



**DISCARICA DI BURIANO  
COMUNE DI MONTECATINI VAL DI CECINA**


**PROGETTO DI CHIUSURA IN SICUREZZA DELLA DISCARICA  
FINALIZZATA ALLA GESTIONE POST CHIUSURA AI SENSI DEL D.LGS.  
36/2003**

**ALLEGATO A**

**RIEPILOGO DELLE ATTIVITA' DI MONITORAGGIO CHIMICO  
E ISOTOPICO DEL PERCOLATO, DELLE ACQUE  
SUPERFICIALI E SOTTERRANEE DELLA RETE DI  
MONITORAGGIO E DELLE ATTIVITA' DI CONTROLLO DELLE  
EMISSIONI DIFFUSE DI BIOGAS RILASCIATE DALLA  
COPERTURA DELLA DISCARICA DI BURIANO**

**(a cura di TerreLogiche)**

Riepilogo delle attività di monitoraggio chimico e isotopico del percolato, delle acque superficiali e sotterranee della rete di monitoraggio e delle attività di controllo delle emissioni diffuse di biogas rilasciate dalla coperture della discarica di Buriano (Montecatini V.d.C. - PI).

Codice commessa: AMB_058_2014	Cliente: Azienda Servizi Val di Cecina SpA	Località: Buriano – Montecatini V.d.C. (PI)
<p>Oggetto:</p> <p>Resoconto riassuntivo delle attività di monitoraggio ambientale sulle matrici acqua (e percolato) e biogas eseguite sulla discarica di Buriano nel corso della sua attività.</p>		
Rev. n.	del	Redatto da
00	8/4/2016	Dr. Raffaele Battaglini
		 <p>TerreLogiche Via G. Verdi, 3 57021 Venturina (LI) ITA PIVA 01234270494 Tel 0565 1768003 / Fax 0565 1761016 e-mail: info@terrelogiche.com www.terrelogiche.com</p>

1. Introduzione .....	4
2. Monitoraggio delle acque e del percolato .....	5
3. Monitoraggio delle emissioni diffuse di CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> .....	11
4. Conclusioni.....	18

## REVISIONI

Rev.	del	Oggetto
00	8/4/2016	Prima Emissione

## 1. Introduzione

L'Azienda Servizi Val di Cecina Spa ha incaricato TerreLogiche S.r.l. di redigere un breve report riassuntivo delle attività di monitoraggio realizzate sulla matrice acqua (e percolato) e biogas, svolte sull'impianto negli ultimi 12 anni. TerreLogiche ha eseguito tali attività a partire dal 2015, mentre negli anni precedenti identici protocolli di indagine sono stati effettuati dall'Istituto di Geoscienze e Georisorse (IGG) del CNR di Pisa e dalla società Massa Spinoff.

Per quanto concerne le acque, le attività sono consistite nel monitoraggio chimico e isotopico del percolato e delle acque sotterranee e superficiali della rete di controllo della discarica, in particolare i punti di controllo previsti consistono in:

- 1 campione di percolato (P);
- 3 piezometri per il campionamento delle acque di sotterranee (piezometri S1, S7 e S8);
- 3 punti di prelievo per le acque superficiali prelevate dalle fossette di drenaggio dell'impianto (AS2 e AS3) e dal laghetto ubicato a valle della discarica (campione AS1).

Per le attività di controllo mensili i prelievi, così come indicato dalla Determinazione Provinciale, sono stati limitati ai tre piezometri. L'ubicazione dei punti di prelievo è riportata in Figura 1.

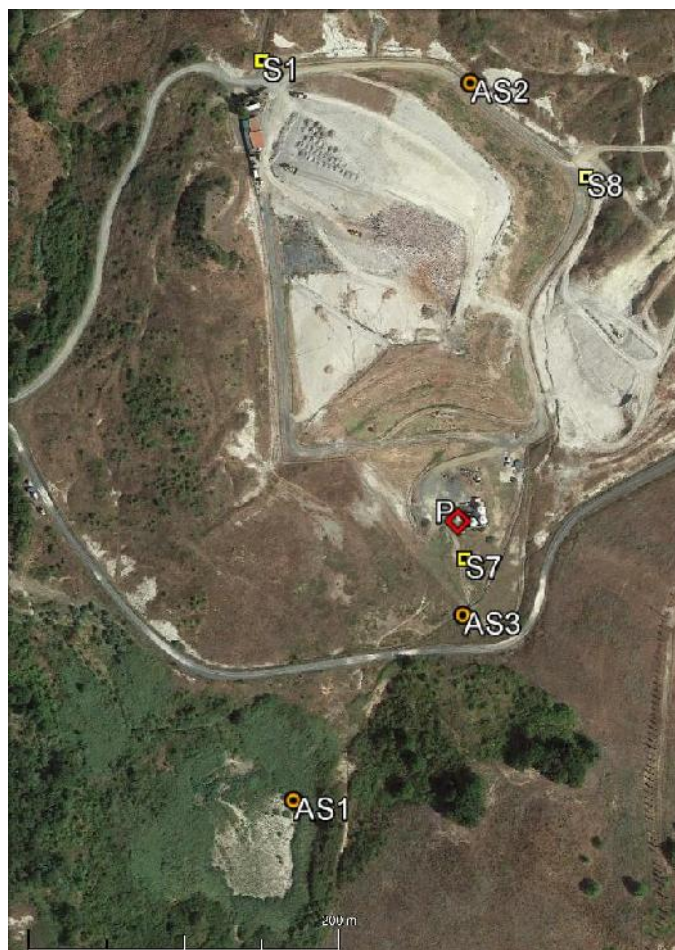


Figura 1. Ubicazioni dei punti di campionamento. S – piezometri per il prelievo delle acque sotterranee; AS – punti di prelievo delle acque superficiali; P – punto di prelievo del percolato.

Il protocollo analitico, differenziato tra controlli trimestrali e semestrali prevede, oltre alla raccolta dei parametri chimico fisici principali (pH, temperatura, potenziale di ossido riduzione ORP, alcalinità), l'analisi delle specie e parametri considerati nella prima campagna, ossia delle specie ioniche maggiori ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ), delle specie azotate ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) e della domanda chimica di ossigeno (COD) per le campagne trimestrali e semestrali. Per le sole campagne semestrali il protocollo di indagini è integrato dalla determinazione dei metalli pesanti, del BOD5, dei cianuri, dei composti organici e dei parametri isotopici ( $^{18}\text{O}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , trizio). L'integrazione dei controlli isotopici, permette una migliore accuratezza rispetto ai parametri chimici nella valutazione della presenza di eventuali interazioni tra reflui della discarica e acque del sistema naturale. I parametri isotopici, infatti, costituiscono uno strumento di indagine estremamente sensibile ed efficace nell'individuare la presenza di eventuali contaminazioni da percolato anche di piccolissima entità (<1%) per le notevoli differenze esistenti tra percolato e acque non contaminate (Hackley, 1996; Tazioli et al., 2002; Fuganti et al., 2003; Doveri et al., 2008; Raco et al., 2013). Sebbene i parametri isotopici siano da considerarsi indicatori ottimali dei rapporti tra i reflui e acque del sistema naturale, una loro integrazione con la composizione chimica dei vari fluidi, permette di ricostruire un quadro conoscitivo più ampio e più valido, nel riconoscere i processi geochimici in gioco nel sistema e dunque nell'identificare l'eventuale influenza delle attività della discarica sui corpi idrici circostanti.

