p. 331–337.
- BONARDI G., GIUNTA G., MESSINA A., PERRONE V. & RUSSO S., 1993. *The Calabria-Peloritani Arc and its correlation with Northern Africa and Southern Europe. Field Trip Guidebook*. In: A. MESSINA, S. RUSSO (eds.), *The Calabria-Peloritani Arc and its Correlation with Northern Africa and Southern Europe*. IGCP Project n. 276, Newsletter, **6**: 27-90.
- CAPPELLARO, F., MASONI, P., & BUONAMICI, R. (2011). Applicazione della metodologia Life Cycle Assessment per la valutazione energetico ambientale di batterie per autotrazione. ENEA.
- CARBONE S. & LENTINI F. (1990) - *Migrazione neogenica del sistema catena-avampaese nell'Appennino meridionale: problematiche paleogeografiche e strutturali*. Riv. It. Paleont. Stratigr., **96**: 271-296.
- CAROBENE L. (2003) - *Genesi, età, sollevamento ed erosione dei terrazzi marini di Crosia-Calopezzati (Costa Ionica della Calabria-Italia)*: Italian Journal of Quaternary Sciences, **16**(1): 43-90.
- CASERO P., ROURE F., ENDIGNOUX L., MORETTI I., MÜLLER C., SAGE L. & VIALLY R. (1988) -*Neogene geodynamic evolution of the southern Apennines*. Mem. Soc. Geol. It., **41**: 109-120.
- CASNEDI R. (1988) - *La Fossa Bradanica: origine, sedimentazione e migrazione*. Mem. Soc. Geol. It., **41**: 439-448.
- CATALANO S., MONACO C., TORTORICI L. & TANSI C. (1993) - *Pleistocene strike-slip tectonics in the Lucanian Apennine (southern Italy)*. Tectonics, **12**: 656-665.
- CEDERNA A. (1988) – “*Belvedere, un piccolo paese destinato a finire in salamoia*” La Repubblica s.p.a.
- CELLO G., TORTORICI L., TURCO E. & GUERRA I. (1981) - *Profili profondi in Calabria settentrionale*. Boll. Soc. Geol. It., **100**: 423-431.
- CIARANFI N., FRANCESCANGELI R. & RAPISARDI L. (1982) – *Osservazioni sulla neotettonica dei fogli 237 “San Giovanni in Fiore” e 238 “Crotone”*. Contrib. Concl. Realizzazione Carta Neotett. D’Italia, Pubbl. Progetto Finalizzato Geodinamica, **513**: 405-425.
- CINQUE A., PATACCA E., SCANDONE P. & TOZZI M. (1993) - *Quaternary kinematic evolution of the southern Apennines. Relationships between surface geological features and deep lithospheric structures*. Ann. Geofisica, **36**: 249-260.

- COLELLA A. & ZUFFA G.G. (1988) - *Megastrati carbonatici e silicoclastici della formazione di Albidona (Miocene, Appennino meridionale): implicazioni paleogeografiche*. Mem. Soc. Geol. It., **41**:791-807.
- COLONNA V. (1998) - *Ruolo ed estensione regionale dei thrusts a vergenza settentrionale in Sila Grande (Calabria)*. Boll. Soc. Geol. It., **117**: 249-260.
- CORTESE, E. (1895) – *Descrizione geologica della Calabria*. Mem. Descr. Carta Geol. d'Italia, **9**:310 p.
- COSENTINO D. & GLIOZZI E. (1988) - *Considerazioni sulle velocità di sollevamento di depositi eutirreniani dell'Italia meridionale e della Sicilia*. Mem. Soc. Geol. It., **41**: 653-665.
- COSENTINO D., GLIOZZI E. & SALVINI F. (1989) – *Brittle deformations in the Upper Pleistocene deposits of the Crotona Peninsula, Calabria, southern Italy*. Tectonophysics, **163**: 205-217.
- COTECCHIA V. (1963) - *I terreni sedimentari dei dintorni di Cariati, Scala Coeli e Pietrapaola, al margine nord-orientale della Sila (Calabria)*. Mem. Ist. Geol. Min. Univ. Padova, **24**: 1-40.
- CRITELLI S. (1999) - *The interplay of lithospheric flexure and thrust accommodation in forming stratigraphic sequences in the Southern Apennines foreland basin system, Italy*: Accademia Nazionale dei Lincei, Rendiconti Lincei Scienze Fisiche e Naturali, serie IX, **10**: 257-326.
- CRITELLI S., COVA A., COTTERLE D., DOMINICI R., MUTO F., NEAGU C. R., REBESCO M., ROMANO C., ZGUR F. & WDG T OGS TECHNICAL STAFF (2007) - *Morphology and architecture of the western portions of the Gulf of Taranto: a study of submarine instability in a tectonically active margin*. GEOITALIA 2007, Congresso della Federazione Italiana di Scienze della Terra, Rimini, settembre 2007. [Abstract con Poster].
- CRITELLI S. & LE PERA E. (1994) - *Detrital modes and provenance of Miocene sandstones and modern sands of the southern Apennines thrust-top basins (Italy)*. J. Sedim. Res., **A64**: 824-835.
- CRITELLI S. & LE PERA E. (1995) - *Tectonic evolution of the Southern Apennines thrust-belt (Italy) as reflected in modal compositions of cenozoic sandstone*. J. Geology, **103**: 95-105.
- CRITELLI S. & LE PERA E. (1998) - *Post-Oligocene sediment-dispersal systems and unroofing history of the Calabrian microplate, Italy*. Int. Geol. Rev., **40**: 609-637.
- CRITELLI S. & LE PERA E. (2000) - *Carta geologica della Calabria alla scala 1:330.000*. In: *Valutazione delle Piene in Calabria: Caratteristiche Morfometriche dei bacini della Calabria*. CNR-Gruppo Nazionale per la Difesa dalle Catastrofi Idrogeologiche – Linea 1: Previsione e Prevenzione degli Eventi Idrologici Estremi. Rubettino Editore, Soveria Mannelli (CZ).
- CRITELLI S. & LE PERA E. (2003) - *Provenance relations and modern sand petrofacies in an uplifted thrust-belt, northern Calabria, Italy*. In: A. BASU & R. VALLONI (Eds.): *Quantitative Provenance Studies in Italy*. Mem. Descr. Carta Geol. d'It., **61**: 25-38.
- CRITELLI S., LE PERA E., PERRONE V. & SONNINO M. (1995) *Le successioni silicoclastiche nell'evoluzione tettonica cenozoica dell'Appennino meridionale*. Studi Geol. Camerti, vol. spec. **1995/2**:155-165.
- DALL'AGLIO M. (1996) *Problemi emergenti di geochimica ambientale e salute in Italia con particolare riferimento all'arsenico*. Atti del II° Convegno Nazionale sulla protezione e gestione delle acque sotterranee. Metodologie, tecnologie e obiettivi. Modena, 17/19 maggio 1995, volume 4 ,Quad. Geol. Appl., 1, gennaio-giugno 1996, pp. 85-95, Pitagora Editrice, Bologna.
- DAMINELI, B., KEMEID, F., AGUIAR, P., & JOHN, V. (2010). *Measuring the eco-efficiency of cement use. Cement and Concrete Composites*, 555-562.
- D'APOTE M., OLEOTTI A., Manuale per l'applicazione del D.Lgs. 81/2008 – II edizione, EPC Editori. ISBN: 978-8
- DE CELLES P.G.& GILES K.A. (1996) - *Foreland Basin Systems*. Basin Research, **8**: 105-123.
- DEL BEN A., BARNABA C. & TABOGA A. (2008) - *Strike-slip systems as the main tectonic features in the Plio-Quaternary kinematics of the Calabrian Arc*. Marine Geophysical Researches, **29**: 1-12.

DE VIVO B., BOVE M.A., LIMA A., ALBANESE S., CICHELLA D., GREZZI G., FRIZZO P., SABATINI G., DI LELLA L.A., PROTANO G., RACCAGNI L., RICCOBONO F. (2009). Atlante Geochimico-Ambientale d'Italia - Geochemical Environmental Atlas of Italy. Aracne Editrice, Roma, pp. 512.

DEWEY J.F., HELMAN M.L., TURCO E., HUTTON D.H.W. & KNOTT S.D. (1989) – KINEMATICS OF THE WESTERN MEDITERRANEAN. IN: COWARD M.P., DIETRICH D. & PARK R.G. (Eds.): *Alpine Tectonics*. Spec. Publ. Geol. Soc., **45**: 265-283.

DI GRANDE A. (1967) – *Sezione tipo della Molassa di San Mauro (Calabriano) nel Bacino Crotonese*. Riv. It. Paleont. Strat., **13**: 199-271.

DI NOCERA S., ORTOLANI F. RUSSO M. & TORRE M. (1974) - *Successioni sedimentarie messiniane e limite Miocene-Pliocene nella Calabria settentrionale*. Boll. Soc. Geol. It., **93**: 575-607.

DOGLIONI C. (1991) – *A proposal of kinematic modelling for W-dipping subductions. Possible applications to the Tyrrhenian-Apennines system*. Terra Nova, **3**: 423-434.

DOGLIONI C., MERLINI S. & CANTARELLA G. (1999) - *Foredeep geometries at the front of the Apennines in the Ionian Sea (central Mediterranean)*: Earth and Planetary Science Letters, **168**: 243–254.

DOMINICI R. (2004) - *Relazioni tra sedimentazione clastica, evaporitica nel sistema di bacino di foreland in Calabria nord orientale*. Tesi di Dottorato in Scienze della Terra, Università degli Studi della Calabria: 191pp.

D'ORSI F., Guerriero G., Pietrantonio E., La valutazione del rischio chimico - V edizione, EPC Editori, ISBN 978-88-6310-673-2

DUBOIS R. (1976) - *La suture calabro-apenninique crétacé-éocène et l'ouverture Tyrrhénienne néogène: étude pétrographique et structurale de la Calabre centrale*. Thèse Université P. et M. Curie:567 pp., Paris.

FINETTI I. (1985) - *Structure and evolution of the central Mediterranean (Pelagian and Ionian Seas)*. In: D.J. STANLEY & F.C. WEZEL (Eds.), *Geological Evolution of the Mediterranean Basin*: 215- 230, Springer-Verlag, Heidelberg.

FRATTARI, A., & GRILLO, M. (2014). LCA come metodo scientifico di valutazione della sostenibilità. Trento.

FUCINI A. (1896) - *Studi geologici sul circondario di Rossano in Calabria*. Tip. Galatola, Catania: 87

Fogli “Crucoli 554 e Cirò 562”, della Carta Geologica d'Italia alla scala 1:50.000 dell'ISPRA e del Servizio Geologico d'Italia

GALLI P. & BOSI V. (2003) - *Catastrophic 1638 earthquakes in Calabria (southern Italy): new insights from paleosismological investigations*. Journal of Geophysical Research, **108** (B1).

GIGNOUX M. (1913) – *Les formations marines pliocène set quaternarie de l'Italie du Sud et de la Sicilie*. Ann. Univ. Lyon, N.S, **1** (36): 693 pp.

GIRARDI, P. (2003), Life Cycle Assessment Struttura e finalita. LCA e le sue applicazioni. Milano.

Giornale degli Igienisti Industriali – vol. 33 – n. 3 – Luglio 2008 “Valutazione dell'esposizione ad agenti cancerogeni/mutageni nei lavoratori di ricerca: sistema integrato tra check-list, sopralluoghi e uso di algoritmi”

GLIOZZI E. (1987) – *I terrazzi del Pleistocene superiore della penisola di Crotona (Calabria)*. Geologica Romana, **26**: 17-79.

GUERRERA F., MARTIN-ALGARRA A. & PERRONE V. (1993) - *Late Oligocene-Miocene syn-/late-orogenic successions in Western and Central Mediterranean Chains from the Betic Cordillera to the Southern Apennines*. Terra Nova, **5**: 525-544.

HACCARD D., LORENZ C. & GRANDJACQUET C. (1972) - *Essai sur l'évolution tectogénétique de la liason*

Alpes-Apennines (de la Ligurie à la Calabre). Mem. Soc. Geol. It., **11**: 309-341.

HOFSTETTER P. (1998), *Perspective in Life Cycle Impact Assessment. A structured approach to combine models of the technosphere, ecosphere and valuesphere*. Kluwers Academic Publishers,

INAIL (2010) – *Quaderno informativo – Istituto Superiore Prevenzione Sicurezza Lavoro (ISPESL)*
ARSENICO: Contaminazione ed esposizione ambientale

INES (2006) *Inventario Nazionale delle Emissioni e loro Sorgenti*, Registro 2006 validato ed aggiornato all'8/04/2010, disponibile su <http://www.eper.sinanet.apat.it/site/it-IT/>

ISPRA, ARPA, APPA. “*Linee guida per la valutazione del rischio da esposizione ad Agenti Chimici Pericolosi e ad Agenti Cancerogeni e Mutageni*”

ISPRA (2009) *La disaggregazione a livello provinciale dell'inventario nazionale delle emissioni*, Anni 1990 – 1995 – 2000 - 2005. Rapporti 92/2009. Disponibile su <http://www.apat.gov.it/site/it/IT/APAT/Pubblicazioni/Rapporti/>

ISPRA (2010a), Banca Dati BRACE - *Misure di qualità dell'aria a livello nazionale*, disponibile su <http://www.sinanet.apat.it/it/aria>

ISPRA (2010b) *Risorsa Inventaria Manuale e linee guida degli inventari locali e database dei fattori di emissione*, disponibile in: http://www.sinanet.apat.it/it/inventaria/disaggregazione_prov2005/

KNOTT S.D. & TURCO, E. (1991) – *Late Cenozoic kinematics of the Calabrian Arc, southern Italy*. *Tectonics*, **10**: 1164-1172.

LANZAFAME G. & TORTORICI L. (1980) - *Le successioni giurassico-eoceniche dell'area compresa tra Bocchigliero, Longobucco e Cropolati (Calabria)*. Riv.It.Pal.Strat., **86**: 31-54.

LENTINI F., 1979. Le Unità Sicilidi della Val d'Agri (Appennino Lucano). *Geol. Rom.*, **18**: 215-225.

LE PERA E. (1998) - *Relazioni composizionali tra aree fonti e sabbie fluviali, costiere e marine attuali e recenti in Calabria settentrionale*. Università di Bologna, [PhD Thesis]: 278 pp.

LE PERA E., ARRIBAS J., CRITELLI S. & TORTOSA A. (2001) - *The effects of source rocks and chemical weathering on the petrogenesis of siliciclastic sand from the Neto River (Calabria, Italy): Implications for provenance studies*. *Sedimentology*, **48**: 357-377.

LUGLI S., DOMINICI R., BARONE M., COSTA E. & CAVOZZI C. (2007) - *Messinian halite and residual facies in the Crotona basin (Calabria, Italy)*. In: SCHREIBER B.C., LUGLI & S. BABEL M.,(Eds.): *Evaporites through Space and Time*. Geological Society of London Special Publications **285**: 169-178.

MAGRI G., SIDOTI G. & SPADA A. (1965) - *Rilevamento geologico sul versante settentrionale della Sila (Calabria)*. Mem. Note Ist. Geol. Appl. Napoli, **9**, 1-61.

MALINVERNO A. & RYAN W.B.F. (1986) – *Extension in the Tyrrhenian Sea and shortening in the Apennines as a result of arc migration driven by sinking of the lithosphere*. *Tectonics*, **5**: 227-245.