Per quanto concerne il monitoraggio delle emissioni diffuse di biogas, sono stati eseguiti, a partire dal 2004, controlli semestrali del flusso di  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  all'interfaccia aria-suolo attraverso la realizzazione di misure dirette con il metodo della camera di accumulo. In ogni campagna le indagini sono state realizzate seguendo una maglia di misura più o meno regolare compatibilmente con la morfologia e la logistica dei luoghi. I dati puntuali raccolti sono stati trattati secondo procedure statistiche (partitioning di Sinclair; [Sinclair 1974; 1991; Sichel, 1966]) e geostatistiche (metodo di interpolazione del kriging [Krige 1951; Matheron, 1962; 1965; 1969; 1970]) per la quantificazione e la mappatura delle emissioni.

## 2. Monitoraggio delle acque e del percolato

La discarica di Buriano è stata interessata dai monitoraggi delle acque sotterranee e superficiali e del percolato secondo quanto indicato dalla normativa, con le cadenze e caratteristiche descritte in precedenza, a partire dall'adeguamento al D. Lgs. 36/2003.

A partire dal 2003 fino al dicembre 2015 sulle acque e sul percolato sono stati raccolti e analizzati un totale di 313 campioni così suddivisi:

- 143 campioni di acque sotterranee
- 120 campioni di acque superficiali
- 50 campioni di percolato

I campioni raccolti si sono tradotti nella produzione di oltre 7300 dati analitici (di cui 203 dati isotopici tra  $^{18}\text{O}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e trizio).

I dati storici raccolti fino al 2009 sono stati utilizzati per la valutazione dei livelli di controllo (LC) e di guardia (LG) dei diversi punti di controllo, sulla base dei quali valutare la presenza di

eventuali segnali di difformità delle composizioni delle acque rispetto a quanto stimato come fondo naturale dell'area.

I dati raccolti nel corso degli anni e gli studi condotti da IGG-CNR prima e da Massa Spinoff e da TerreLogiche in seguito, hanno evidenziato che le acque sotterranee dell'area di indagine sono naturalmente molto ricche di alcuni ioni disciolti, tra cui Cl, Na, SO<sub>4</sub> ecc, che possono raggiungere concentrazioni molto elevate (e molto maggiori di quelle rinvenute nel percolato) per semplice interazione con le argille plioceniche su cui il sito insiste e in cui i piezometri si attestano. Tali concentrazioni raggiungono valori elevati, ma compatibili, per quanto dimostrato dai test di lisciviazione realizzati da IGG-CNR nel 2005 e riportati nel lavoro di Tesi di Marina Cervelli (2006) con la sola interazione con i sedimenti locali, attraverso la quale, inoltre, lo studio dimostrava la possibilità di raggiungimento di valori di COD e concentrazioni di NH<sub>4</sub> molto sostenute e maggiori di quanto effettivamente misurato nei campioni analizzati. Proprio queste peculiarità geologiche e geochemiche naturali del sito, che comportano tra l'altro anche oscillazioni marcate delle concentrazioni dei metalli, il protocollo di indagini è stato integrato, con le indagini isotopiche sopra menzionate, che, come detto permettono di individuare la presenza di contaminazioni da percolato con un livello di accuratezza e sensibilità non raggiungibile da nessuna delle analisi prescritte da 152/2006.

Tali indagini isotopiche hanno permesso di escludere qualsiasi ipotesi di contaminazione da percolato a carico delle acque sotterranee e superficiali. Solo in un paio di occasioni gli stessi parametri hanno permesso di evidenziare l'ingresso nelle canalette di scolo laterali di acque di ruscellamento brevemente entrate in contatto con i rifiuti non ancora coperti. Tale evenienza è stata eliminata da Gestore attraverso la risistemazione della regimazione delle acque piovane.

L'osservazione dei dati chimici e isotopici hanno permesso formulare un dettagliato e rispondente modello concettuale dell'area e di chiarire i meccanismi di formazione delle acque prelevate dai piezometri. In breve il modello concettuale può sinteticamente essere riassunto come segue:

- assenza di falda idrica, per la presenza di depositi argillosi impermeabili senza alcuna circolazione idrica sotterranea propriamente detta;
- l'alimentazione dei piezometri avviene localmente attraverso l'infiltrazione di acque meteoriche nei livelli superficiali alterati delle argille, in un intorno del piezometro di dimensioni probabilmente sub-metriche;
- l'altra via di riempimento dei piezometri è l'infiltrazione diretta di acque di origine meteorica all'intercapedine tra tubazione e terreno, a causa di un non sempre ottimale completamento e isolamento dei piezometri.

Le variazioni chimiche osservate sono il risultato della diversa interazione di queste acque con i sedimenti fini che costituiscono le argille, che danno luogo a processi di scambio ionico e interazione acqua-roccia le cui dinamiche sono largamente influenzate dai precari equilibri redox e dal discontinuo apporto di acque meteoriche. Tali evidenze risultano chiare fin dal 2006, gli studi e monitoraggi successivi, chimici e isotopici, confermano quanto detto.

In Figura 2 sono riportati a titolo di esempio i diagrammi triangolari utilizzati per la classificazione idrochimica di acque e percolato, che evidenziano le differenze composizionali tra i vari campioni in termini di rapporti tra le componenti rappresentate, mentre in Figura 3 si

riporta il diagramma di salinità ionica totale (SIT) che permette di osservare le differenze tra i campioni anche in termini di SIT.