MANDAL BK. 2002 *Arsenic round the world: A review*. *Talanta*; **58**: 201-235

MANTELLI F., 2002 – *Presenza di Arsenico nelle acque distribuite al consumo umano in Toscana*, Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale della Toscana (ARPAT) – Dipartimento Provinciale di Firenze

MASSARI F., RIO D., SGAVETTI M., PROSSER G., D'ALESSANDRO A., ASIOLI, A., CAPRARO, L., FORNACIARI, E. & TATEO, F. (2002) - *Interplay between tectonics and glacio-eustasy: Pleistocene succession of the Crotona Basin, Calabria (Southern Italy)*. Geological Society of American *137 Bulletin*, **114**: 1183-1209.

MASSARI F., SGAVETTI M., RIO D., D'ALESSANDRO A., & PROSSER G., 1999. Composite sedimentary record falling stages of Pleistocene glacio.eustatic cycles in a shelf setting (Crotona basin, south Italy) *Sedimentary Geology*, **127**, 85-110-

- MATTEI M., CIPOLLARI P., COSENTINO D., ARGENTIERI A., ROSSETTI F., SPERANZA F. & DI BELLA L. (2002)– *The Miocene tectono-sedimentary evolution of the southern Tyrrhenian Sea: Stratigraphy, structural and palaeomagnetic data from the on-shore Amantea basin (Calabrian Arc, Italy)*. Basin Research, **14**: 147-168.
- MAUZ B. & HASSLER U. (2000) – *Luminescence chronology of Late Pleistocene raised beaches in southern Italy: new data of relative sea-level changes*. Marine Geology, **170**: 187-203.
- McLEAN, J.E., BLEDSOE B.E. (1992) Behaviour of Metals in Soils, EPA/540/S-92/018. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, and Office of Research and Development,
- MEHARG A.A., McNAIR M.R. 1994 Relationship between plant phosphorus status and the kinetics of arsenate influx in clones of *Deshampsia cespitosa* L. Beauv. That differ in their tolerance to arsenate. *Plant Soil* 162, p.99-106.
- MELLERE D., ZECCHIN M. & PERALE C. (2005) – *Stratigraphy and sedimentology of fault-controlled backstepping shorefaces, middle Pliocene of Crotona Basin, Southern Italy*. Sedimentary Geology, **176**: 281-303.
- MESSINA A., RUSSO S., BORGHI A., COLONNA V., COMPAGNONI R., CAGGIANELLI A., FORNELLI A. & PICCARRETA G. (1994) - *Il Massiccio della Sila Settore settentrionale dell'Arco Calabro-Peloritano*. Boll. Soc. Geol. It., **113**: 539-586.
- MORETTI A. (1993) – *Note sull'evoluzione tettono-stratigrafica del bacino crotonese dopo la fine del Miocene*. Boll. Soc. Geol. It., **112**: 845-867.
- MORETTI A., COREA I., GUERRA I., (1991) – *Sismicità attuale e sistemi di fratture superficiali in Calabria*. Atti Convegno GNDT 1990, **1**:89-101.
- MORETTI I. & ROYDEN L., (1988) - *Deflection, gravity anomalies and tectonics of doubly subducted continental lithosphere: adriatic and ionian seas*. Tectonics, **7**, no. 4: 875-893.
- MOSTARDINI F. & MERLINI S. (1986) - *Appennino centro-meridionale. Sezioni geologiche e proposta di modello strutturale*. Mem. Soc. Geol. It., **35**: 177-202.
- MUTO F., BARONE M., CHIARELLA D., CRITELLI S., DOMINICI R., SPINA V. & TRIPODI V. (2007) – *Tectonostratigraphic relations of the “Cariati Nappe” within the Neogene wedge-top depozone, eastern Calabria, Italy*. GEOITALIA 2007, Congresso della Federazione Italiana di Scienze della Terra, Rimini, settembre 2007 [Abstract con Poster].
- MUTO F., CRITELLI S., DOMINICI R., NEAGU C.R., REBESCO M., GELETTI R., COVA A. & ZGUR F. (2007) - *Structural and basinal architecture of the western portions of the Gulf of Taranto, Calabria*. GEOITALIA 2007, Congresso della Federazione Italiana di Scienze della Terra, Rimini, settembre 2007 [Abstract con Poster].
- MUTO F., SPINA V., TRIPODI V., CRITELLI S. & RODA C. (2014), " NEOGENE TECTONOSTRATIGRAPHIC EVOLUTION OF ALLOCHTHONOUS TERRANES IN THE EASTERN CALABRIAN FORELAND (SOUTH ITALY)". Italian Journal of Geosciences, NuovaSerie, Vol. 133, n. 3, pp. 455-473.
- NEGRI A, MORIGI C. & GIUNTA S. (2003) - *Are productivity and stratification important to sapropel deposition? Microfossil evidence from late Pliocene insolation cycle 180 at Vrica, Calabria*. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, **190**: 243-255.
- NEVE F., Le zone morte: “Il sale fa più paura del cloro. Il caso di Belvedere di Spinello (Kr)” 25 marzo 2013
- Norma UNI EN ISO 14040. (2006). Gestione ambientale - Valutazione del ciclo di vita - Principi e quadro di riferimento.
- Norma UNI EN ISO 14044. (2006). Gestione ambientale - Valutazione del ciclo di vita - Requisiti e linee guida.
- OGNIBEN L. (1955) – *Le argille scagliose del Crotonese*. Mem. Note Ist. Geol. Appl. Napoli, **6** (2), 72 p.

OGNIBEN L. (1962) - *Le Argille Scagliose e i sedimenti messiniani a sinistra del Trionto (Rossano, Cosenza)*. Geol. Rom., **1**: 255-282.

OGNIBEN L. (1969) - *Schema introduttivo alla geologia del confine calabro-lucano*. Mem. Soc. Geol. It., **8**: 453-763.

OGNIBEN L. (1973) - *Schema geologico della Calabria in base ai dati odierni*. Geol. Rom., **12**: 243-585.

PANIZZA M.. (1966) - *Studio granulometrico della formazione messiniana di Palopoli (Rossano, Calabria e considerazioni paleogeografiche relative)*. Boll. Soc. Geol. It., **85**: 403-427.

PASINI G. & COLALONGO M.L. (1994) – *Proposal for the erection of the Santerrian/Emilian boundarystratotype (lower Pleistocene) and new data on the Pliocene/Pleistocene boundary stratotype*. Boll. Soc. Paleont. It., **33(1)**: 101-120.

PATACCA E., SCANDONE P., 1987. Post-Tortonian mountain building in the Apennines. The role of the passive sinking of a relic lithospheric slab. In: A. Boriani, M. Bonafede, G.B. Piccardo, G.B. Vai (eds.), *The Lithosphere in Italy*. Acc. Naz. Lincei, 80: 157-176.

PATACCA, E., SARTORI, R., SCANDONE, P., 1990. Tyrrhenian basin and apenninic arcs: kinematic relations since late Tortonian times. *Memorie della Società Geologica Italiana*, **45**, 425-451

PATACCA E. & SCANDONE P. (2001) - *Late thrust propagation and sedimentary response in the thrustbelt-foredeep system of the Southern Apennines (Pliocene-Pleistocene)*. In: VAI G.B. & MARTINI I.P. (Eds.): *Anatomy of an Orogen: The Apennines and Adjacent Mediterranean Basins*. Dordrecht, The Netherlands, Kluwer Academic Publishers: 401–440.

PERRI F., CRITELLI S., DOMINICI R., MUTO F., TRIPODI V., CERAMICOLA S. (2012) - *Provenance and accommodation pathways of late Quaternary sediments in the deep-water northern Ionian Basin, southern Italy*. *Sedimentary Geology*, **280**: 244-259.

Petruzzelli G. (2008) *Meccanismi di biodisponibilità nel suolo*. Istituto per lo Studio degli Ecosistemi CNR Pisa (http://www.apat.gov.it/site/_files/Doc_bioindicatori/Abstract_Petruzzelli.pdf).

PRANDI N. (1998) *Presenza di arsenico nell'acqua potabile del territorio dell'Azienda Ussl n. 20 di Viadana (MN). Possibile indicatore di rischio sanitario nelle derrate di origine animale e nell'uomo*. *Ingegneria alimentare* 1, pp. 13-19.

REGOLAMENTO (CE) n.790/2009 della Commissione del 10 agosto 2009 recante modifica, ai fini dell'adeguamento al progresso tecnico e scientifico, del regolamento (CE) n. 1272/2008 del Parlamento europeo e del Consiglio relativo alla classificazione, all'etichettatura e all'imballaggio delle sostanze e delle miscele; *Gazzetta ufficiale dell'Unione europea del 5 settembre 2009, L 235/1*

REGOLAMENTO(CE) n.1272/2008 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 16 dicembre 2008 relativo alla classificazione, all'etichettatura e all'imballaggio delle sostanze e delle miscele che modifica e abroga le direttive 67/548/CEE e 1999/45/CE e che reca modifica al regolamento (CE) n. 1907/2006; *Gazzetta ufficiale dell'Unione Europea del 31 dicembre 2008, L 353/1*

REGOLAMENTO 1881/2006/CE della Commissione del 19 dicembre 2006 che definisce i tenori massimi di alcuni contaminanti nei prodotti alimentari; *Gazzetta ufficiale dell'Unione Europea del 20 dicembre 2006, L 364/5*.

REGOLAMENTO 466/2001/CE della Commissione dell'8 marzo 2001 che definisce i tenori massimi di taluni contaminanti presenti nelle derrate alimentari; *Gazzetta ufficiale della Comunità Europea del 16 marzo 2001, L 77/1*.

Reynolds W.D. 1993a. Saturated hydraulic conductivity: laboratory measurement. In *Soil Sampling and Methods of analysis*, M.R.Carter ed., Canadian Society of Soil Science, Lewis Publishers, 589-598.

RICCI LUCCHI F., COLELLA A., GABBIANELLI G., ROSSI S. & NORMARK W.R. (1984) - *Crati fan, Mediterranean*. In: Bouma A.H., Normark W.R. & Barnes N.E. (Eds.): *Submarine Fans and Related Turbidite Systems*: 51-57. Springer-Verlag, New York.

- RODA C. (1964a) – *Distribuzione e facies dei sedimenti Neogenici nel Bacino Crotonese*. *Geologica Romana*, **3**: 319-366.
- RODA C. (1964b) – *Il Membro di Barretta della Molassa di Scandale (Pliocene medio-superiore del Bacino Crotonese)*. *Boll. Soc. Geol. It.*, **83**: 335-347.
- RODA C. (1965a) – *Geologia della tavoletta Belvedere di Spinello (prov. di Catanzaro, F. 237 ISE)*. *Boll. Soc. Geol. It.*, **84**: 159-285.
- RODA C. (1965b) – *La sezione pliocenica di Barretta (Bacino Crotonese – Calabria)*. *Riv. It. Paleont. Strat.*, **71**: 605-660.
- RODA C. (1965c) – *Studio granulometrico della barra sabbiosa mediopliocenica di M. Pedalacci*. *Ric. Scientif., Rdc.* **8**: 1169-1215.
- RODA C. (1967) - *I sedimenti neogenici autoctoni ed alloctoni della zona di Cirò-Cariati (Catanzaro e Cosenza)*. *Mem. Soc. Geol. It.*, **6**: 137-149.
- RODA C. (1967b) - *I sedimenti del ciclo plio-pleistocenico nel versante ionico della Sila, tra Rossano e Botricello*. *Atti Acc. Gioenia di Catania Sc. Natur. Catania*, S. 6, **18** (suppl. Sc. Geol.): 237-245.
- RODA C. (1970) - *I depositi pliocenici della regione costiera ionica dell'Italia meridionale*. *Boll. Acc. Gioenia di Catania Sc. Natur. Catania*, S. 4, **10**: 364-378.
- RODA C. (1971) - *I depositi miocenici della Calabria..* *Boll. Acc. Gioenia di Catania Sc. Natur. Catania*, S. 4, **10**: 531-539.
- ROMAGNOLI C. & GABBIANELLI G. (1990) - *Late Quaternary sedimentation and soft-sediment deformation features in the Corigliano Basin, north Ionian Sea (Mediterranean)*. *Gior. Geologia*, **52**:33-53.
- ROMEO M. (1967) - *Stratigrafia micropaleontologica del Messiniano di Rossano*. *Paleont. Italica*, **63**:1-74.
- ROSSI S. & SARTORI R. (1981) – *A seismic reflection study of the external Calabrian Arc in the northern Ionian Sea (eastern Mediterranean)*. *Marine Geophysical Researches*, **4**: 403-426.
- RUGGIERI, G. (1948) – *Il terrazzo marino presiciliano della penisola di Crotona*. *Giorn. Geol.*, ser. 2, **20**: 39-62.
- SALVAGIO MANTA D., TAMBURINO S., SPROVIERI M. (2010). *Applicazioni di tecniche analitiche in spettrometria di massa a plasma indotto (ICP-MS) per la determinazione delle concentrazioni di elementi minori, tracce ed ultratracce in campioni di rocce. Report I. A.M.C./C.N.R.*
- SANTANTONIO M. & TEALE C.T. (1987) - *An example of the use of detrital episodes in elucidating complex basin histories: the Caloveto and Longobucco Groups of NE Calabria, S. Italy*. In: J.K. LEGGETT, G.G. ZUFFA (eds.), *Deep-Marine Clastic Sedimentology. Concepts and Case Studies*: 62-74. London, Graham and Trotman.
- SARTORI R. (1982) - *L'arco calabro-peloritano: aspetti di geologia marina*. *Rend. Soc. It. Min. e Petr.*, **38**: 941-950.
- SARTORI R. (2003) - *The tyrrhenian back arc basin and subduction of the Ionian lithosphere*. *Episodes*, **26**: 217-221.
- SCANDONE P. (1979) - *Origin of the Tyrrhenian Sea and Calabrian Arc*. *Boll. Soc. Geol. It.*, **98**: 27-34.
- SCANDONE P. (1982) - *Structure and evolution of Calabrian arc*. *Earth-Evolution Sc.*, **3**: 172-180.
- SCARCIGLIA F., LE PERA E. & CRITELLI S. (2007) - *The onset of sedimentary cycle in a mid-latitude upland environment: weathering, pedogenesis and geomorphic processes on plutonic rocks (Sila Massif, Calabria)*. In: ARRIBAS J., CRITELLI S. & JOHNSON M. (eds), *Sedimentary Provenance: Petrographic and Geochemical Perspectives*. Geological Society of America, Special Paper **420**:149-166.
- SCHIATTARELLA M. (1998) - *Quaternary tectonics of the Pollino Ridge, Calabria-Lucania boundary*,

- southern Italy. In: HOLDSWORTH R.E., STRACHAN R.A. & DEWEY, J.F. (eds.), *Continental Transpressional and Transtensional Tectonics*. Geological Society, London, Spec. Pub. **135**: 341-354.
- SELLI R. (1957) - *Sulla trasgressione del Miocene in Italia meridionale*. Gior. Geol., **24**: 1-54.
- SELLI R. (1962) - *Le Quaternarie marin du versant Adriatique-Jonien de la péninsule italienne*. Quaternaria, **6**: 391-413.
- SENATORE M.R. (1987) - *Caratteri sedimentari e tettonici di un bacino di avanfossa. Il Golfo di Taranto*: Mem. Soc. Geol. It., **38**: 177-204.
- SERVIZIO GEOLOGICO D'ITALIA – ISPRA (2009) - *Indicazioni per il rilevamento del Quaternario continentale*. Quaderni, serie III, **12** (3): 54 pp.
- SMADLEY P.L., KINNINBURGH D.G. 2002 *A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters*. *Applied Geochemistry* **17**, p.517-568.
- SORRISO VALVO M. (1993) - *The geomorphology of Calabria, a sketch*. Geogr. Fis. Din. Quat., **18**: 257-273.
- STUCCHI M., CAMASSI R., ROVIDA A., LOCATI M., ERCOLANI E., MELETTI C., MIGLIAVACCA P., BERNARDINI F., AZZARO R. (2007) - *DBMI04 il database delle osservazioni macrosismiche dei terremoti italiani utilizzate per la compilazione del catalogo parametrico CPTI04*, <http://emidius.mi.ingv.it/DBMI04/>
- SYNDIAL – ENI Servizi Ambientali - Arcadis Italia S.r.l. “Piano di caratterizzazione dello Stabilimento Syndial di Cirò Marina (KR) ai sensi del D.Lgs. 152/06 E S.M.I. (Pag. 5 di 36)
- TANSI C., MUTO F., CRITELLI S. & IOVINE G. (2007) - *Neogene-Quaternary strike-slip tectonics in the central Calabrian Arc (Southern Italy)*. Journal of Geodynamics, **43** (1-3): 393-414.
- Topp G.C., Reynolds W.D., Cook F.J., Kirby J.M., Carter M.R., 1997. Chapter 2 - Physical attributes of soil quality. In E.C. Gregorich e M.R. Carter (eds.), *Soil quality for crop production and ecosystem health, Developments in Soil Science* **25**, Elsevier, Amsterdam, 21-58.
- TORTORICI L. (1981) – *Analisi delle deformazioni fragili dei sedimenti postorogenici della Calabria settentrionale*. Boll. Soc. Geol. It., **100**: 291-308.
- TORTORICI L., MONACO C., TANSI C. & COCINA O. (1995) - *Recent and active tectonics in the Calabrian arc (southern Italy)*. Tectonophysics, **243**: 37-55.
- TURCO E., MARESCA R. & CAPPADONA P. (1990) - *La tettonica plio-pleistocenica del confine calabro-lucano: modello cinematico*. Mem. Soc. Geol. It., **45**: 519-529
- VAN DIJK J. P. (1990) – *Sequence stratigraphy, kinematics and dynamic geohistory of the Crotona Basin (Calabria Arc, Central Mediterranean): an integrated approach*. Mem. Soc. Geol. It., **44**: 259-285.
- VAN DIJK J. P. (1991) – *Basin dynamics and sequence stratigraphy in the Calabrian Arc (Central Mediterranean); records and pathways of the Crotona Basin*. Geol. Mijnbouw, **70**: 187-201.
- VAN DIJK J. P. (1994) – *Late Neogene kinematics of intra-arc oblique shear zones: the Petilia-Rizzuto fault zone (Calabrian Arc, Central Mediterranean)*. Tectonics, **13**: 1201-1230.
- VAN DIJK J.P., BARBERIS, A., CANTARELLA, G., MASSA, E. & PESCATORI, L. (1998) – *Central Mediterranean Messinian basin evolution: tectono-eustasy or eustato-tectonics?* Ann. Tecton., **12**: 7-27.
- VAN DIJK J.P., BELLO M., BRANCALEONI G.P., CANTARELLA G., COSTA V., FRIXA A., GOLFETTO F., MERLINI S., RIVA M., TORRICELLI S., TOSCANO C. & ZERILLI A. (2000) – *A regional structural model for the northern sector of the Calabrian Arc (southern Italy)*. Tectonophysics, **324**: 267-320.
- VAN DIJK J. P. & OKKES M. (1990) – *The analysis of shear zones in Calabria; implications for the geodynamics of the Central Mediterranean*. Riv. It. Paleont. Strat., **96**: 241-270.
- VAN DIJK J. P. & OKKES M. (1991) - *Neogene tectonostratigraphy and kinematics of Calabrian basin;*

- implications for the geodynamics of the Central Mediterranean*). Tectonophysics, **196**: 23-60.
- VAN DIJK J.P. & SCHEEPERS, P.J.J. (1995) – *Neotectonic rotations in the Calabrian Arc; implications for a Pliocene-Recent geodynamic scenario for the Central Mediterranean*. Earth-Science Reviews, **39**: 207-246.
- VEZZANI L. (1967) - *Stratigrafi a della formazione tortoniana di Oriolo (Calabria)*: Geologica Romana, **6**:87-120.
- VEZZANI L. (1968) - *I terreni plio-pleistocenici del basso Crati (Cosenza)*. Atti Acc. Gioenia di Catania Sc. Natur. Catania, S. 6, **20**: 28-84.
- VEZZANI L. (1970) - *Il Flysch di Albidona nell'area del confine tra Calabria e Lucania*: Geologica Romana, **9**: 101-126.
- WESTAWAY R. (1993) – *Quaternary uplift of Southern Italy*. Journal of Geophysical Research, **98**: 21741-21772.
- World Health Organization. Contaminated sites and health. Copenhagen; Regional Office for Europe. 2013;
- ZAVATTI A., ATTRAMINI D., BONAZZI A., BORALDI V., MALAGO' R., MARTINELLI G., NALDI S., PATRIZI G., PEZZERA G., VANDINI W., VENTURINI L., ZUPPI G. M. (1995) *La presenza di arsenico nelle acque sotterranee della Pianura Padana: evidenze ambientali e ipotesi geochemiche*. Atti del II° Convegno Nazionale sulla protezione e gestione delle acque sotterranee. Metodologie, tecnologie e obiettivi. Nonantola (MO) 17/19 maggio1995, volume 2, Quaderni Geol. Appl., 1, gennaio-giugno 1996, pp. 2301-2326, Pitagora Editrice, Bologna.
- ZECCHIN M. (2005) – *Relationships between fault-controlled subsidence and preservation of shallowmarine small-scale cycles: example from the lower Pliocene of the Crotona Basin (southern Italy)*. Journal of Sedimentary Research, **75**: 300-312.
- ZECCHIN M., CAFFAU M. & RODA C. (2011a) – *Relationships between high-magnitude relative sea-level changes and filling of a coarse-grained submarine canyon (Pleistocene, Ionian Calabria, Southern Italy)*. Sedimentology, **58**: 1030-1064.
- ZECCHIN M., CERAMICOLA S., GORDINI E., DEPONTE M. & CRITELLI S. (2011) - *Cliff overstep model and variability in the geometry of transgressive erosional surfaces in high-gradient shelves: The case of the Ionian Calabrian margin (southern Italy)*. Marine Geology, **281**: 43-58.
- ZECCHIN M., CIVILE D., CAFFAU M., STURIALE G. & RODA C. (2011b) - *Sequence stratigraphy in the context of rapid regional uplift and high-amplitude glacio-eustatic changes: the Pleistocene Cutro Terrace (Calabria, southern Italy)*. Sedimentology, **58**: 442-477.
- ZECCHIN M., MASSARI F., MELLERE D. & PROSSER G. (2003b) – *Architectural styles of prograding wedges in a tectonically active setting, Crotona Basin, Southern Italy*. Journal of the Geological Society, London, **160**: 863-880.
- ZECCHIN M., MASSARI F., MELLERE D. & PROSSER G. (2004a) – *Anatomy and evolution of a Mediterranean-type fault bounded basin: the Lower Pliocene of the northern Crotona Basin (Southern Italy)*. Basin Research, **16**: 117-143.
- ZECCHIN M., MELLERE D., MASSARI F., PROSSER, G. (2003a) – *Interplay between tectonics and sedimentation in the lower Pliocene fill of the Crotona Basin, Southern Italy*. AAPG/SEPM Annual Convention, Salt Lake City, Utah, Expanded Abstracts, **12**: 187.
- ZECCHIN M., MELLERE D. & RODA C. (2006) – *Sequence stratigraphy and architectural variability in growth fault-bounded basin fills: a review of Plio-Pleistocene stratal units of the Crotona Basin, southern Italy*. Journal of the Geological Society, London, **163**: 471-486.
- ZECCHIN M., NALIN R. & RODA C. (2004b) – *Raised Pleistocene marine terraces of the Crotona peninsula (Calabria, southern Italy): facies analysis and organization of their deposits*. Sedimentary Geology, **172**: 165-185.
- ZUFFA G.G. (1978) - *Rapporti fra petrofacies ed evoluzione tettonica delle successioni mesozoiche della Sila nord-occidentale (Calabria)*. Mem. Soc. Geol.It., **19**: 511-520.

ZUFFA G.G. (1985) - *Optical analyses of arenites: influence of methodology on compositional results.*,
In: ZUFFA, G.G. (ed):., *Provenance of Arenites*: Nato Advanced Study Institute Series, Dordrecht,
Netherlands, Reidel Publication Company, **148**: 165-189.

ZUFFA G.G. & DE ROSA R. (1978) - *Petrologia delle successioni torbiditiche eoceniche della Sila nordorientale (Calabria)*. Mem. Soc. Geol. It., **18**: 31-55.

ZUFFA G.G., GAUDIO W. & ROVITO S. (1980) - *Detrital mode evolution of the rifted continental-margin Longobucco Sequence (Jurassic), Calabrian Arc*. J. Sedim. Petr., **50**: 51-61.

ZUPPETTA A., RUSSO M., TURCO E. & BARTOLI A. (1984) - *Nuovi dati sul "Flysch di Nocara" (Calabria settentrionale)*. Boll. Soc. Geol. 103: 615-622.

EuroChlor - <http://www.eurochlor.org>

<http://www.gabi-software.com/>

<http://www.nuovasolmine.it/>

<https://www.epa.gov/>

<http://www.air.sk/en/corinair.php>

<https://www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-guidebook-2016>

Ringraziamenti

Alla fine di questi tre anni di dottorato penso di aver vissuto un'altra esperienza bellissima. Un percorso molto formativo, completamente diverso da quello che avevo già affrontato per la laurea ma che ha dato un senso compiuto a tutti i miei studi precedenti.

Tutto questo è stato da me affrontato con grande interesse scientifico e forse, nonostante la mia età da “fuori quota” rispetto alla media degli altri dottorandi, mi ha fatto maturare un nuovo modo di approcciare le problematiche legate alle aree inquinate ed alla sicurezza dei luoghi di lavoro.

Due bravissime docenti dell'Unical mi hanno accompagnato in questo percorso, ovvero, la Prof.ssa Donatella Barca e la Prof.ssa Anastasia Macario che sono state le mie “guide” e se del buono troverete in questo mio lavoro di tesi, gran parte è merito loro. Preziosi consigli ed incoraggiamenti mi sono arrivati anche dal Prof. Salvatore Critelli.

I tecnici di Scienze della Terra che con professionalità si sono prodigati per consentirmi di effettuare al meglio tutte le prove di laboratorio.

Con alcuni dei colleghi dottorandi abbiamo avuto un rapporto collaborativo e cordiale, in particolare Stefania si è sempre preoccupata di mettere ordine ai miei innumerevoli adempimenti burocratici e didattici.

Tre miei giovani amici, Elia, Daniele e Stefano ed uno un po' meno giovane Lorenzo Palumbo hanno condiviso con me momenti belli di questo percorso.

Mio papà Angelo e mia mamma Annunziata mi hanno dato le basi per poter affrontare questo percorso.

La mia Famiglia è composta da tre grandi Donne: Caterina, Martina e Sofia, sono i miei amori, sono loro la vera forza della mia vita, perché sono il mio presente e saranno anche il mio futuro.

Queste sono le persone alle quali sento di rivolgere la mia gratitudine.

A loro dedico la mia Tesi di Dottorato e con loro voglio condividere questo momento felice della mia vita.



**SISTEMI PER L'INGEGNERIA
E LABORATORI PROVE AUTOMATIZZATI**
 cartografia fotogrammetria terrestre topografia
 laboratori prove sui materiali da costruzione
 S.S. 106 Km 249,300 - CROTONE - tel. 0962 930374

committente: Enichem S. p. A.
 località: Stabilimento di Ciro' Marina (KR)
 metodo di perf.: rot 127/101
 quota d'inizio: p. c.
 data: 22-23/07/99
 sondaggio n.: P1

RESULTATO PROVE IN SITU	PROFONDITA' PROVE IN SITU	PROFONDITA' CAMPIONI	CAMPIONE TIPO	LIVELLO DELLA FALDA (m.)	SCALA DI RIFERIMENTO	STRATIGRAFIA	PROFONDITA' STRATI	DESCRIZIONE
k=6.10 E-4 cm/s	14 6 12	3.00 3.50	A	4.45	5		0.00	Sabbia medio-fine nocciola scarsamente addensata con ghiaietto e ghiaia.
							1.00	Sabbia da fine a grossa marrone debolmente limosa con ghiaia e ghiaietto.
							3.00	Ghiaia, ghiaietto con sabbia medio/grossa debolmente limosa, marrone scura.
21 15 25	4.00 7.00 8.00						5.00	
							20.00	Fine foro
Da 5,00 a 20,00 m perforazione a distruzione di nucleo.								
Note: 1,2,3... = camp. indisturbati A,B,C... = camp. rimaneggiati S.P.T. = standard penetration test N x 15 cm k = coefficiente di permeabilità (prova tipo Lefranc a livello variabile)								



**SISTEMI PER L'INGEGNERIA
E LABORATORI PROVE AUTOMATIZZATI**

cartografia fotogrammetria terrestre topografia
laboratori prove sui materiali da costruzione
S.S. 106 Km 249,300 - CROTONE - tel. 0962 930374

committente: Enichem S. p. A.
località: Stabilimento di Ciro' Marina (KR)
metodo di perf.: rot 127/101
quota d'inizio: p. c.
data: 28/07/99
sondaggio n.: P2

INIZIATI PROVE IN SITU	PROFONDITÀ PROVE IN SITU	PROFONDITÀ CAMPIONI	CAMPIONE TIPO	LIVELLO DELLA FALDA (m.)	SCALA DI RIFERIMENTO	STRATIGRAFIA	PROFONDITÀ STRATI	DESCRIZIONE	
k=9,84 E-4 cm/s	9 7 15	3.00	A	4.50	5		0.00	Sabbia medio/grossa marrone brunastra, scarsamente addensata con ghiaia.	
		3.50					0.70		
		9.00					1.00		Sabbia medio/fine marrone, con ghiaia e ghiaietto.
							1.80		Sabbia medio/grossa marrone con ghiaia e ghiaietto.
							3.00		Sabbia medio/fine marrone con ghiaia e ghiaietto.
							5.00		Ghiaia e ghiaietto con sabbia debolmente limosa medio/grossa grigiastra addensata.
21 17 25				10					
				15					
				20			20.00	Fine foro	
								Da 5,00 a 20,00 m perforazione a distruzione di nucleo.	
								Note: 1,2,3... = camp. indisturbati A,B,C... = camp. rimaneggiati S.P.T. = standard penetration test N x 15 cm k = coefficiente di permeabilità (prova tipo Lefranc a livello variabile)	