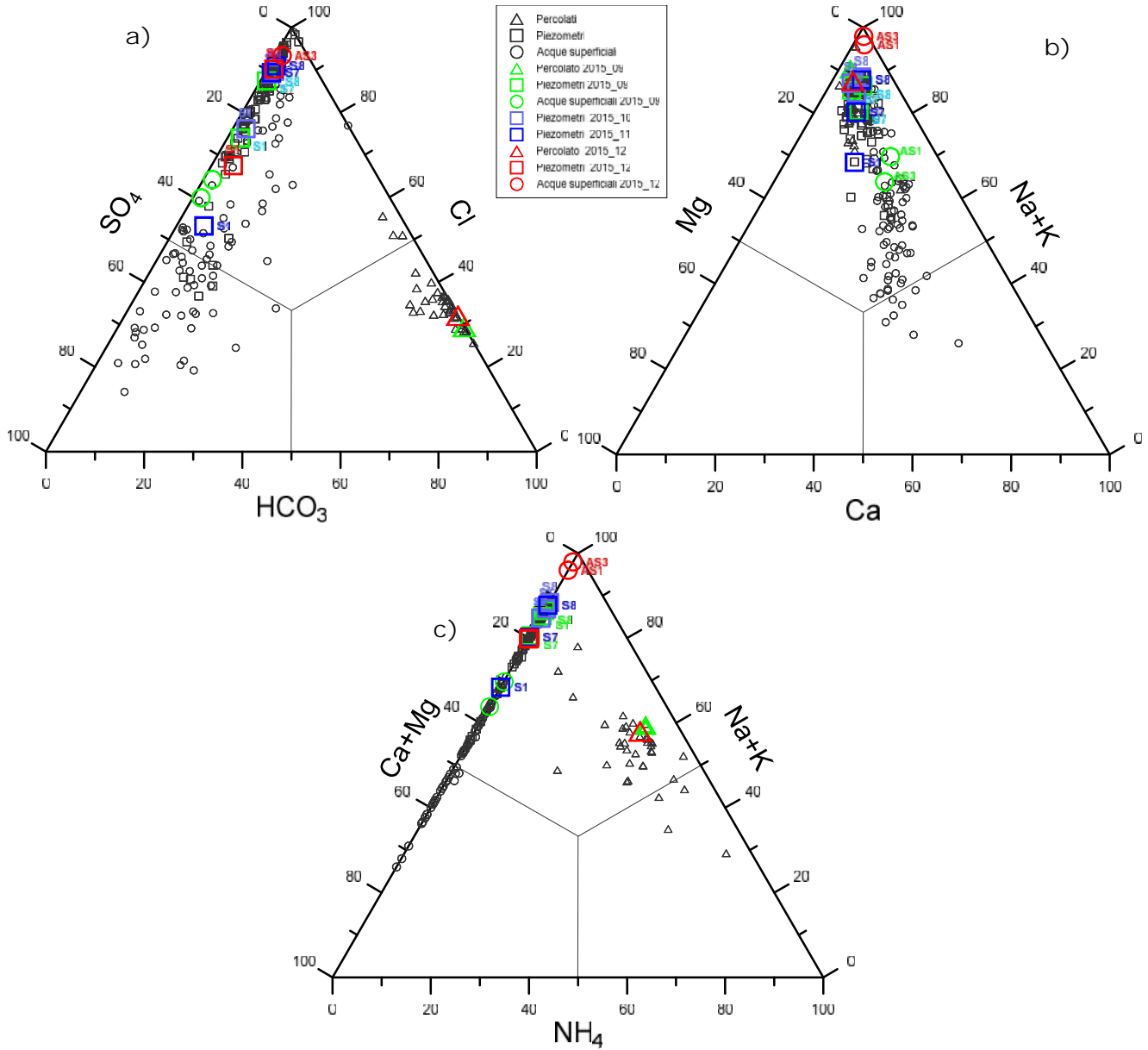


Figura 2. Diagrammi triangolari delle specie ioniche principali.



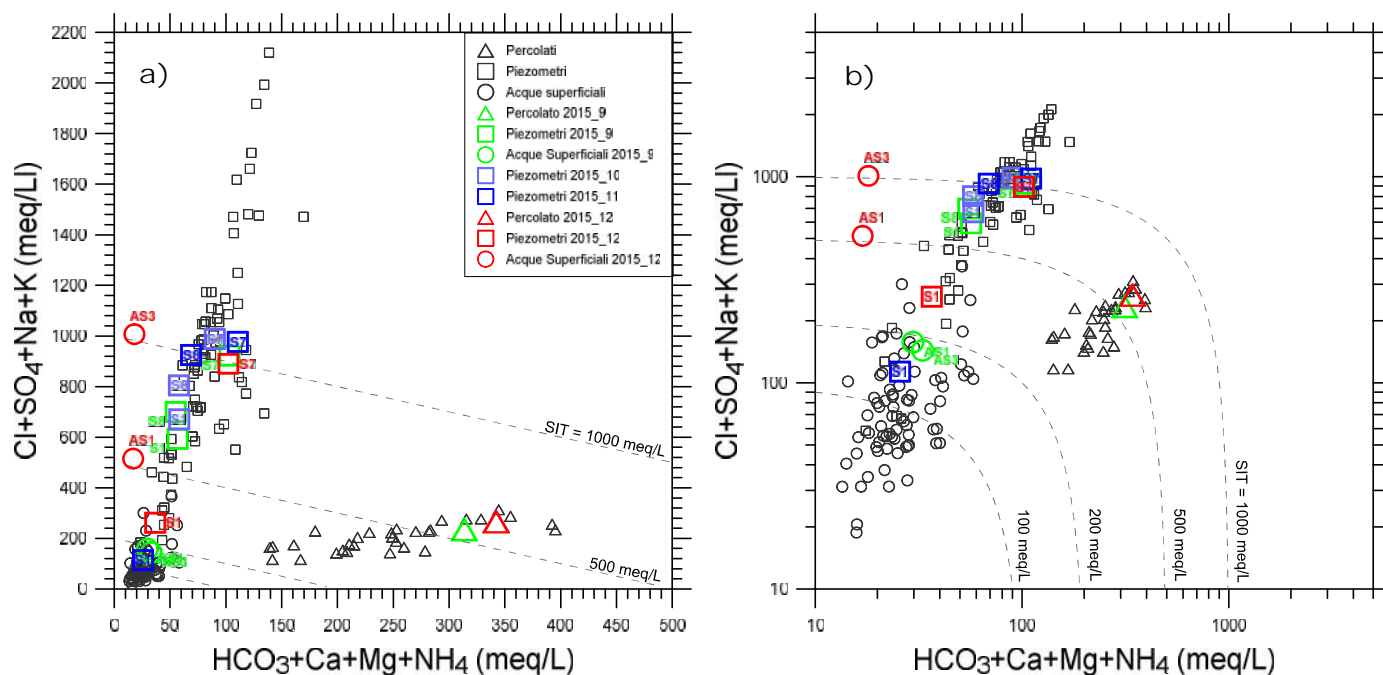


Figura 3. Diagrammi di correlazione (Cl+SO<sub>4</sub>+Na+K) vs (HCO<sub>3</sub>+Ca+Mg+NH<sub>4</sub>) in scala naturale (a) e in scala logaritmica (b).

In seguito alle segnalazioni ricevute dallo studio idrogeochimico e isotopico Massa Spinoff del 2009 (nel corso del quale erano stati determinati gli LC e LG) in merito alla presenza di infiltrazioni di acque meteoriche e di ruscellamento all'interfaccia foro/casing, il Gestore ha eseguito dei lavori di risistemazione del pozzetto di protezione dei piezometri S7 e S8. Tali operazioni sono consistite essenzialmente nella messa in posto di un nuovo pozzetto di protezione e nella nuova cementazione del boccapozzo. I lavori eseguiti sono stati documentati e presentati alla Provincia all'interno della "RELAZIONE DEFINITIVA SUL MONITORAGGIO DELLA DISCARICA PER RIFIUTI NON PERICOLOSI, SITA IN LOCALITÀ BURIANO, NEL COMUNE DI MONTECATINI VAL DI CECINA" del 2009.

Queste operazioni di ripristino hanno sortito gli effetti desiderati impedendo, o per lo meno limitando fortemente, le infiltrazioni che si verificavano in precedenza. Come conseguenza le acque campionate nel piezometro, non più diluite dalle acque meteoriche e di ruscellamento, hanno evidenziato un netto aumento delle concentrazioni degli ioni principali e, conseguentemente, della conducibilità, che hanno prodotto anche superamenti degli LC e LG determinati in condizioni di maggiore diluizione con acque superficiali delle acque campionate nei piezometri. Pertanto, si sottolinea e ribadisce che questi superamenti sono collegati solo ai cambiamenti indotti dalla risistemazione dei piezometri e non hanno alcun collegamento con ipotetiche interazioni con il percolato, totalmente inesistenti come dimostrato dai dati isotopici (Figura 4).