**SISTEMI PER L'INGEGNERIA
E LABORATORI PROVE AUTOMATIZZATI**
 cartografia fotogrammetria terrestre topografia
 laboratori prove sui materiali da costruzione
 S.S. 106 Km 249,300 - CROTONE - tel. 0962 930374

committente: Enichem S. p. A.
 località: Stabilimento di Ciro' Marina (KR)
 metodo di perf.: rot 127/101
 quota d'inizio: p. c.
 data: 28/07/99
 sondaggio n.: P3

INSELTATI PROVE IN SITU	PROFONDITA' PROVE IN SITU	PROFONDITA' CAMPIONI	CAMPIONE TIPO	LIVELLO DELLA FALDA (m.)	SCALA DI RIFERIMENTO	STRATIGRAFIA	PROFONDITA' STRATI	DESCRIZIONE
k=1.17 E-3 cm/s	3.00 3.50	3.00 3.50	A	4.50	5		0.00	Calcestruzzo.
							0.40	Sabbia medio/fine scarsamente addensata, marrone, con ghiaia e ghiaietto.
							2.00	
							3.00	Ghiaia e ghiaietto con sabbia medio/fine nocciola.
							4.30	Ghiaia e ghiaietto con sabbia medio/grossa debolmente limosa, marrone.
							5.00	Ghiaia e ghiaietto con sabbia medio/grossa limosa, marrone.
10 ⁸ 12								
19 ¹⁵ 25	9.00							
							20.00	Fine foro
								Da 5,00 a 20,00 m perforazione a distruzione di nucleo.
								Note: 1,2,3... = camp. indisturbati A,B,C... = camp. rimaneggiati S.P.T. = standard penetration test N x 15 cm k = coefficiente di permeabilità (prova tipo Lefranc a livello variabile)



**SISTEMI PER L'INGEGNERIA
E LABORATORI PROVE AUTOMATIZZATI**

cartografia fotogrammetria terrestre topografia
laboratori prove sui materiali da costruzione
S.S. 106 Km 249,300 - CROTONE - tel. 0962 930374

committente: Enichem S. p. A.
località: Stabilimento di Ciro' Marina (KR)
metodo di perf.: rot 127/101
quota d'inizio: p. c.
data: 29/07/99
sondaggio n.: P4

RESULTATI PROVE IN SITU	PROFONDITA' PROVE IN SITU	PROFONDITA' CAMPIONI	CAMPIONE TIPO	LIVELLO DELLA FALDA (m.)	SCALA DI RIFERIMENTO	STRATIGRAFIA	PROFONDITA' STRATI	DESCRIZIONE
							0.00	Calcestruzzo.
							0.15	Sabbia medio/fine scarsamente addensata, marrone, con ghiaia e ghiaietto.
							2.30	
							3.10	Ghiaia e ghiaietto con sabbia medio/grossa marrone-grigiastra, debolmente limosa.
							3.90	Sabbia medio/fine, marrone, limosa, scarsamente addensata con ghiaia e ghiaietto
			A				5.00	Ghiaia e ghiaietto con sabbia medio/grossa debolmente limosa, marrone.
	3.80	4.00		4.95				
9	6	13						
	8.00							
	10.50							
							10	
							15	
							20.00	Fine foro
								Da 5,00 a 20,00 m perforazione a distruzione di nucleo.
								Note: 1,2,3... = camp. indisturbati A,B,C... = camp. rimaneggiati S.P.T. = standard penetration test N x 15 cm k = coefficiente di permeabilità (prova tipo Lefranc a livello variabile)



**SISTEMI PER L'INGEGNERIA
E LABORATORI PROVE AUTOMATIZZATI**

cartografia fotogrammetria terrestre topografia
laboratori prove sui materiali da costruzione
S.S. 106 Km 249,300 - CROTONE - tel. 0962 930374

committente: Enichem S. p. A.
località: Stabilimento di Ciro' Marina (KR)
metodo di perf.: rot 127/101
quota d'inizio: p. c.
data: 19/07/99
sondaggio n.: P5

RESULTATI PROVE IN SITU	PROFONDITA' PROVE IN SITU	PROFONDITA' CAMPIONI	CAMPIONE TIPO	LIVELLO DELLA FALDA (m.)	SCALA DI RIFERIMENTO	STRATIGRAFIA	PROFONDITA' STRATI	DESCRIZIONE
k=5,69 E-4 cm/s 23 16 23	4,50	3,50 4,00	A	4,50	5		0,00	Ghiaia e ghiaietto con sabbia medio/grossa marrone, scarsamente addensata.
							0,30	Ghiaia, ghiaietto con sabbia medio/fine scarsamente addensata. Presenza di granuli biancastri (evaporitici).
							0,70	Sabbia medio/fine marrone, scarsamente addensata, con ghiaia e ghiaietto.
							1,40	Ghiaia, ghiaietto con sabbia medio/grossa marrone.
							2,60	Sabbia da medio/grossa a fine, marrone, scarsamente addensata con ghiaia e ghiaietta.
							3,70	Ghiaia e ghiaietto con sabbia medio/grossa marrone.
5,00								
							20,00	Fine foro
								Da 5,00 a 20,00 m perforazione a distruzione di nucleo.
								Note: 1,2,3... = camp. indisturbati A,B,C... = camp. rimaneggiati S.P.T. = standard penetration test N x 15 cm k = coefficiente di permeabilità (prova tipo Lefranc a livello variabile)



**SISTEMI PER L'INGEGNERIA
E LABORATORI PROVE AUTOMATIZZATI**

cartografia fotogrammetria terrestre topografia
laboratori prove sui materiali da costruzione
S.S. 106 Km 249,300 - CROTONE - tel. 0962 930374

committente: Enichem S. p. A.
località: Stabilimento di Ciro' Marina (KR)
metodo di perf.: rot 127/101
quota d'inizio: p. c.
data: 13/07/99
sondaggio n.: P6

ESULTATI PROVE IN SITU	PROFONDITA' PROVE IN SITU	PROFONDITA' CAMPIONI	CAMPIONE TIPO	LIVELLO DELLA FALDA (m.)	SCALA DI RIFERIMENTO	STRATIGRAFIA	PROFONDITA' STIMATI	DESCRIZIONE
k=7.24 E-4 cm/s	7 10 7	4.00 4.00 4.50	A	4.50	5		0.00	Sabbia medio/fine marrone-brunastre con ghiaia scarsamente addensata. Presenza di granuli di natura evaporitica grigio-chiaro biancastri.
							0.80	Sabbia medio/fine con ghiaia e ghiaietto con intervalli limo-sabbiosi grigio-biancastri (granuli evaporitici).
							2.20	Ghiaietto con sabbia medio/grossa marrone.
							2.70	Ghiaia, ghiaietto con sabbia medio/grossa marrone.
							4.50	Sabbia medio/grossa, marrone-nocciola scarsamente addensata con ghiaietto.
6.00								
							5	
							10	
							15	
							20	
							20.00	Fine foro
								Da 5,00 a 20,00 m perforazione a distruzione di nucleo.
								Note: 1,2,3... = camp. indisturbati A,B,C... = camp. rimaneggiati S.P.T. = standard penetration test N x 15 cm k = coefficiente di permeabilità (prova tipo Lefranc a livello variabile)



**SISTEMI PER L'INGEGNERIA
E LABORATORI PROVE AUTOMATIZZATI**
 cartografia fotogrammetria terrestre topografia
 laboratori prove sui materiali da costruzione
 S.S. 106 Km 249,300 - CROTONE - tel. 0962 930374

committente: Enichem S. p. A.
 localita': Stabilimento di Ciro' Marina (KR)
 metodo di perf.: rot 127/101
 quota d'inizio: p. c.
 data: 14/07/99
 sondaggio n.: P7

INIZIATI PROVE IN SITU	PROFONDITA' PROVE IN SITU	PROFONDITA' CAMPIONE	CAMPIONE TIPO	LIVELLO DELLA FALDA (m.)	SCALA DI RIFERIMENTO	STRATIGRAFIA	PROFONDITA' STIMATI	DESCRIZIONE
k=4.56 E-4 cm/s	12 9 12	2.50 3.00	A	4.55	5		0.00	Sabbia medio/fine marrone-brunastre con ghiaietto mediamente addensata.
							0.30	Sabbia da fine a grossa, nocciola con ghiaia.
k=5.87 E-4 cm/s	9 15 21	7.00					3.00	Sabbia medio/fine deb. limosa marrone-nocciola e ghiaia.
							4.00	Ghiaia eterometrica con sabbia medio/grossa marrone.
							5.00	
							20.00	Fine foro
								Da 5,00 a 20,00 m perforazione a distruzione di nucleo.
								Note: 1,2,3,... = camp. indisturbati A,B,C,... = camp. rimaneggiati S.P.T. = standard penetration test N x 15 cm k = coefficiente di permeabilita (prova tipo Lefranc a livello variabile)



**SISTEMI PER L'INGEGNERIA
E LABORATORI PROVE AUTOMATIZZATI**
 cartografia fotogrammetria terrestre topografia
 laboratori prove sui materiali da costruzione
 S.S. 106 Km 249,300 - CROTONE - tel. 0962 930374

committente: Enichem S. p. A.
 località: Stabilimento di Ciro' Marina (KR)
 metodo di perf.: rot 127/101
 quota d'inizio: p. c.
 data: 27/07/99
 sondaggio n.: P9

RESULTATI PROVE IN SITU	PROFONDITA' PROVE IN SITU	PROFONDITA' CAMPIONI	CAMPIONE TIPO	LIVELLO DELLA FALDA (m.)	SCALA DI RIFERIMENTO	STRATIGRAFIA	PROFONDITA' STRATI	DESCRIZIONE
k=4,93 E-4 cm/s	8 10 12	4.50 5.00	A	4.40	5		0.00	Sabbia medio/fine marrone scuro, mediamente addensata, con ghiaia e ghiaietto.
							2.00	
							3.20	Sabbia medio/fine debolmente limosa, marrone con ghiaia e ghiaietto.
							5.00	Ghiaia e ghiaietto con sabbia medio/grossa mediamente addensata, grigiastrea.
18 21 26	7.50 8.00						20.00	Fine foro
								Da 5,00 a 20,00 m perforazione a distruzione di nucleo.

Note:
 1,2,3... = camp. indisturbati
 A,B,C... = camp. rimaneggiati
 S.P.T. = standard penetration test N x 15 cm
 k = coefficiente di permeabilità (prova tipo Lefranc a livello variabile)



**SISTEMI PER L'INGEGNERIA
E LABORATORI PROVE AUTOMATIZZATI**
 cartografia fotogrammetria terrestre topografia
 laboratori prove sui materiali da costruzione
 S.S. 106 Km 249,300 - CROTONE - tel. 0962 930374

committente: Enichem S. p. A.
 localita': Stabilimento di Ciro' Marina (KR)
 metodo di perf.: rot 127/101
 quota d'inizio: p. c.
 data: 20/07/99
 sondaggio n.: P10

INIZIANTI PROVE IN SITU	PROFONDITA' PROVE IN SITU	PROFONDITA' CAMPIONI	CAMPIONE TIPO	LIVELLO DELLA FALDA (m.)	SCALA DI RIFERIMENTO	STRATIGRAFIA	PROFONDITA' STRATI	DESCRIZIONE
k=6,53 E-4 cm/s	3.00	4.00 4.50	A	4.30	5		0.00	Ghiaietto e sabbia medio/fine marrone-nocciola, scarsamente addensata.
							0.20	Sabbia medio/fine marrone, mediamente addensata, con ghiaia e ghiaietto.
							3.00	
							4.00	Ghiaietto e sabbia medio/grossa, marrone.
							5.00	Ghiaietto con sabbia medio/grossa marrone debolmente limosa e mediamente addensata.
21	7.00							
							20.00	Fine foro
								Da 5,00 a 20,00 m perforazione a distruzione di nucleo.
								Note: 1,2,3... = camp. indisturbati A,B,C... = camp. rimaneggiati S.P.T. = standard penetration test N x 15 cm k = coefficiente di permeabilità (prova tipo Lefranc a livello variabile)

Committente: Syndial S.p.a		Certificato n°: 287
Località: Cirò Marina		Verbale di accettazione n°: 107
Il direttore del laboratorio Dott. Geol. Antonio di Nardo	Lo sperimentatore Dott. Geol. Alberto Carbonelli	Data esecuzione: 12/05/10
		Data emissione: 0706/10
		Sondaggio: PZ1

metri batt.	R v	PZA	LITOLOGIA	DESCRIZIONE	Cass.
1				Prescavo a mano. 0 - 0,10 cm Presenza di terreno vegetale di colore marrone 0,10 - 1,00 cm Sabbia di colore marrone chiaro, a granulometria media	1
2				Sabbia di granulometria media di colore marrone chiaro, con piccoli clasti arrotondati	
3					2
4					
5				Ghiaia immersa in matrice sabbiosa- limosa a grana medio fine con ciottoli arrotondati eterometrici	
6					
7					3
8					
9					
10				Sabbia debolmente limosa, granulometria fine, colore marrone chiaro. Piccoli clasti all'interno.	4
11					
12					
13					
14					
15					
16					5
17					
18					
19					
20					6
21					
22					
23					
24					
25					
26					7
27					
28					
29					
30					7
31					
32					
33					
34					
35					

Committente: Syndial S.p.a		Certificato n°: 288
Località: Cirò Marina		Verbale di accettazione n°: 105
Il direttore del laboratorio Dott. Geol. Antonio di Nardo	Lo sperimentatore Dott. Geol. Alberto Carbonelli	Data esecuzione: 11/05/10
		Data emissione: 0706/10
		Sondaggio: PZ2

metri batt.	R v	PZA	LITOLOGIA	DESCRIZIONE	Campioni	Cass.
1				Prescavo a mano. 0 - 0,10 m Terreno vegetale 0,10 - 1,00 m Sabbia fine di colore marrone chiaro, con presenza di clasti eterometrici.		
2				Sabbia di granulometria fine di colore marrone chiaro, con clasti eterometrici di diversa provenienza. La granulometria della sabbia aumenta con la profondità		1
3						
4				Ghiaia a spigoli vivi di diverse dimensioni immersa in matrice sabbiosa- limosa a grana medio fine di colore grigiastro.		
5				Ghiaia a spigoli vivi di diverse dimensioni immersa in matrice sabbiosa- limosa a grana medio fine di colore grigiastro. Presenza di ciottoli abbastanza grandie arrotondati		
6						
7						
8						
9						
10						
11						
12						
13				Sabbia debolmente limosa di colore marrone chiaro, granulometria fine con presenza di .piccoli ciottoli. Con l'aumentare della profondità aumentano anche le dimensioni dei ciottoli.		
14						
15						
16				Sabbia limosa granulometria molto fine di colore marrone chiaro.		
17						
18						
19						
20						

1) Rim < 7,20
7,60

2) She < 12,40
13,00

3) Rim < 16,40
16,80

Committente: Syndial S.p.a		Certificato n°: 289
Località: Cirò Marina		Verbale di accettazione n°: 109
Il direttore del laboratorio Dott. Geol. Antonio di Nardo	Lo sperimentatore Dott. Geol. Alberto Carbonelli	Data esecuzione: 13/05/10
		Data emissione: 0706/10
		Sondaggio: PZ3

metri batt.	R v	PZA	LITOLOGIA	DESCRIZIONE	Campioni	Cass.
1				Prescavo a mano. 0 - 0,15 m Massetto di cemento e stabilizzante. Presenza di scorie di lavorazione industriale, di colore nero. 0,15 - 1,00 m Sabbia fine di colore marrone chiaro		
2				Sabbia di granulometria fine di colore marrone chiaro. Ghiaia immersa in matrice sabbiosa- limosa a grana medio fine di colore marrone chiaro.		1
3				Sabbia di granulometria medio grande di colore marrone scuro.		
4						
5				Ghiaia immersa in matrice sabbiosa- limosa a grana medio fine di colore marrone chiaro, con presenza di ciottoli eterometrici		
6				Sabbia di granulometria medio grande di colore marrone scuro.		
7						2
8				Sabbia debolmente limosa, granulometria fine di colore marrone chiaro		
9						
10					1) Rim < 10,00 10,40	
11						
12				Sabbia di granulometria medio grande di colore grigio.		
13				Sabbia debolmente limosa, granulometria fine di colore marrone chiaro		3
14						
15				Sabbia debolmente limosa di granulometria fine di colore grigio.	2) Rim < 14,30 14,70	
16				Sabbia debolmente limosa, granulometria fine di colore marrone chiaro		
17						4
18						
19					3) She < 18,40 19,00	
20						

Committente: Syndial S.p.a		Certificato n°: 290
Località: Cirò Marina		Verbale di accettazione n°: 107
Il direttore del laboratorio Dott. Geol. Antonio di Nardo	Lo sperimentatore Dott. Geol. Alberto Carbonelli	Data esecuzione: 12/05/10
		Data emissione: 07/06/10
		Sondaggio: PZ4

metri batt.	R v	PZA	LITOLOGIA	DESCRIZIONE	Campioni	Cass.
0				Prescavo a mano. 0 - 0,10 m Terreno vegetale 0,10 - 1,00 Residui della lavorazione del sale, di colore bianco		
1				Sabbia di granulometria fine di colore grigiastro, con ciottoli eterometrici		
2					1) Rim < 2,50 3,00	1
3						
4				Ghiaia con ciottoli arrotondati eterometrici immersa in matrice sabbiosa- limosa a grana medio fine di colore marrone chiaro.		
5						
6						
7						
8					2) Rim < 8,00 8,50	2
9						
10				Sabbia limosa, granulometria medio- fine di colore marrone chiaro, con piccoli ciottoli che aumentano di dimensioni con l'aumentare della profondità.		
11						
12						
13						
14						
15					3) She < 15,00 15,60	3
16						
17						
18						
19				Sabbia granulometria fine di colore marrone chiaro.		
20						4

Committente: Syndial S.p.a		Certificato n°: 297
Località: Cirò Marina		Verbale di accettazione n°: 110
Il direttore del laboratorio Dott. Geol. Antonio di Nardo	Lo sperimentatore Dott. Geol. Alberto Carbonelli	Data esecuzione: 14/05/10
		Data emissione: 11/06/10
		Sondaggio: PZ5

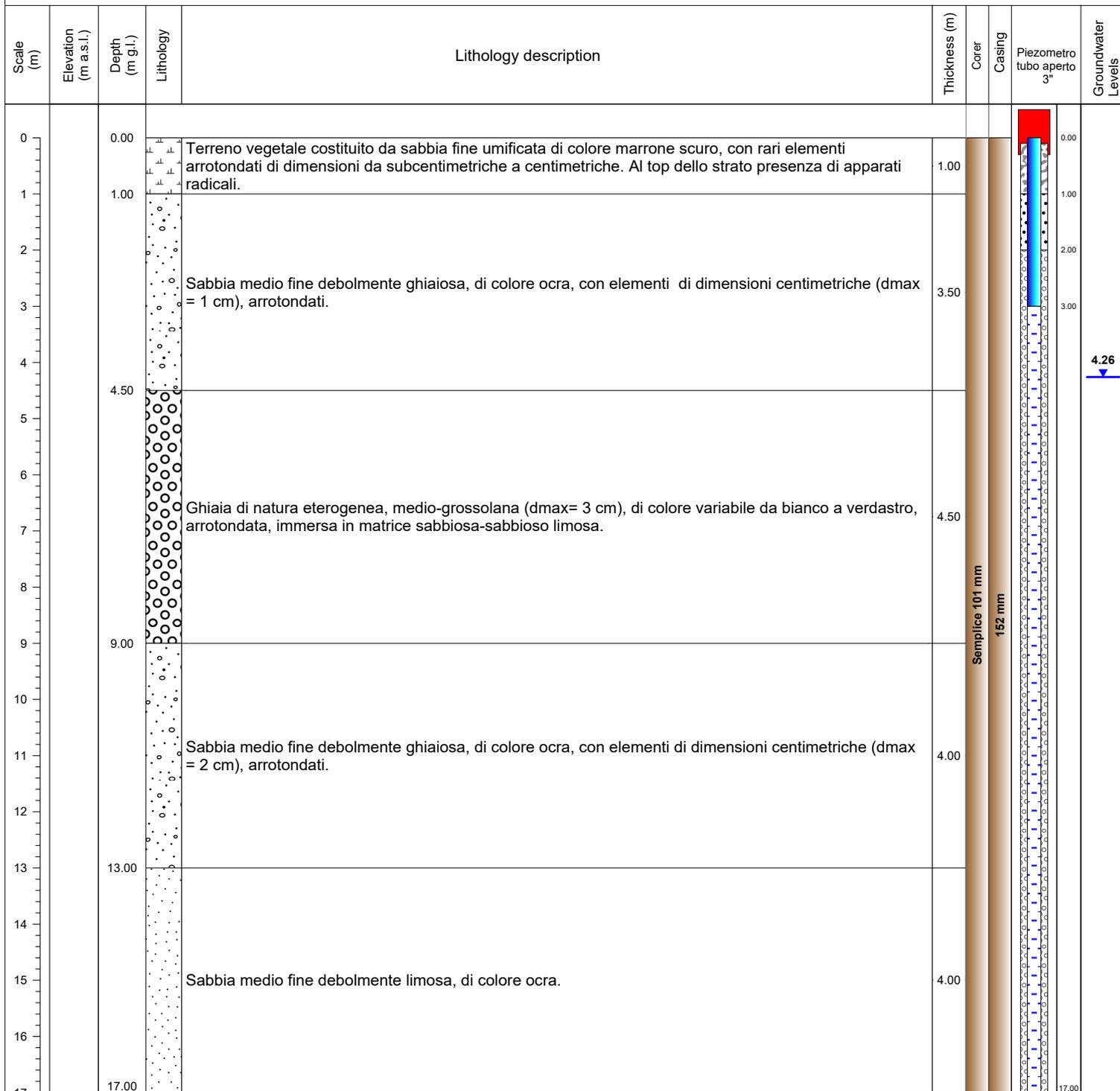
metri batt.	R v	PZA	LITOLOGIA	DESCRIZIONE	Campioni	Cass.
1				Prescavo a mano. 0 - 0,10 m Terreno vegetale 0,10 - 1,00 m Sabbia fine di colore marrone		
2				Sabbia di granulometria fine di colore marrone chiaro, con ciottoli eterometrici		
3				Ghiaia debolmente sabbiosa di colore marrone chiaro, granulometria grande, con ciottoli di vario genere.	1) Rim < 3,20 3,60	1
4						
5						
6						
7						
8					2) Rim < 7,20 7,60	2
9						
10						
11						
12				Sabbia di granulometria fine di colore marrone chiaro, con ciottoli eterometrici	3) She < 12,00 12,60	3
13						
14				Ghiaia debolmente sabbiosa di colore marrone chiaro, granulometria grande, con ciottoli di vario genere.		
15				Sabbia di granulometria fine di colore marrone chiaro, debolmente limosa.		
16						
17						
18						
19						
20						4

Easting Gauss Boaga: 2704644.174 m
 Northing Gauss Boaga: 4362916.845 m
 Elevation: 4.54 m s.l.m.
 Depth: 17 m

Drilling type: Carotaggio continuo
 Drilling date: 03.11.16 - 04.11.16
 Diam. min. (mm): 101
 Diam. max. (mm): 152
 Probe: TN7

Driller: Marasco G.
 Technical editor: Grisafi A.
 Equipment: Piezometro

Scale: 1:100
 Review: 0



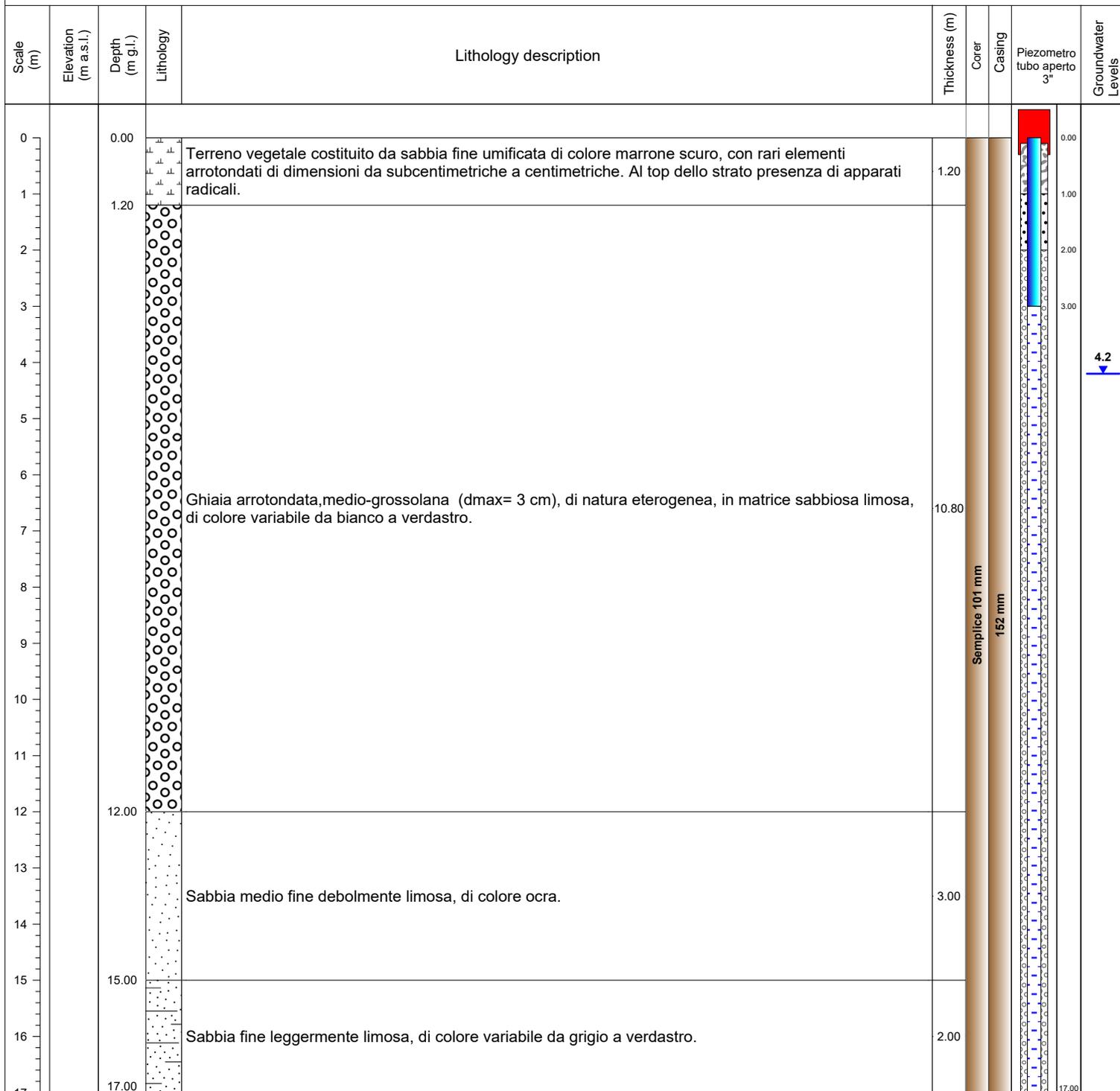
Quota testa tubo (m s.l.m.): 4.571 m

Easting Gauss Boaga: 2704685.358 m
 Northing Gauss Boaga: 4362921.736 m
 Elevation: 4.51 m s.l.m.
 Depth: 17 m

Drilling type: Carotaggio continuo
 Drilling date: 03.11.16 - 03.11.16
 Diam. min. (mm): 101
 Diam. max. (mm): 152
 Probe: TN7

Driller: Staiano E.
 Technical editor: Grisafi A.
 Equipment: Piezometro

Scale: 1:100
 Review: 0

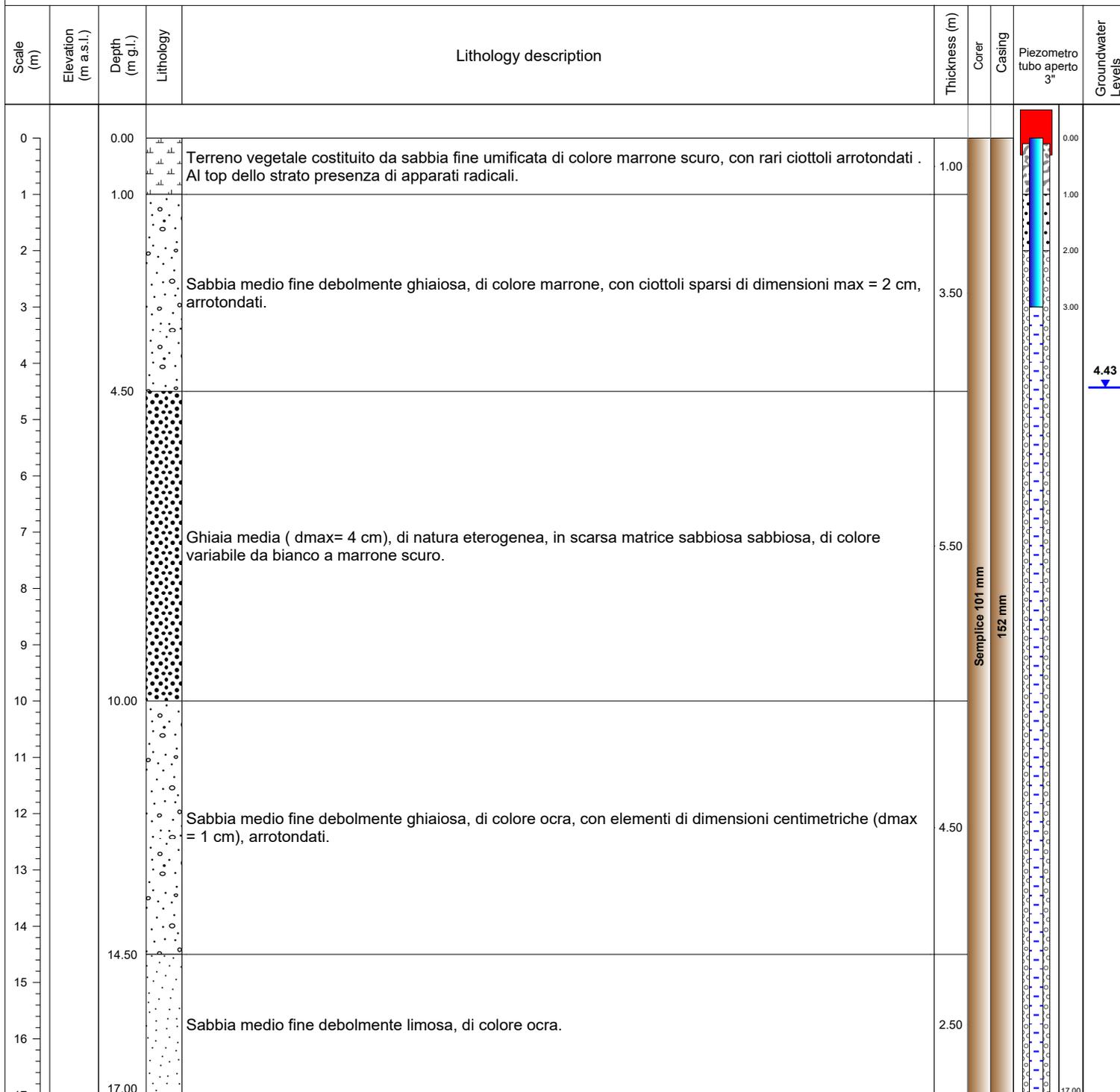


Quota testa tubo (m s.l.m.): 4.412 m

Easting Gauss Boaga: 2704578.853 m
 Northing Gauss Boaga: 4362877.782 m
 Elevation: 4.62 m s.l.m.
 Depth: 17 m