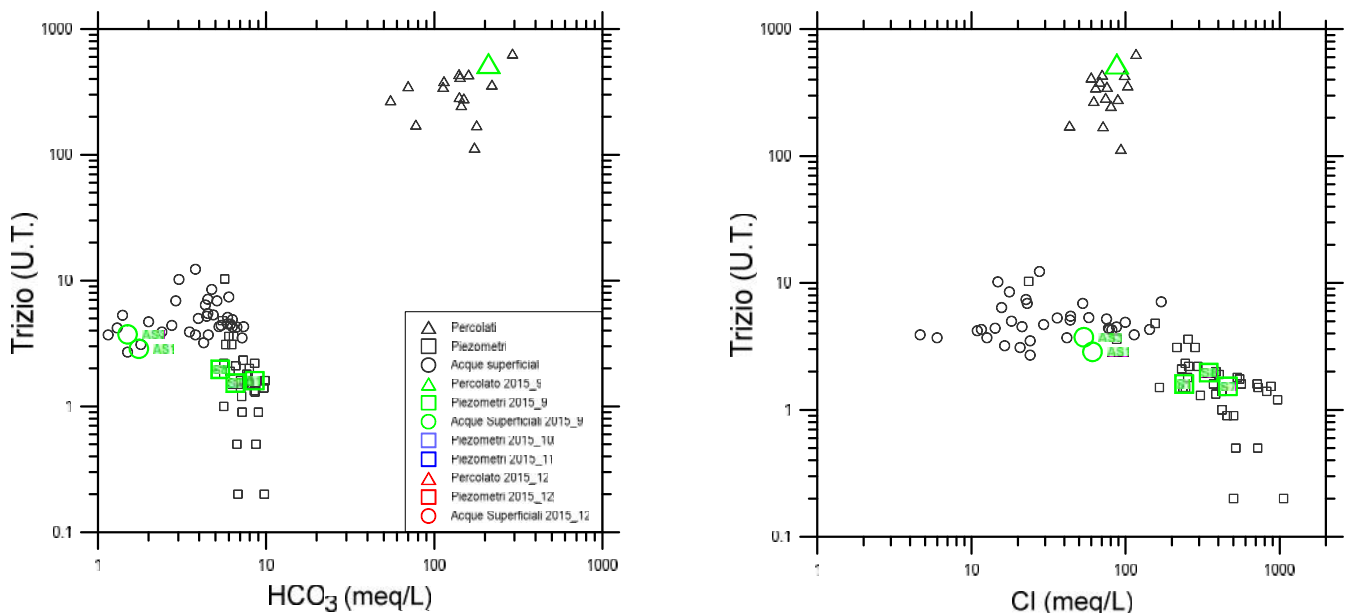


Figura 4. Diagrammi di correlazione trizio vs HCO<sub>3</sub> (in alto a sn), trizio vs Cl (in alto a dx).

Successivamente, per la naturale degradazione delle strutture di isolamento dei piezometri, anche in ragione dei lavori eseguiti per la risagomatura del piazzale, si sono nuovamente instaurati, in alcune occasioni, infiltrazioni all'intercapedine casing-foro.

Questi processi sono ben evidenziati dall'andamento temporale delle concentrazioni di Cl<sup>-</sup> che, come evidenziato in Figura 5, presentano dalla campagna del settembre 2009 (la prima dopo la risistemazione del presidio) una crescita delle concentrazioni fino al dicembre 2013, successivamente alla quale si ha una nuova diminuzione dei valori, conseguenza di un nuovo deterioramento dei sistemi di isolamento. Il fatto che l'aumento dei cloruri, e la loro successiva decrescita, non sia da collegare alla presenza di contaminazioni da percolato, è testimoniata dalla mancanza di evidenze di tipo isotopico. Si ricorda infatti che, pur assumendo (per assurdo, dato che le concentrazioni nel percolato sono nettamente inferiori a quelle delle acque sotterranee) che lo ione Cl<sup>-</sup> possa essere un tracciante del percolato, pur essendo esso una tra le specie più conservative, non è certamente più conservativo del trizio, pertanto, se legato a sversamenti di percolato, un aumento dei cloruri dovrebbe giocoforza accompagnarsi ad un precoce innalzamento dei valori di trizio che, diversamente, non sono mai stati osservati nel periodo di risalita delle concentrazioni. Vale la pena osservare, invece, come sia piuttosto evidente che al manifestarsi dell'incremento delle concentrazioni di Cl<sup>-</sup>, corrisponda una diminuzione dei valori di trizio. Questa coincidenza è diretta conseguenza, e solida testimonianza, che il meccanismo principale dei cambiamenti composizionali rilevati dal primo dato di trizio disponibile, è da ricercare nel mutamento del rapporto tra acque di infiltrazione superficiale e acque di poro propriamente dette. In particolare si osservi come al picco massimo di trizio (circa 10 UT, un valore compatibile con quanto rilevato nelle piogge tardo primaverili) corrisponda uno dei minimi della concentrazione di cloruri, evidentemente provocata dalla diluizione indotta dall'ingresso di acque piovane all'interno del perforo. A questo picco massimo segue una diminuzione dei valori di trizio ed un parallelo aumento delle concentrazioni dei cloruri fino al giugno 2010. Successivamente si assiste una sostanziale stabilizzazione di entrambi i

parametri fino alla metà del 2012, a cui segue un nuovo innalzamento delle concentrazioni di Cl<sup>-</sup> accompagnato da una decrescita dell'attività trizio fino al marzo 2013, data oltre la quale i cloruri tornano a diminuire in modo discontinuo fino al dicembre 2013 (nuovo picco di Cl<sup>-</sup> e minimo di trizio), ed in modo più uniforme fino al presente monitoraggio, con parallela risalita del tenore in trizio. Tutti questi andamenti sono coerenti e compatibili con l'instaurarsi (diminuzione dei cloruri e aumento del trizio) o il venir meno (aumento dei cloruri e diminuzione del trizio) di fenomeni di infiltrazione dirette nel perforo di acque meteoriche o di primo ruscellamento, mentre, viceversa, se le oscillazioni della concentrazione di Cl<sup>-</sup> fossero state correlate al manifestarsi di contaminazioni da percolato, ad un aumento della concentrazione dei cloruri avrebbe dovuto corrispondere un parallelo aumento dell'attività trizio.

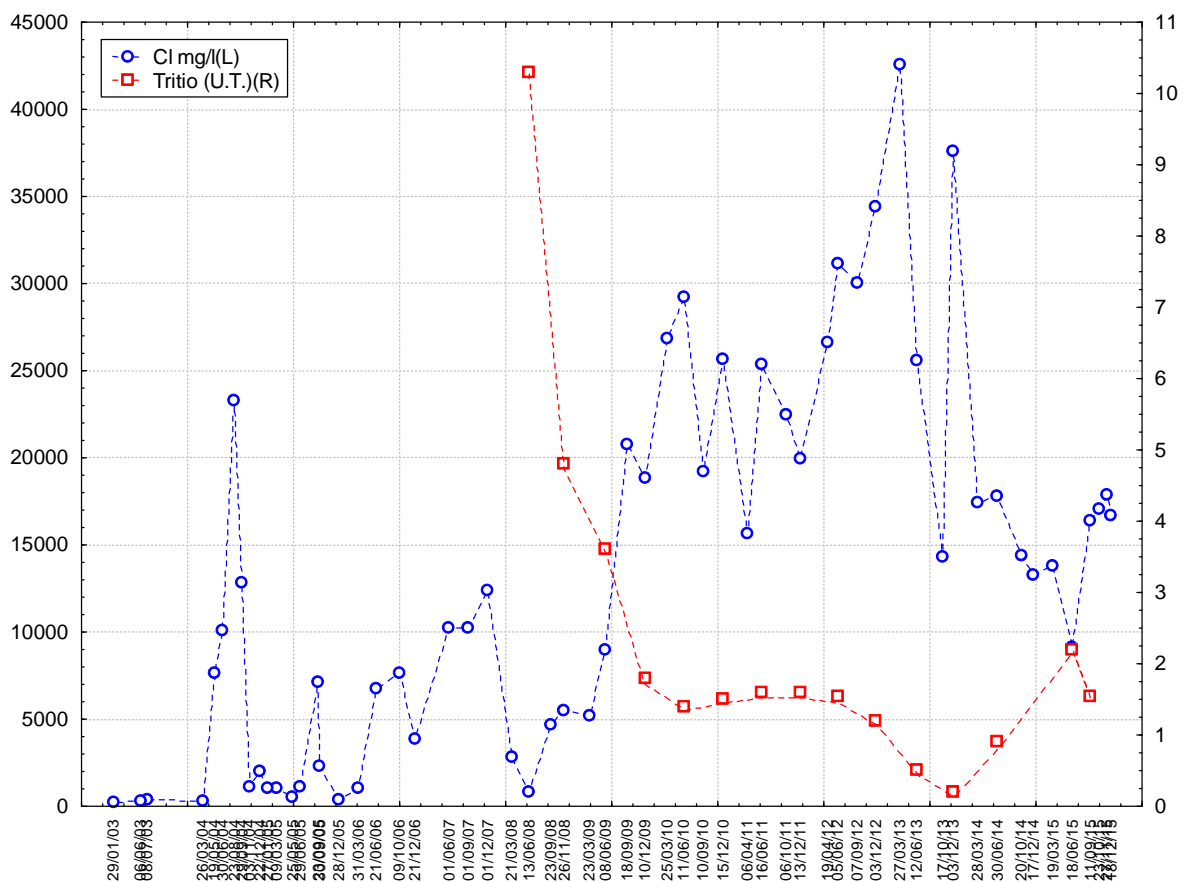


Figura 5. Cronogramma dei contenuti di Cl<sup>-</sup> (in blu; scala sn in meq/L) e trizio (in rosso; scala dx in U.T.) rilevati nel piezometro S7.

Per quanto detto si consiglia il ripristino del completamento dei tre piezometri con la messa in opera di un nuovo tappo bentonitico previa asportazione dei primi 2-3 m di terreno superficiale, con successiva e adeguata compattazione, e nella realizzazione di una soletta in calcestruzzo (delle dimensioni indicative di 1 m x 1 m), con messa in opera di un tombino di protezione del presidio per la realizzazione di un isolamento ottimale delle acque di poro. Successivamente alla risistemazione dei piezometri, oltre ad assicurare una adeguata manutenzione in efficienza degli isolamenti, sarà necessario effettuare una rivalutazione dei livelli di controllo e di guardia dopo un congruo periodo di raccolta dai piezometri ricompletati.

Vale la pena concludere confermando che non sono mai stati osservati episodi di contaminazione da percolato a carico delle acque sotterranee e superficiali.

### 3. Monitoraggio delle emissioni diffuse di CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>

Come accennato la discarica di Buriano è stata interessata dai monitoraggi delle emissioni di biogas (inteso come somma di CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>) rilasciato in atmosfera in modo diffuso attraverso le coperture provvisorie e definitive dell'impianto. A partire dal 2004 sono state eseguite campagne semestrali realizzate da IGG-CNR prima e da Massa spinoff e TerreLogiche in seguito. In totale sono state eseguite, ad oggi, 24 campagne di monitoraggio e realizzate 4836 misure del flusso di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, con una media di 101 punti di misura per ogni campagna (minimo 74 a dicembre 2014, massimo 139 a luglio 2010). Come accennato le misure di flusso sono sempre state realizzate adottando il metodo della camera d'accumulo.

Attraverso l'elaborazione statistica dei dati, l'analisi delle distribuzioni di frequenza, l'individuazione degli outliers e il processamento dei dati con il metodo di Sinclair (Sinclair 1974; 1991; Sichel, 1966) sono state valutate le emissioni complessive e specifiche, ossia per unità di superficie, rilasciate dall'impianto di Buriano, valutando al contempo i limiti di confidenza (al 95%) di tali stime. Il riassunto delle misure eseguite, delle superfici indagate e dei risultati delle valutazioni effettuate sono riportati in Tabella 1.

Tabella 1. Tabella riassuntiva delle attività di monitoraggio delle emissioni di biogas effettuate a partire dal 2004.

	n. misure	Superficie m <sup>2</sup>	Stima centrale m <sup>3</sup> /h	Limite di Confidenza sup. m <sup>3</sup> /h	Limite di Confidenza inf. m <sup>3</sup> /h	Stima centrale L m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>	Limite di Confidenza sup. L m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>	Limite di Confidenza inf. L m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>
mag-04	125	13000	41	61	33	3.2	4.7	2.5
ott-04	110	13000	36	56	28	2.8	4.3	2.2
mag-05	80	24000	34	45	28	1.4	1.9	1.2
ott-05	79	24000	29	31	27	1.2	1.3	1.1
giu-06	79	23000	30	48	25	1.3	2.1	1.1
ott-06	81	27000	54	90	40	2.0	3.3	1.5
giu-07	81	27600	97	189	74	3.5	6.8	2.7
nov-07	79	27300	14	33	13	0.5	1.2	0.5
lug-08	91	27300	16	20	13	0.6	0.7	0.5
dic-08	89	27300	12	18	10	0.4	0.7	0.4
mag-09	98	32300	41	58	33	1.3	1.8	1.0
ott-09	108	31000	18	24	14	0.6	0.8	0.5
lug-10	139	26000	12	14	10	0.5	0.5	0.4
dic-10	121	28300	11	16	8	0.4	0.6	0.3
lug-11	118	35100	53	70	45	1.5	2.0	1.3
dic-11	110	35000	21	27	18	0.6	0.8	0.5
mag-12	120	34800	31	45	25	0.9	1.3	0.7
dic-12	108	35240	35	57	25	1.0	1.6	0.7
giu-13	102	28000	28	34	24	1.0	1.2	0.9
dic-13*	126	38000	104	173	66	2.7	4.6	1.7
giu-14	90	29500	33	162	24	1.1	5.5	0.8
dic-14	74	21700	35	237	19	1.6	10.9	0.9
giu-15	91	17500	18	27	15	1.1	1.5	0.9
dic-15	119	20000	13	19	10	0.6	0.9	0.5

\*in questa campagna sono state effettuate misure (26) anche nell'area di conferimento rifiuti

L'andamento temporale delle emissioni specifiche è inoltre rappresentato in forma grafica nel cronogramma di Figura 6.