Drilling type: Carotaggio continuo
 Drilling date: 02.11.16 - 03.11.16
 Diam. min. (mm): 101
 Diam. max. (mm): 152
 Probe: TN7
 Driller: Marasco G.
 Technical editor: Grisafi A.
 Equipment: Piezometro

Scale: 1:100
 Review: 0



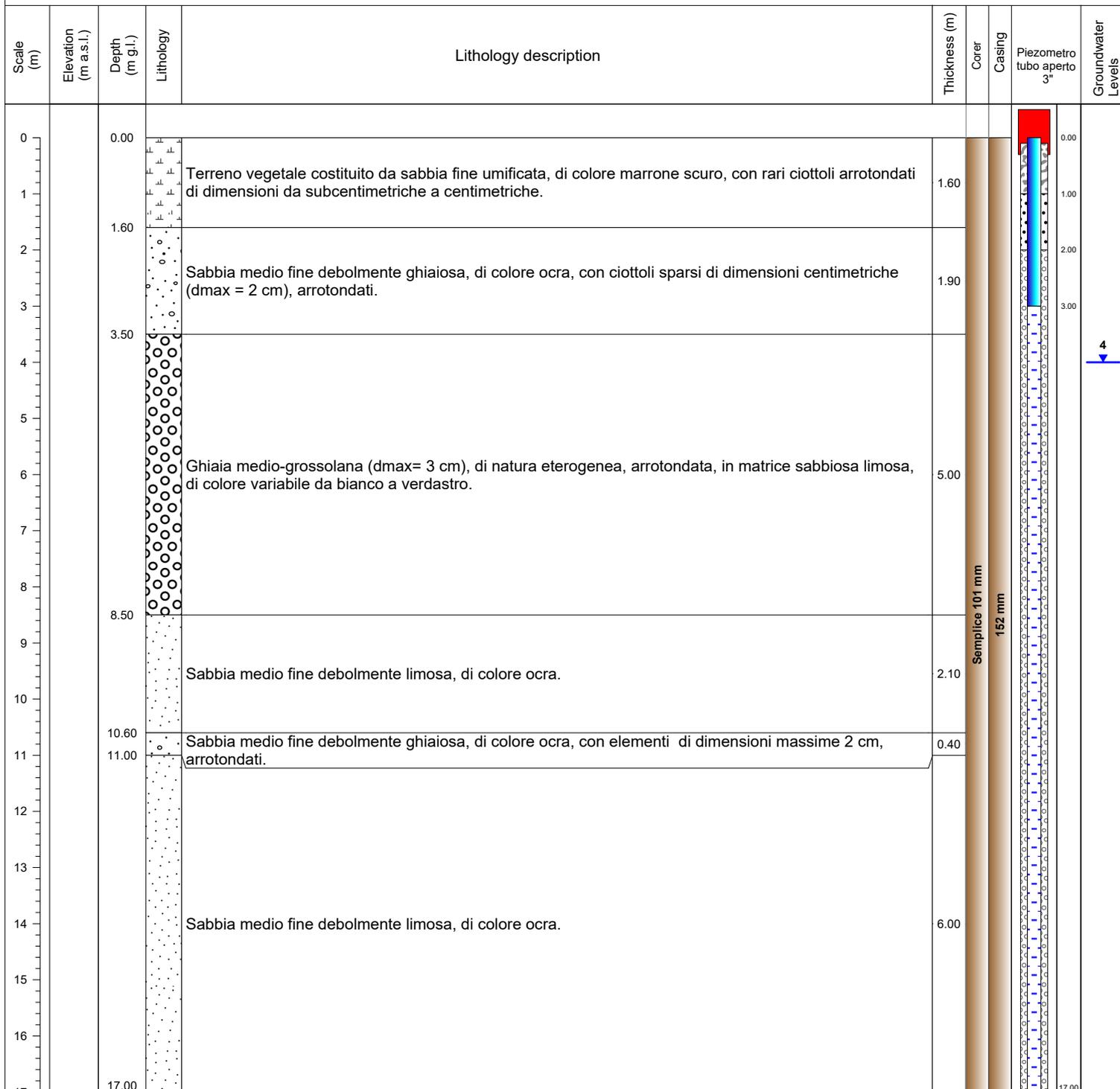
Quota testa tubo (m s.l.m.): 4.704 m

Easting Gauss Boaga: 2704510.587 m
 Northing Gauss Boaga: 4362805.805 m
 Elevation: 4.30 m s.l.m.
 Depth: 17 m

Drilling type: Carotaggio continuo
 Drilling date: 30.10.16 - 02.11.16
 Diam. min. (mm): 101
 Diam. max. (mm): 152
 Probe: TN7

Driller: Marasco G.
 Technical editor: Sarno L.- Grisafi A.
 Equipment: Piezometro

Scale: 1:100
 Review: 0



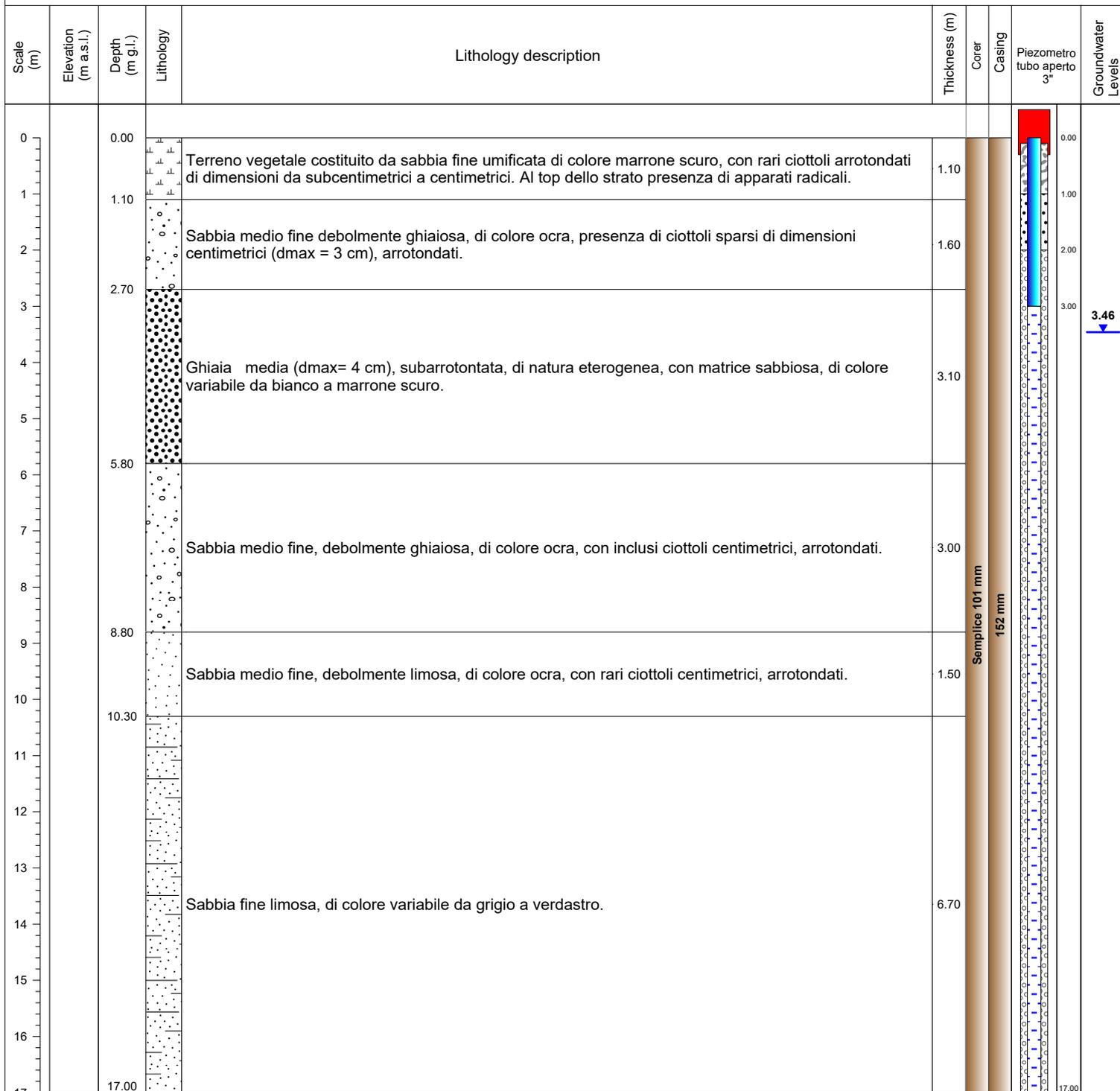
Quota testa tubo (m s.l.m.): 4.295 m

Easting Gauss Boaga: 2704391.466 m
 Northing Gauss Boaga: 4362839.460 m
 Elevation: 3.72 m s.l.m.
 Depth: 17 m

Drilling type: Carotaggio continuo
 Drilling date: 29.10.16 - 30.10.16
 Diam. min. (mm): 101
 Diam. max. (mm): 152
 Probe: TN7

Driller: Marasco G.
 Technical editor: Sarno L.
 Equipment: Piezometro

Scale: 1:100
 Review: 0

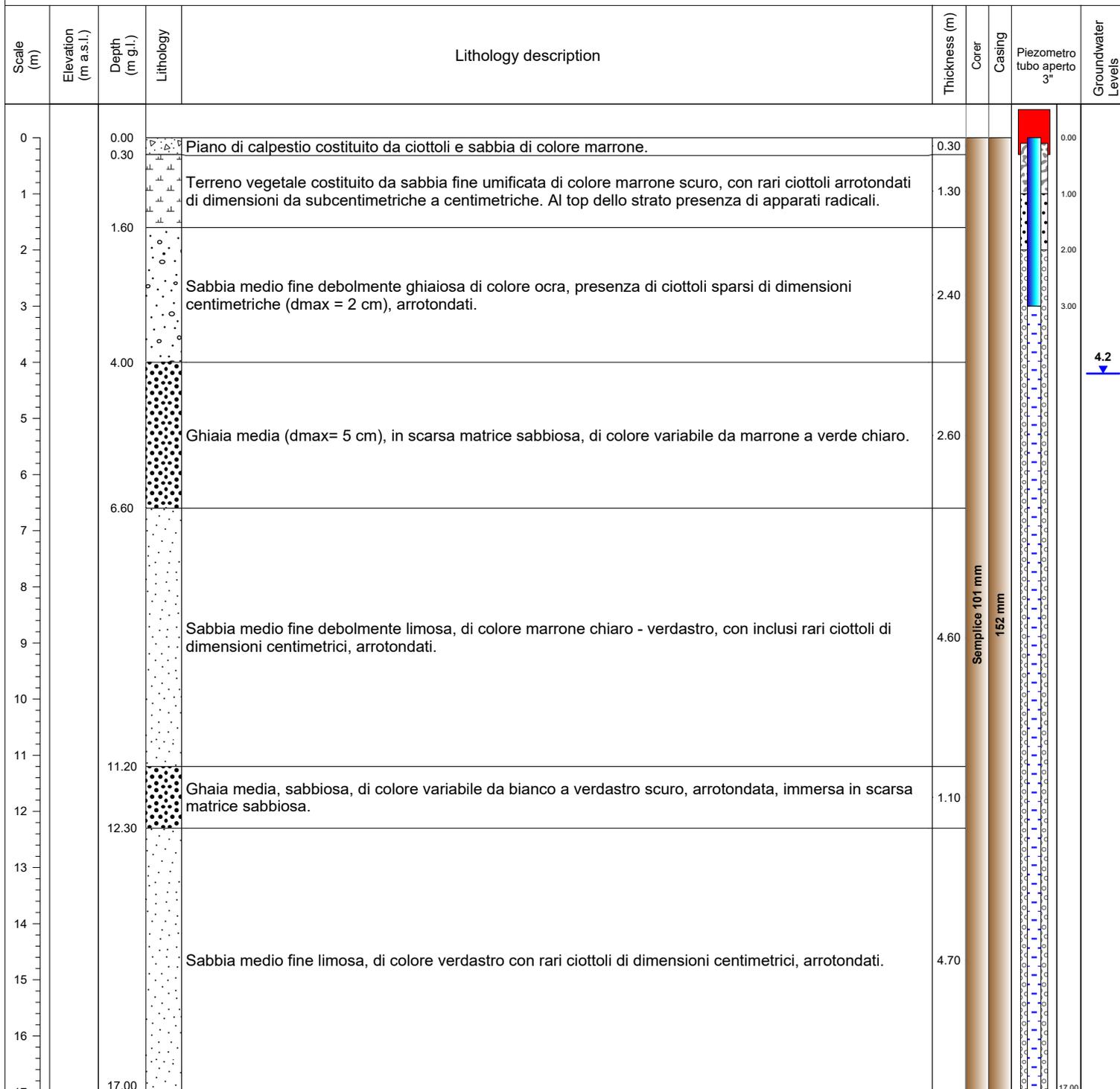


Quota testa tubo (m s.l.m.): 3.749 m

Easting Gauss Boaga: 2704325.352 m
 Northing Gauss Boaga: 4362864.975 m
 Elevation: 4.54 m s.l.m.
 Depth: 17 m

Drilling type: Carotaggio continuo
 Drilling date: 27.10.16 - 29.10.16
 Diam. min. (mm): 101
 Diam. max. (mm): 152
 Probe: TN7
 Driller: Marasco G.
 Technical editor: Sarno L.
 Equipment: Piezometro