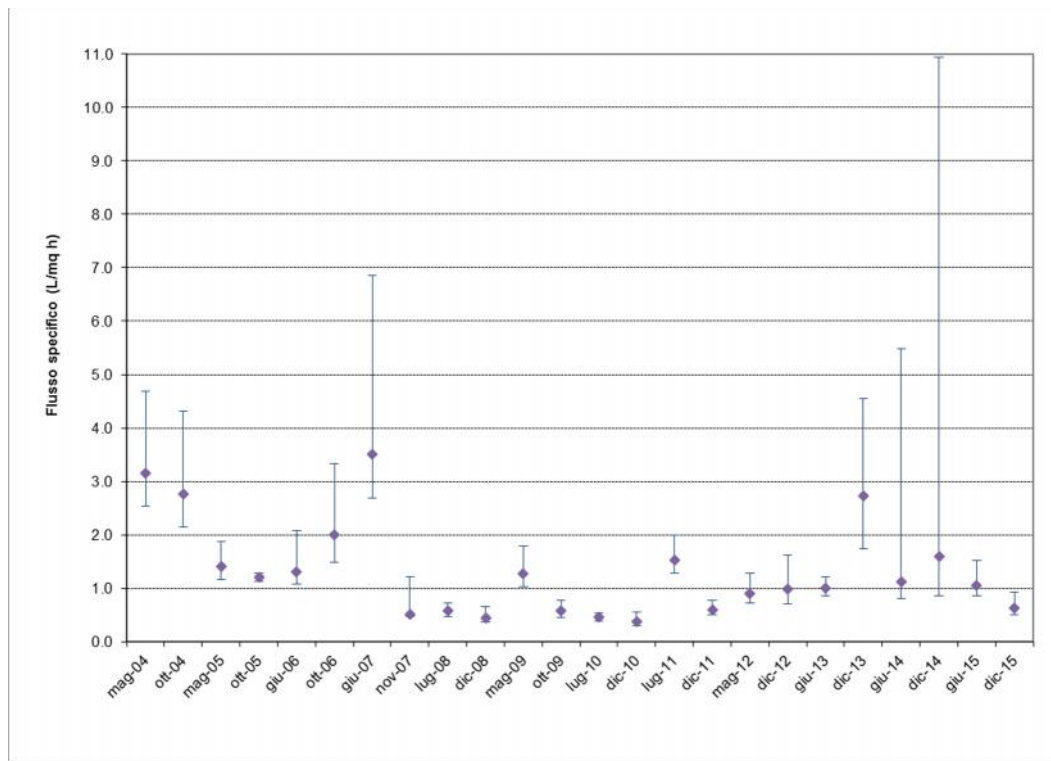


Figura 6. Cronogramma delle emissioni specifiche (e rispettivi limiti di confidenza in L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>) rilevate sull'impianto di Buriano.

Come si può osservare tra le campagne del giugno e novembre 2007 si è verificato un netto calo delle emissioni in seguito al quale i tassi emissivi sono sempre oscillati intorno ad 1 L m<sup>2</sup> h<sup>-1</sup>, un valore piuttosto modesto anche raffrontandolo con altri impianti della Toscana su cui gli scriventi hanno effettuato misure analoghe (Tabella 2) che presentano una mediana di circa 3.3 L m<sup>2</sup> h<sup>-1</sup> e primo e terzo quartile rispettivamente pari a 1.8 e 6.9 L m<sup>2</sup> h<sup>-1</sup>. Gli stessi dati sono riportati anche sotto forma di diagramma quantile-quantile (QQ-Plot) di Figura 7 che evidenzia la probabile distribuzione Lognormale dei flussi specifici riportati in Tabella 2 e mostra come i valori rilevati a Buriano si pongano ai livelli più bassi rilevati in Toscana.

Tabella 2. Emissioni diffuse dalla copertura di alcune discariche della Toscana. Sono riportate in carattere blu i dati riferiti a misure effettuate su impianti privi di captazione.

Discarica	Coltivata fino al	Data	Superficie	Captazione funzionante	Flusso complessivo	Flusso specifico
			(m <sup>2</sup> )		m <sup>3</sup> /h	L m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>
1	2006	mag-10	132000	si	372.6	2.8
		nov-09	135000	si	357.0	2.6
		lug-09	129000	si	296.4	2.3
		dic-08	130000	si	520.4	4.0
		giu-08	130000	si	373.0	2.9
		dic-07	135000	si	338.0	2.5
		giu-07	130000	si	430.0	3.3

Discarica	Coltivata fino al	Data	Superficie	Captazione funzionante	Flusso complessivo	Flusso specifico
		ott-06	135000	si/no	565.0	4.2
		mag-06	130000	si	318.9	2.5
		dic-05	125000	si	281.6	2.3
		lug-05	125000	si	260.7	2.1
2	attiva	mag-10	70000	si	64.8	0.9
		nov-09	67000	si	57.6	0.9
		lug-09	74500	si	128.2	1.7
		dic-08	51500	si	92.5	1.8
		lug-08	52300	si	413.0	7.9
		dic-07	42600	si	43.7	1.0
		giu-07	35700	si	34.6	1.0
3	2007	giu-10	122500	si	318.9	2.6
		dic-09	125000	si	430.3	3.4
		giu-09	128500	si	691.5	5.4
		feb-09	130500	si	514.1	3.9
		lug-08	130500	si	724.0	5.5
		nov-07	116500	si	663.0	5.7
		giu-07	116000	si	583.5	5.0
		ott-06	130000	si	1399.9	10.8
		mag-06	107500	si	1025.1	9.5
		ott-05	120000	si	833.0	6.9
		mag-05	128000	si	853.8	6.7
		gen-05	118000	si	605.1	5.1
		ott-04	112000	no	1644.7	14.7
		mag-04	64000	si	401.9	6.3
4	attiva	giu-10	41100	no	558.2	13.6
		dic-09	37600	no	338.2	9.0
		giu-09	25800	no	266.4	10.3
		feb-09	13100	no	119.1	9.1
5	1998	mag-07	63000	si	44.6	0.7
6	attiva	mag-10	116500	si	195.2	1.7
		nov-09	105500	si	349.2	3.3
		mag-09	91300	si	113.0	1.2
		set-08	83000	si	146.5	1.8
		mar-08	80000	si	125.0	1.6
7	attiva	mag-09	62900	si	334.4	5.3
8	attiva	mag-09	17000	si	14.8	0.9
9	2009	mag-09	34800	si	20.8	0.6
10	2001	mag-09	117100	si	355.9	3.0
11	1990	ago-03	22550	no	13.1	0.6
		set-08	18500	no	4.2	0.2
12	2004	apr-05	35000	si	45.4	1.3
13	attiva	giu-10	57000	si	313.3	5.5
		mag-09	54000	si	120.1	2.2
		giu-08	55000	si	70.0	1.3

Discarica	Coltivata fino al	Data	Superficie	Captazione funzionante	Flusso complessivo	Flusso specifico
14	attiva	mag-09	47400	si	325.1	6.9
		mag-09	9300	si	114.4	12.3
		lug-08	43000	si	366.0	8.5
		mag-08	37000	si	114.1	3.1
		nov-07	34000	si	107.0	3.1
		lug-07	41000	si	227.0	5.5
		ott-06	44000	si	404.0	9.2
		ott-06	4000	si	34.6	8.7
		giu-06	44000	no	1104.0	25.1
		giu-06	4000	no	306.8	76.7