Scale: 1:100
 Review: 0



Quota testa tubo (m s.l.m.): 4.485 m

Sample Number			2100161	2100162	2100163	2100165	2100166	2100167	2100169	2100170	2100171	2100172	2100173
Text ID			EV-17-002061-010925	EV-17-002061-010926	EV-17-002061-010927	EV-17-002061-010928	EV-17-002061-010929	EV-17-002061-010930	EV-17-002061-010931	EV-17-002061-010932	EV-17-002061-010933	EV-17-002061-010934	EV-17-002061-010935
Description			PV3	PZ2	PV2	PZ4	PZ5	PZ1	PV9	PV1	PV5	PV6	PV7
Sampled Date			07/03/2017 10:20	07/03/2017 09:15	07/03/2017 11:30	07/03/2017 11:35	07/03/2017 15:20	07/03/2017 12:40	07/03/2017 10:40	07/03/2017 14:00	07/03/2017 14:00	07/03/2017 12:45	09/03/2017 12:15
Name composto ricercato	Unità di misura	D.Lgs 152/06 e smi tabella 2, allegato 5 al Titolo V della parte quarta per le acque sotterranee											
2-clorofenolo	µg/l	180	<0,057	<0,057	<0,057	<0,057	<0,057	<0,057	<0,057	<0,057	<0,057	<0,057	<0,057
2,4-diclorofenolo	µg/l	110	<0,043	<0,043	<0,043	<0,043	<0,043	<0,043	<0,043	<0,043	<0,043	<0,043	<0,043
2,4,6-triclorofenolo	µg/l	5	<0,076	<0,076	<0,076	<0,076	<0,076	<0,076	<0,076	<0,076	<0,076	<0,076	<0,076
pentaclorofenolo	µg/l	0,5	<0,027	<0,027	<0,027	<0,027	<0,027	<0,027	<0,027	<0,027	<0,027	<0,027	<0,027
anilina	µg/l	10	<0,011	<0,011	<0,011	<0,011	<0,011	<0,011	<0,011	<0,011	<0,011	<0,011	<0,011
difenilammina	µg/l	910	<0,018	<0,018	<0,018	<0,018	<0,018	<0,018	<0,018	<0,018	<0,018	<0,018	<0,018
o,p-toluidina	µg/l	0,35	<0,021	<0,021	<0,021	<0,021	<0,021	<0,021	<0,021	<0,021	<0,021	<0,021	<0,021
Alaclor	µg/l	0,1	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
aldrin	µg/l	0,03	<0,0024	<0,0024	<0,0024	<0,0024	<0,0024	<0,0024	<0,0024	<0,0024	<0,0024	<0,0024	<0,0024
Atrazina	µg/l	0,3	<0,0086	<0,0086	<0,0086	<0,0086	<0,0086	<0,0086	<0,0086	<0,0086	<0,0086	<0,0086	<0,0086
Alfa-esaclorocicloesano	µg/l	0,1	<0,0067	<0,0067	<0,0067	<0,0067	<0,0067	<0,0067	<0,0067	<0,0067	<0,0067	<0,0067	<0,0067
Beta-esaclorocicloesano	µg/l	0,1	<0,008	<0,008	<0,008	<0,008	<0,008	<0,008	<0,008	<0,008	<0,008	<0,008	<0,008
Gamma-esaclorocicloesano (lindano)	µg/l	0,1	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
cis-clordano (alfa)	µg/l		<0,0081	<0,0081	<0,0081	<0,0081	<0,0081	<0,0081	<0,0081	<0,0081	<0,0081	<0,0081	<0,0081
trans-clordano (gamma)	µg/l		<0,0097	<0,0097	<0,0097	<0,0097	<0,0097	<0,0097	<0,0097	<0,0097	<0,0097	<0,0097	<0,0097
clordano	µg/l	0,1	<0,0097	<0,0097	<0,0097	<0,0097	<0,0097	<0,0097	<0,0097	<0,0097	<0,0097	<0,0097	<0,0097
o,p'-DDD	µg/l		<0,0094	<0,0094	<0,0094	<0,0094	<0,0094	<0,0094	<0,0094	<0,0094	<0,0094	<0,0094	<0,0094
p,p'-DDD	µg/l		<0,0095	<0,0095	<0,0095	<0,0095	<0,0095	<0,0095	<0,0095	<0,0095	<0,0095	<0,0095	<0,0095
o,p'-DDE	µg/l		<0,0098	<0,0098	<0,0098	<0,0098	<0,0098	<0,0098	<0,0098	<0,0098	<0,0098	<0,0098	<0,0098
p,p'-DDE	µg/l		<0,0079	<0,0079	<0,0079	<0,0079	<0,0079	<0,0079	<0,0079	<0,0079	<0,0079	<0,0079	<0,0079
o,p'-DDT	µg/l		<0,0057	<0,0057	<0,0057	<0,0057	<0,0057	<0,0057	<0,0057	<0,0057	<0,0057	<0,0057	<0,0057
p,p'-DDT	µg/l		<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
dieldrin	µg/l	0,03	<0,0021	<0,0021	<0,0021	<0,0021	<0,0021	<0,0021	<0,0021	<0,0021	<0,0021	<0,0021	<0,0021
endrin	µg/l	0,1	<0,0084	<0,0084	<0,0084	<0,0084	<0,0084	<0,0084	<0,0084	<0,0084	<0,0084	<0,0084	<0,0084
DDD, DDT, DDE	µg/l	0,1	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
sommatoria fitofarmaci	µg/l	0,5	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina	ng/l		<0,000028	<0,000028	<0,000028	<0,000028	<0,000028	<0,000028	<0,000028	<0,000028	<0,000028	<0,000028	<0,000028
1,2,3,7,8-pentaclorodibenzo-p-diossina	ng/l		<0,00014	<0,00014	<0,00014	<0,00014	<0,00014	<0,00014	<0,00014	<0,00014	<0,00014	<0,00014	<0,00014
1,2,3,6,7,8-esaclorodibenzo-p-diossina	ng/l		<0,00017	<0,00017	<0,00017	<0,00017	<0,00017	<0,00017	<0,00017	<0,00017	<0,00017	<0,00017	<0,00017
1,2,3,4,7,8-esaclorodibenzo-p-diossina	ng/l		<0,00016	<0,00016	<0,00016	<0,00016	<0,00016	<0,00016	<0,00016	<0,00016	<0,00016	<0,00016	<0,00016
1,2,3,7,8,9-esaclorodibenzo-p-diossina	ng/l		<0,00017	<0,00017	<0,00017	<0,00017	<0,00017	<0,00017	<0,00017	<0,00017	<0,00017	<0,00017	<0,00017
1,2,3,4,6,7,8-epitaclorodibenzo-p-diossina	ng/l		<0,00015	<0,00015	<0,00015	<0,00015	<0,00015	<0,00015	<0,00015	<0,00015	<0,00015	<0,00015	0,000492
octaclorodibenzo-p-diossina (OCDD)	ng/l		<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	0,00128
2,3,7,8-tetraclorodibenzofurano	ng/l		<0,000029	<0,000029	<0,000029	<0,000029	<0,000029	0,000369	<0,000029	<0,000029	<0,000029	<0,000029	<0,000029
1,2,3,7,8-pentaclorodibenzofurano	ng/l		<0,00014	<0,00014	<0,00014	<0,00014	0,000759	<0,00014	<0,00014	<0,00014	<0,00014	<0,00014	<0,00014
2,3,4,7,8-pentaclorodibenzofurano	ng/l		<0,00014	<0,00014	<0,00014	<0,00014	0,00113	<0,00014	<0,00014	<0,00014	<0,00014	<0,00014	<0,00014
1,2,3,4,7,8-esaclorodibenzofurano	ng/l		<0,00015	<0,00015	<0,00015	<0,00015	0,000685	<0,00015	<0,00015	<0,00015	<0,00015	<0,00015	<0,00015
1,2,3,6,7,8-esaclorodibenzofurano	ng/l		<0,00016	<0,00016	<0,00016	<0,00016	0,000288	<0,00016	<0,00016	<0,00016	<0,00016	<0,00016	<0,00016
2,3,4,6,7,8-esaclorodibenzofurano	ng/l		<0,00018	<0,00018	<0,00018	<0,00018	<0,00018	<0,00018	<0,00018	<0,00018	<0,00018	<0,00018	<0,00018
1,2,3,7,8,9-esaclorodibenzofurano	ng/l		<0,00014	<0,00014	<0,00014	<0,00014	<0,00014	<0,00014	<0,00014	<0,00014	<0,00014	<0,00014	<0,00014
1,2,3,4,7,8,9-epitaclorodibenzofurano	ng/l		<0,00015	<0,00015	<0,00015	<0,00015	<0,00015	<0,00015	<0,00015	<0,00015	<0,00015	<0,00015	<0,00015
1,2,3,4,6,7,8-epitaclorodibenzofurano	ng/l		<0,00017	<0,00017	<0,00017	<0,00017	<0,00017	0,0076	<0,00017	<0,00017	<0,00017	<0,00017	0,000379
octaclorodibenzofurano (OCDF)	ng/l		<0,00031	<0,00031	<0,00031	<0,00031	<0,00031	0,037	<0,00031	<0,00031	<0,00031	<0,00031	<0,00031
sommatoria PCDD/PCDF (conversione TEF) WHO-TEQ 2005	µg/l	0,000004	<0,0000033	<0,0000033	<0,0000033	<0,0000033	<0,0000033	0,0000087	<0,0000033	<0,0000033	<0,0000033	<0,0000033	0,00000266
acrilammide	µg/l	0,1	<0,0084	<0,0084	<0,0084	<0,0084	<0,0084	<0,0084	<0,0084	<0,0084	<0,0084	<0,0084	<0,0084
PCB	µg/l	0,01	<0,00082	<0,00082	<0,00082	<0,00082	<0,00082	<0,00082	<0,00082	<0,00082	<0,00082	<0,00082	<0,00082
acido p-ftalico	µg/l	37000	<39,0	<39,0	<39,0	<39,0	<39,0	<39,0	<39,0	<39,0	<39,0	<39,0	<39,0
amianto	ff/l		<500000,0	<500000,0	<500000,0	<500000,0	<500000,0	<500000,0	<500000,0	<500000,0	<500000,0	<500000,0	<500000,0
1,2,3-triclorobenzene	µg/l		<0,021	<0,021	<0,021	<0,021	<0,021	<0,021	<0,021	<0,021	<0,021	<0,021	<0,021
1,1,1-tricloroetano	µg/l		<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012
diclorometano	µg/l		<0,81	<0,81	<0,81	<0,81	<0,81	<0,81	<0,81	<0,81	<0,81	<0,81	<0,81
pH	unità pH		7,66	7,55	7,63	7,75	7,38	7,65	7,36	7,79	7,86	7,79	7,46
conduttività elettrica a 20 °C	µS/cm		4170	42900	741	24800	1590	871	836	6270	1840	4620	1640
ossigeno disciolto	mg/l		5,17	2,01	6,53	1,57	6,04	6,11	5,81	5,46	5,81	3,11	5,58
temperatura	°C		18,7	18,9	18,9	18,9	18,3	18,9	18,5	19,1	18,2	18,6	19,5
potenziale redox	mV		161	-62,4	164	-29,4	102	193	201	33,2	216	182	152
soggiacenza	m		4,5	4,4	4,3	4,3	4	3,9	4,1	4,2	4	3,9	3,9

Legenda:
Superamenti delle CSC (D.Lgs 152/06 e smi)