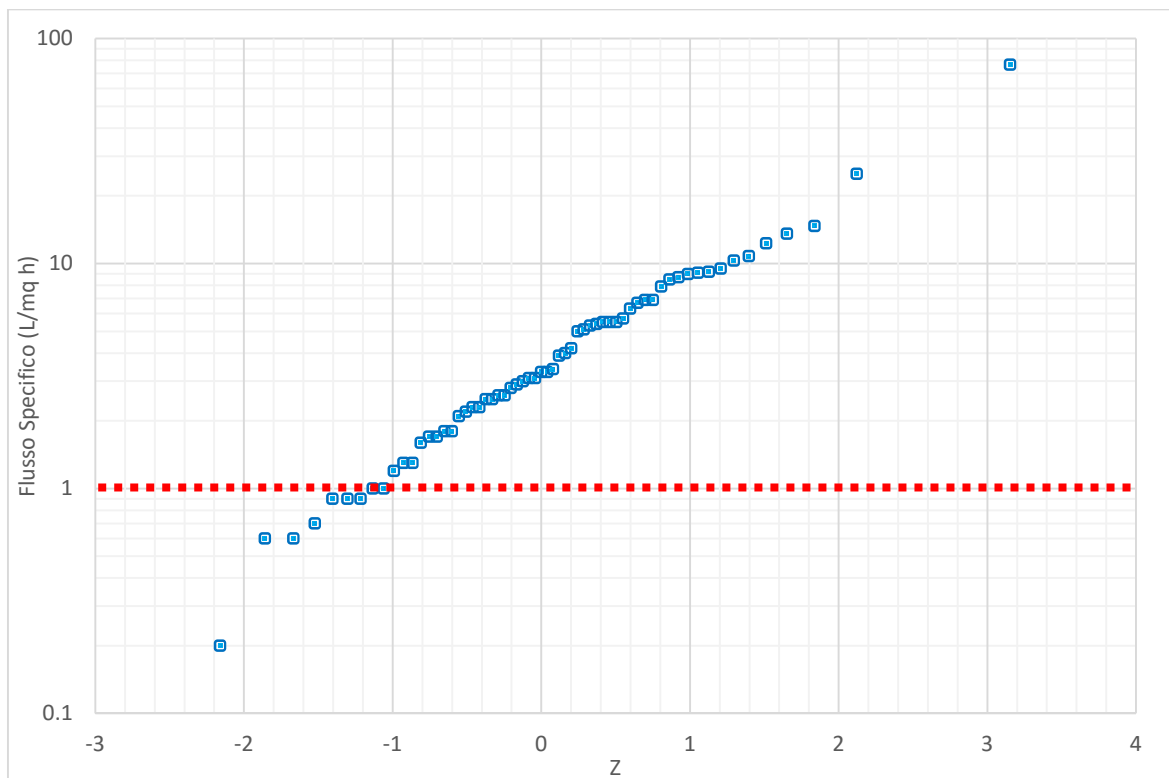


Figura 7. QQ-Plot dei valori di flusso specifico rilevati in varie discariche della Toscana. La linea a tratteggio rosso rappresenta la mediana dei flussi specifici rilevati a Buriano dal maggio 2004 al dicembre 2015. Valori in ordinata su scala logaritmica.

Lo stesso tipo di osservazioni può essere fatto anche attraverso la realizzazione di un Box-Plot nel quale si confrontano di nuovo i flussi specifici di Buriano con quelli delle altre discariche toscane (Figura 8) e da cui risulta ancora una volta come le emissioni della discarica ASV siano più contenute rispetto a quanto rilevato in altri impianti.

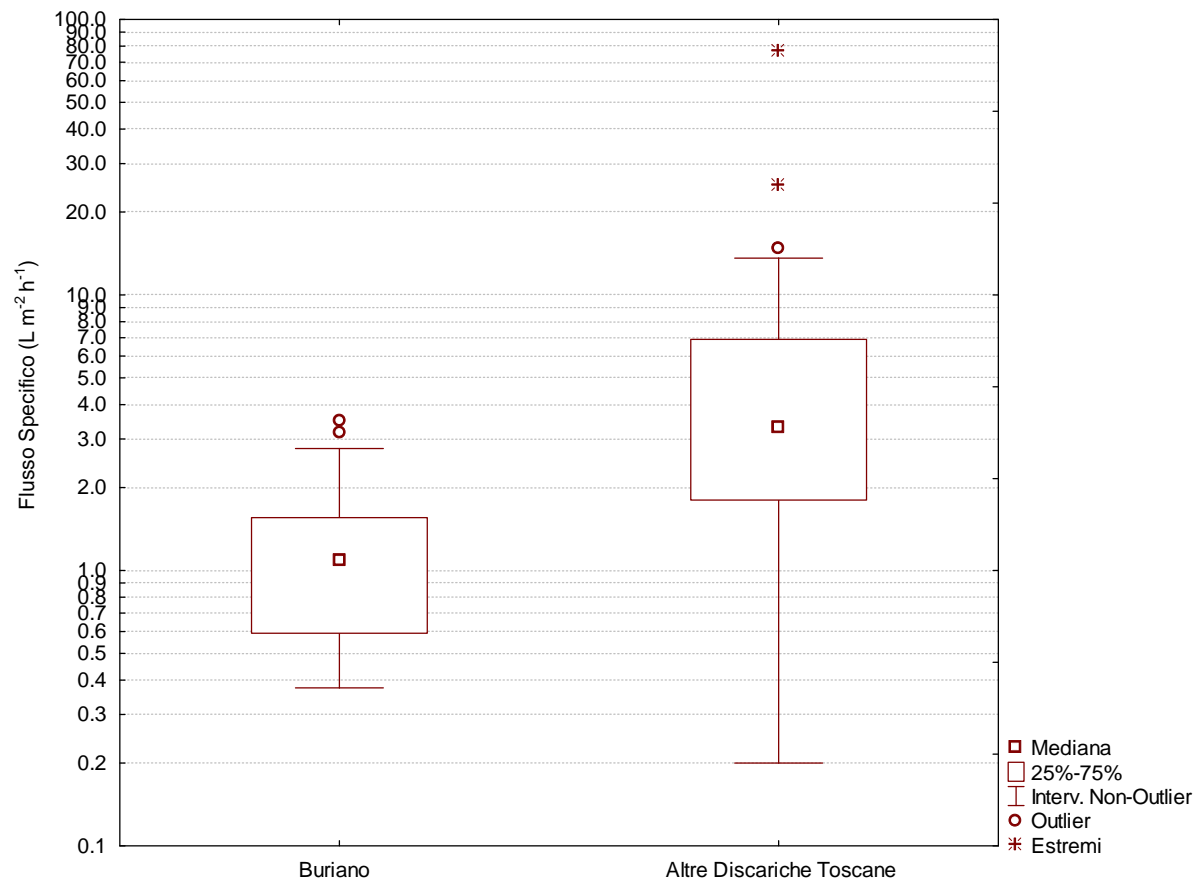


Figura 8. Box-plot dei flussi specifici di Buriano (a sn) e delle altre discariche toscane (a dx). Valori in ordinata su scala logaritmica.

Lo storico dei dati di emissione può essere utilizzato per valutare la produzione complessiva di biogas dell'impianto avendo a disposizione i dati relativi alle portate e alla composizione (essenzialmente in termini di tenore di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) del biogas estratto dall'impianto di captazione. La somma dei due termini captazione + emissione può approssimativamente (ovvero al netto degli effetti ossidativi sub-superficiali che trasformano parte del metano in CO<sub>2</sub>) essere considerata rappresentativa della quantità di biogas generata dall'ammasso rifiuti.

I dati relativi alla captazione sono stati reperiti in modo non del tutto completo, in particolare per la portata annua della captazione sono stati raccolti dati a partire dal 2005, solo per l'anno 2009 non ci sono indicazioni in tal senso. Per quanto concerne la composizione del biogas sono stati reperiti dati analitici a partire dal gennaio 2009. In Tabella 3 è riportato il resoconto dei volumi di biogas estratto e del tenore medio di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> da cui deriva il quantitativo annuo di metano e anidride carbonica captati. Tale dato è ricavato considerando la percentuale volumetrica dei due gas nella miscela estratta dall'impianto di captazione. In mancanza dei rispettivi dati effettivi, in Tabella 3 sono riportate:

- per le portate addotte nell'anno 2009 la media dei due anni adiacenti,
- per le concentrazioni di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> degli anni antecedenti il 2009 la media del periodo 2009÷2015.



Tabella 3. Resoconto annuo dei volumi complessivi estratti dall'impianto di captazione, dei tenori medi di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> e dei risultanti volumi estratti dei due gas.