Sample Number			2100174	2100175	2100176	2100177	2100178	2100179	2100180	2100181	2100182	2100183
Text ID			EV-17-002061-010936	EV-17-002061-010937	EV-17-002061-010938	EV-17-002061-010939	EV-17-002061-010940	EV-17-002061-010941	EV-17-002061-010942	EV-17-002061-010943	EV-17-002061-010944	EV-17-002061-010945
Description			PZ3	PV4	PV8	PV10	PZ7	PZ6	PZ8	PZ9	PZ10	PZ11
Sampled Date			07/03/2017 09:40	09/03/2017 11:00	07/03/2017 10:20	09/03/2017 09:40	06/03/2017 14:45	06/03/2017 15:30	06/03/2017 13:00	06/03/2017 12:10	06/03/2017 11:15	06/03/2017 10:25
Name composto ricercato	Unità di misura	D.Lgs 152/06 e smi tabella 2, allegato 5 al Titolo V della parte quarta per le acque sotterranee										
cianuri liberi	µg/l	50	<1,4	<1,4	<1,4	<1,4	<1,4	<1,4	<1,4	<1,4	<1,4	<1,4
fluoruri	µg/l	1500	915	141	327	643	465	977	434	403	522	402
solforati	mg/l	250	83,5	789	103	80,2	68,8	48,7	71,1	40,1	79,4	105
nitriti	µg/l	500	32,9	144	46	37	46	49	32,9	37	204	131
alluminio	µg/l	200	8,4	12	12,9	19,1	17,5	20,8	10,9	6,6	16,2	6
antimonio	µg/l	5	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15
argento	µg/l	10	<0,028	<0,028	<0,028	<0,028	<0,028	<0,028	<0,028	<0,028	<0,028	<0,028
arsenico	µg/l	10	6,58	23,2	0,533	1,31	1,16	1	4,09	0,633	0,624	0,826
berillio	µg/l	4	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26
cadmio	µg/l	5	<0,23	<0,23	<0,23	<0,23	<0,23	<0,23	<0,23	<0,23	<0,23	<0,23
cobalto	µg/l	50	<0,25	0,262	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	0,378	<0,25	0,255
cromo totale	µg/l	50	1,88	0,5	1,02	<0,5	0,504	0,593	1,33	0,858	<0,5	<0,5
cromo VI	µg/l	5	1,43	<0,43	0,985	<0,43	<0,43	<0,43	1,16	<0,43	<0,43	<0,43
ferro	µg/l	200	72	136	7,56	39,9	5,07	33,3	2,87	34	17,4	105
mercurio	µg/l	1	0,125	0,1	0,214	0,299	0,114	0,103	0,134	0,095	0,101	0,106
nicel	µg/l	20	0,666	0,68	0,651	0,57	1,32	1,31	0,837	2,34	2,61	1,88
piombo	µg/l	10	<0,43	<0,43	0,544	<0,43	<0,43	0,68	<0,43	<0,43	<0,43	<0,43
rame	µg/l	1000	1,31	2,14	0,698	3,31	1	1,55	2,11	1,12	0,771	0,564
selenio	µg/l	10	1,69	1,66	1,3	1,76	1,79	1,64	2,05	1,43	1,08	1,63
manganese	µg/l	50	2,17	51	6,26	9,77	13,8	8,48	3,86	117	70	49
tallio	µg/l	2	<0,039	<0,039	<0,039	<0,039	<0,039	<0,039	<0,039	<0,039	<0,039	<0,039
zinco	µg/l	3000	23	17,6	26,8	28	26,5	68	21,2	24,1	29,3	35
boro	µg/l	1000	92	669	93	113	120	84	120	98	116	113
benzene	µg/l	1	<0,02	0,0403	0,0353	0,038	<0,02	<0,02	0,0283	<0,02	<0,02	<0,02
etilbenzene	µg/l	50	0,0582	0,0658	0,0509	0,0606	<0,023	<0,023	0,0787	<0,023	0,0267	0,0404
stirene	µg/l	25	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025
toluene	µg/l	15	0,328	0,351	0,39	0,37	0,0891	0,0873	0,38	0,0883	0,134	0,241
o-xilene	µg/l		0,0743	0,0796	0,069	0,0848	<0,017	<0,017	0,133	<0,017	0,0323	0,0576
m,p-xilene	µg/l	10	0,259	0,319	0,23	0,274	<0,07	<0,07	0,237	<0,07	0,0919	0,14
benzo(a)antracene	µg/l	0,1	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
benzo(a)pirene	µg/l	0,01	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
benzo(b)fluorantene	µg/l	0,1	<0,0011	<0,0011	<0,0011	<0,0011	<0,0011	<0,0011	<0,0011	<0,0011	<0,0011	<0,0011
benzo(k)fluorantene	µg/l	0,05	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015
benzo(g,h,i)perilene	µg/l	0,01	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
indeno[1,2,3-c,d]pirene	µg/l	0,1	<0,0013	<0,0013	<0,0013	<0,0013	<0,0013	<0,0013	<0,0013	<0,0013	<0,0013	<0,0013
pirene	µg/l	50	<0,0014	<0,0014	<0,0014	<0,0014	<0,0014	<0,0014	<0,0014	<0,0014	<0,0014	<0,0014
sommatoria policiclici aromatici	µg/l	0,1	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015
crisene	µg/l	5	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019
dibenzo(a,h)antracene	µg/l	0,01	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
clorometano	µg/l	1,5	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
triclorometano	µg/l	0,15	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012
cloruro di vinile	µg/l	0,5	<0,022	<0,022	<0,022	<0,022	<0,022	<0,022	<0,022	0,0287	<0,022	<0,022
1,2-dicloroetano	µg/l	3	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015
1,1-dicloroetilene	µg/l	0,05	<0,0016	<0,0016	<0,0016	<0,0016	<0,0016	<0,0016	<0,0016	<0,0016	<0,0016	<0,0016
tricloroetilene	µg/l	1,5	0,0526	0,191	<0,013	<0,013	<0,013	<0,013	<0,013	<0,013	<0,013	<0,013
tetracloroetilene	µg/l	1,1	<0,019	<0,019	0,0736	0,0703	<0,019	<0,019	<0,019	<0,019	0,0683	0,0353
1,3-esaclorobutadiene	µg/l	0,15	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014
sommatoria organoalogenati	µg/l	10	0,0526	0,191	0,0736	0,0703	<0,022	<0,022	0,0287	0,0683	0,0353	<0,022
1,1-dicloroetano	µg/l	810	<0,016	<0,016	<0,016	<0,016	<0,016	<0,016	<0,016	<0,016	<0,016	<0,016
1,2-dicloroetilene	µg/l	60	0,018	0,0652	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014
cis-1,2-dicloroetilene	µg/l		0,018	0,0652	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014
trans-1,2-dicloroetilene	µg/l		<0,014	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014
1,2-dicloropropano	µg/l	0,15	<0,0014	<0,0014	<0,0014	<0,0014	<0,0014	<0,0014	<0,0014	<0,0014	<0,0014	<0,0014
1,1,2-tricloroetano	µg/l	0,2	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015
1,2,3-tricloropropano	µg/l	0,001	<0,00095	<0,00095	<0,00095	<0,00095	<0,00095	<0,00095	<0,00095	<0,00095	<0,00095	<0,00095
1,1,2,2-tetracloroetano	µg/l	0,05	<0,0014	<0,0014	<0,0014	<0,0014	<0,0014	<0,0014	<0,0014	<0,0014	<0,0014	<0,0014
tribromometano	µg/l	0,3	<0,021	<0,021	<0,021	<0,021	<0,021	<0,021	<0,021	<0,021	<0,021	<0,021
1,2-dibromoetano	µg/l	0,001	<0,00096	<0,00096	<0,00096	<0,00096	<0,00096	<0,00096	<0,00096	<0,00096	<0,00096	<0,00096
clorodibromometano	µg/l	0,13	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012
bromodibromometano	µg/l	0,17	<0,013	<0,013	<0,013	<0,013	<0,013	<0,013	<0,013	<0,013	<0,013	<0,013
nitrobenzene	µg/l	3,5	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012
1,2-dinitrobenzene	µg/l	15	<0,0094	<0,0094	<0,0094	<0,0094	<0,0094	<0,0094	<0,0094	<0,0094	<0,0094	<0,0094
1,3-dinitrobenzene	µg/l	3,7	<0,0081	<0,0081	<0,0081	<0,0081	<0,0081	<0,0081	<0,0081	<0,0081	<0,0081	<0,0081
1-cloro-3-nitrobenzene	µg/l	0,5	<0,011	<0,011	<0,011	<0,011	<0,011	<0,011	<0,011	<0,011	<0,011	<0,011
1-cloro-4-nitrobenzene	µg/l	0,5	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012
clorobenzene	µg/l	40	<0,016	<0,016	<0,016	<0,016	<0,016	<0,016	<0,016	<0,016	<0,016	<0,016
1,2-diclorobenzene	µg/l	270	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014	<0,014
1,4-diclorobenzene	µg/l	0,5	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015
1,2,4-triclorobenzene	µg/l	190	<0,013	<0,013	<0,013	<0,013	<0,013	<0,013	<0,013	<0,013	<0,013	<0,013
1,2,4,5-tetraclorobenzene	µg/l	1,8	<0,0025	<0,0025	<0,0025	<0,0025	<0,0025	<0,0025	<0,0025	<0,0025	<0,0025	<0,0025
pentachlorobenzene	µg/l	5	<0,0013	<0,0013	<0,0013	<0,0013	<0,0013	<0,0013	<0,0013	<0,0013	<0,0013	<0,0013
esaclorobenzene	µg/l	0,01	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001

Sample Number			2100174	2100175	2100176	2100177	2100178	2100179	2100180	2100181	2100182	2100183
Text ID			EV-17-002061-010936	EV-17-002061-010937	EV-17-002061-010938	EV-17-002061-010939	EV-17-002061-010940	EV-17-002061-010941	EV-17-002061-010942	EV-17-002061-010943	EV-17-002061-010944	EV-17-002061-010945
Description			PZ3	PV4	PV8	PV10	PZ7	PZ6	PZ8	PZ9	PZ10	PZ11
Sampled Date			07/03/2017 09:40	09/03/2017 11:00	07/03/2017 10:20	09/03/2017 09:40	06/03/2017 14:45	06/03/2017 15:30	06/03/2017 13:00	06/03/2017 12:10	06/03/2017 11:15	06/03/2017 10:25
Name composto ricercato	Unità di misura	D.Lgs 152/06 e smi tabella 2, allegato 5 al Titolo V della parte quarta per le acque sotterranee										
2-clorofenolo	µg/l	180	<0,057	<0,057	<0,057	<0,057	<0,057	<0,057	<0,057	<0,057	<0,057	<0,057
2,4-diclorofenolo	µg/l	110	<0,043	<0,043	<0,043	<0,043	<0,043	<0,043	<0,043	<0,043	<0,043	<0,043
2,4,6-triclorofenolo	µg/l	5	<0,076	<0,076	<0,076	<0,076	<0,076	<0,076	<0,076	<0,076	<0,076	<0,076
pentaclorofenolo	µg/l	0,5	<0,027	<0,027	<0,027	<0,027	<0,027	<0,027	<0,027	<0,027	<0,027	<0,027
anilina	µg/l	10	<0,011	<0,011	<0,011	<0,011	<0,011	<0,011	<0,011	<0,011	<0,011	<0,011
difenilammina	µg/l	910	<0,018	<0,018	<0,018	<0,018	<0,018	<0,018	<0,018	<0,018	<0,018	<0,018
o,p-toluidina	µg/l	0,35	<0,021	<0,021	<0,021	<0,021	<0,021	<0,021	<0,021	<0,021	<0,021	<0,021
Alaclor	µg/l	0,1	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
aldrin	µg/l	0,03	<0,0024	<0,0024	<0,0024	<0,0024	<0,0024	<0,0024	<0,0024	<0,0024	<0,0024	<0,0024
Atrazina	µg/l	0,3	<0,0086	<0,0086	<0,0086	<0,0086	<0,0086	<0,0086	<0,0086	<0,0086	<0,0086	<0,0086
Alfa-esaclorocicloesano	µg/l	0,1	<0,0067	<0,0067	<0,0067	<0,0067	<0,0067	<0,0067	<0,0067	<0,0067	<0,0067	<0,0067
Beta-esaclorocicloesano	µg/l	0,1	<0,008	<0,008	<0,008	<0,008	<0,008	<0,008	<0,008	<0,008	<0,008	<0,008
Gamma-esaclorocicloesano (lindano)	µg/l	0,1	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
cis-clordano (alfa)	µg/l		<0,0081	<0,0081	<0,0081	<0,0081	<0,0081	<0,0081	<0,0081	<0,0081	<0,0081	<0,0081
trans-clordano (gamma)	µg/l		<0,0097	<0,0097	<0,0097	<0,0097	<0,0097	<0,0097	<0,0097	<0,0097	<0,0097	<0,0097
clordano	µg/l	0,1	<0,0097	<0,0097	<0,0097	<0,0097	<0,0097	<0,0097	<0,0097	<0,0097	<0,0097	<0,0097
o,p'-DDD	µg/l		<0,0094	<0,0094	<0,0094	<0,0094	<0,0094	<0,0094	<0,0094	<0,0094	<0,0094	<0,0094
p,p'-DDD	µg/l		<0,0095	<0,0095	<0,0095	<0,0095	<0,0095	<0,0095	<0,0095	<0,0095	<0,0095	<0,0095
o,p'-DDE	µg/l		<0,0098	<0,0098	<0,0098	<0,0098	<0,0098	<0,0098	<0,0098	<0,0098	<0,0098	<0,0098
p,p'-DDE	µg/l		<0,0079	<0,0079	<0,0079	<0,0079	<0,0079	<0,0079	<0,0079	<0,0079	<0,0079	<0,0079
o,p'-DDT	µg/l		<0,0057	<0,0057	<0,0057	<0,0057	<0,0057	<0,0057	<0,0057	<0,0057	<0,0057	<0,0057
p,p'-DDT	µg/l		<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
dieldrin	µg/l	0,03	<0,0021	<0,0021	<0,0021	<0,0021	<0,0021	<0,0021	<0,0021	<0,0021	<0,0021	<0,0021
endrin	µg/l	0,1	<0,0084	<0,0084	<0,0084	<0,0084	<0,0084	<0,0084	<0,0084	<0,0084	<0,0084	<0,0084
DDD, DDT, DDE	µg/l	0,1	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
sommatoria fitofarmaci	µg/l	0,5	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina	ng/l		<0,000028	<0,000022	<0,000028	<0,000022	<0,000021	<0,000021	<0,000021	<0,000021	<0,000021	<0,000021
1,2,3,7,8-pentaclorodibenzo-p-diossina	ng/l		<0,00014	<0,00011	<0,00014	<0,00011	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
1,2,3,6,7,8-esaclorodibenzo-p-diossina	ng/l		<0,00017	<0,00013	<0,00017	<0,00013	<0,00013	<0,00013	<0,00013	<0,00013	<0,00013	<0,00013
1,2,3,4,7,8-esaclorodibenzo-p-diossina	ng/l		<0,00016	<0,00011	<0,00016	<0,00011	<0,00012	<0,00012	<0,00012	<0,00012	<0,00012	<0,00012
1,2,3,7,8,9-esaclorodibenzo-p-diossina	ng/l		<0,00017	<0,00013	<0,00017	<0,00013	<0,00013	<0,00013	<0,00013	<0,00013	<0,00013	<0,00013
1,2,3,4,6,7,8-epitaclorodibenzo-p-diossina	ng/l		<0,00015	0,000428	<0,00015	<0,00012	0,000418	<0,00011	<0,00011	<0,00011	<0,00011	<0,00011
octaclorodibenzo-p-diossina (OCDD)	ng/l		<0,0003	0,0011	<0,0003	<0,00026	0,000701	<0,00023	0,000913	<0,00023	<0,00023	<0,00023
2,3,7,8-tetraclorodibenzofurano	ng/l		<0,000029	<0,000022	<0,000029	<0,000022	<0,000022	<0,000022	<0,000022	<0,000022	<0,000022	<0,000022
1,2,3,7,8-pentaclorodibenzofurano	ng/l		<0,00014	<0,0001	<0,00014	<0,0001	<0,00011	<0,00011	<0,00011	<0,00011	<0,00011	<0,00011
2,3,4,7,8-pentaclorodibenzofurano	ng/l		<0,00014	<0,00011	<0,00014	<0,00011	<0,00011	<0,00011	<0,00011	<0,00011	<0,00011	<0,00011
1,2,3,4,7,8-esaclorodibenzofurano	ng/l		<0,00015	<0,00013	<0,00015	<0,00013	<0,00011	<0,00011	<0,00011	<0,00011	<0,00011	<0,00011
1,2,3,6,7,8-esaclorodibenzofurano	ng/l		<0,00016	<0,00012	<0,00016	<0,00012	<0,00012	<0,00012	<0,00012	<0,00012	<0,00012	<0,00012
2,3,4,6,7,8-esaclorodibenzofurano	ng/l		<0,00018	<0,00011	<0,00018	<0,00011	<0,00014	<0,00014	<0,00014	<0,00014	<0,00014	<0,00014
1,2,3,7,8,9-esaclorodibenzofurano	ng/l		<0,00014	<0,00012	<0,00014	<0,00012	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
1,2,3,4,7,8,9-epitaclorodibenzofurano	ng/l		<0,00015	<0,00015	<0,00015	<0,00015	<0,00011	<0,00011	<0,00011	<0,00011	<0,00011	<0,00011
1,2,3,4,6,7,8-epitaclorodibenzofurano	ng/l		<0,00017	<0,00011	<0,00017	<0,00011	<0,00013	<0,00013	<0,00013	<0,00013	<0,00013	<0,00013
octaclorodibenzofurano (OCDF)	ng/l		<0,00031	<0,00027	<0,00031	<0,00027	<0,00023	<0,00023	<0,00023	<0,00023	<0,00023	<0,00023
sommatoria PCDD/PCDF (conversione TEF) WHO-TEQ 2005	µg/l	0,000004	<0,0000033	0,00000262	<0,0000033	<0,0000026	0,00000249	<0,0000025	0,00000248	<0,0000025	<0,0000025	<0,0000025
acrilammide	µg/l	0,1	<0,0084	<0,0084	<0,0084	<0,0084	<0,0084	<0,0084	<0,0084	<0,0084	<0,0084	<0,0084
PCB	µg/l	0,01	<0,00082	<0,00082	<0,00082	<0,00082	<0,00082	<0,00082	<0,00082	<0,00082	<0,00082	<0,00082
acido p-ftalico	µg/l	37000	<39,0	<39,0	<39,0	<39,0	<39,0	<39,0	<39,0	<39,0	<39,0	<39,0
amianto	ff/l		<500000,0	<500000,0	<500000,0	<500000,0	<500000,0	<500000,0	<500000,0	<500000,0	<500000,0	<500000,0
1,2,3-triclorobenzene	µg/l		<0,021	<0,021	<0,021	<0,021	<0,021	<0,021	<0,021	<0,021	<0,021	<0,021
1,1,1-tricloroetano	µg/l		<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012
diclorometano	µg/l		<0,81	<0,81	<0,81	<0,81	<0,81	<0,81	<0,81	<0,81	<0,81	<0,81
pH	unità pH		7,75	7,86	7,3	7,49	7,68	7,66	7,56	7,27	7,44	
conduttività elettrica a 20 °C	µS/cm		1020	1350	2410	1310	1480	978	784	827	1310	1740
ossigeno disciolto	mg/l		5,84	5,46	5,12	6,54	6,71	4,32	7,03	6,69	4,77	5,55
temperatura	°C		17,8	19,1	18,8	17,8	18,7	19,3	19,2	18,7	18,1	18,7
potenziale redox	mV		199	248	218	189	195	181	201	146	222	117
soggiacenza	m		4,2	4,5	4,2	5,4	4,1	4,3	3,1	4,1	3,9	3,1

Legenda:
Superamenti delle CSC (D.Lgs 152/06 e smi)