Anno	Tot captazione (m <sup>3</sup> /anno)	CH <sub>4</sub> %	CO <sub>2</sub> %	CH <sub>4</sub> +CO <sub>2</sub> captati (m <sup>3</sup> /anno)
2005	129866	40.5*	17.3*	75063
2006	262500	40.5*	17.3*	151725
2007	768000	40.5*	17.3*	443904
2008	725480	40.5*	17.3*	419327
2009	488830**	34.1	20.4	265924
2010	252180	48.6	23.6	182257
2011	345800	54.7	29.1	289867
2012	294910	39.7	13.1	155690
2013	386748	35.1	13.2	187118
2014	375122	37.0	11.4	181278
2015	123464	35.0	10.7	56438

\*concentrazioni medie del periodo 2009-2015. \*\* media dei valori degli anni 2008 e 2010.

L'andamento nel tempo del volume annuo di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> estratto dall'impianto di captazione e dell'emissione annua dei due gas è riportato in forma grafica nel cronogramma di Figura 9, nel quale è rappresentato anche lo storico dei conferimenti.

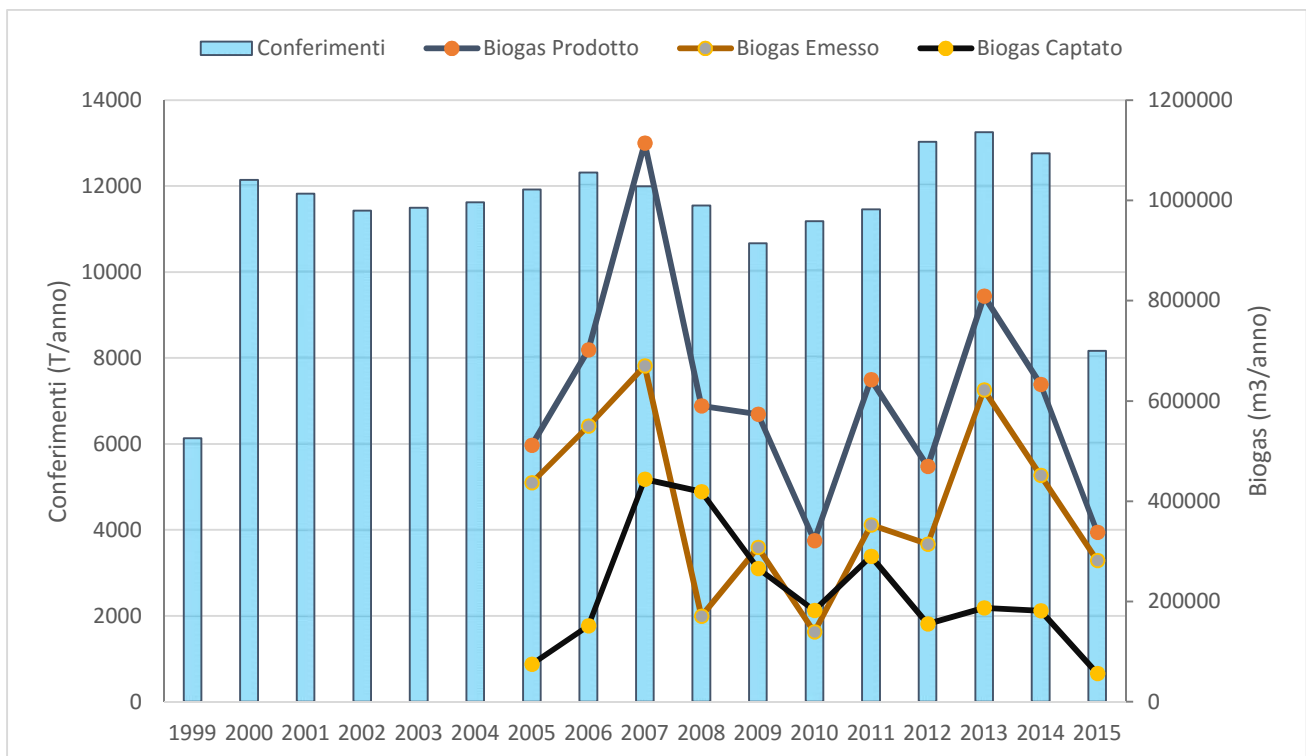


Figura 9. Cronogramma dei conferimenti e delle quantità annue di biogas captato, emesso e prodotto (inteso come somma emesso + captato).

Il diagramma mostra un andamento della produzione di biogas (intesa come somma di captato + emesso) piuttosto irregolare, benché sia evidente il legame con il tasso di afflusso dei rifiuti, con una risposta conferimento-produzione alquanto rapida. Questa caratteristica indica cinetiche di degradazione rapide e dunque prevalenza di biomassa facilmente aggredibile dalla attività microbica, benché i bassi tassi di produzione complessiva indichino una disponibilità di carbonio gassificabile piuttosto ridotta. Le caratteristiche "impulsive" del processo di generazione del biogas rispetto all'input di nuova materia, rende tutt'altro che semplice la taratura di un modello matematico che possa essere adottato in modo affidabile per predire la futura produzione di biogas, d'altro canto, la stessa impulsività del sistema, fa ritenere plausibile un rapido declino dell'entità dei processi di gassificazione.

Un tentativo di modellazione è stato comunque eseguito con risultati accettabili utilizzando l'algoritmo di LanGEM 3.02 (Landfill Gas Emission Model – USEPA) che si basa su una equazione di decomposizione del primo ordine per valutare la produzione di metano nel tempo a partire dal quantitativo dei conferimenti. L'equazione alla base del calcolo è la seguente:

$$Q_{CH_4} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=0.1}^1 kL_0 \left( \frac{M_i}{10} \right) e^{-kt_{ij}}$$

Dove:

- $Q_{CH_4}$  è la quantità di metano generata nell'anno di calcolo ( $m^3$ /anno);
- $i$  è l'incremento temporale in anni;
- $j$  è l'incremento temporale in decimi di anno;
- $n$  è dato da: anno di calcolo – anno inizio conferimenti;
- $k$  è il tasso di generazione del metano ( $anni^{-1}$ );
- $L_0$  è la capacità potenziale di generazione di metano ( $m^3/T$ );
- $M_i$  è la quantità di rifiuti accettati nell'anno  $i$ -esimo;
- $t_{ij}$  è l'età della sezione  $j$ -esima della massa di rifiuti  $M_i$  accettata nell'anno  $i$  (ad es. 5.4 anni).

Per la calibrazione del modello sui dati misurati, ossia per la valutazione dei parametri  $k$  e  $L_0$  sito specifici, è stato eseguito un approccio "trial and error" a partire dalle indicazioni di letteratura riportate anche nello stesso LandGEM e dalle esperienze condotte in contesti simili ed assumendo un rapporto medio  $CH_4/CO_2$  nel biogas prodotto pari a 1.6. Il prodotto di tale approccio è risultato nell'adozione di un  $L_0$  pari a  $30 m^3/T$  e di coefficiente  $k$  di  $0.7 anni^{-1}$  da cui è derivato il modello riportato graficamente in Figura 10, nella quale si osserva un buon adattamento dello stesso agli andamenti medi della produzione di biogas registrati sull'impianto ASV, riproducendo le tendenze generali in modo accettabile, nonostante la scontata impossibilità di fittare i minimi e massimi della produzione. Come si può notare, in congruenza con quanto osservato in precedenza, il modello rende visibile l'atteso rapido declino della produzione di biogas in conseguenza della interruzione dei conferimenti. Naturalmente queste valutazioni dovranno (e saranno) controllate attraverso l'esecuzione dei monitoraggi previsti dal Piano di Sorveglianza e Controllo, al fine di verificare eventuali variazioni delle dinamiche di fermentazione della materia organica in seguito alle modifiche ambientali introdotti con la messa in opera delle coperture definitive, o da cambiamenti degli impianti di estrazione di biogas e percolato.

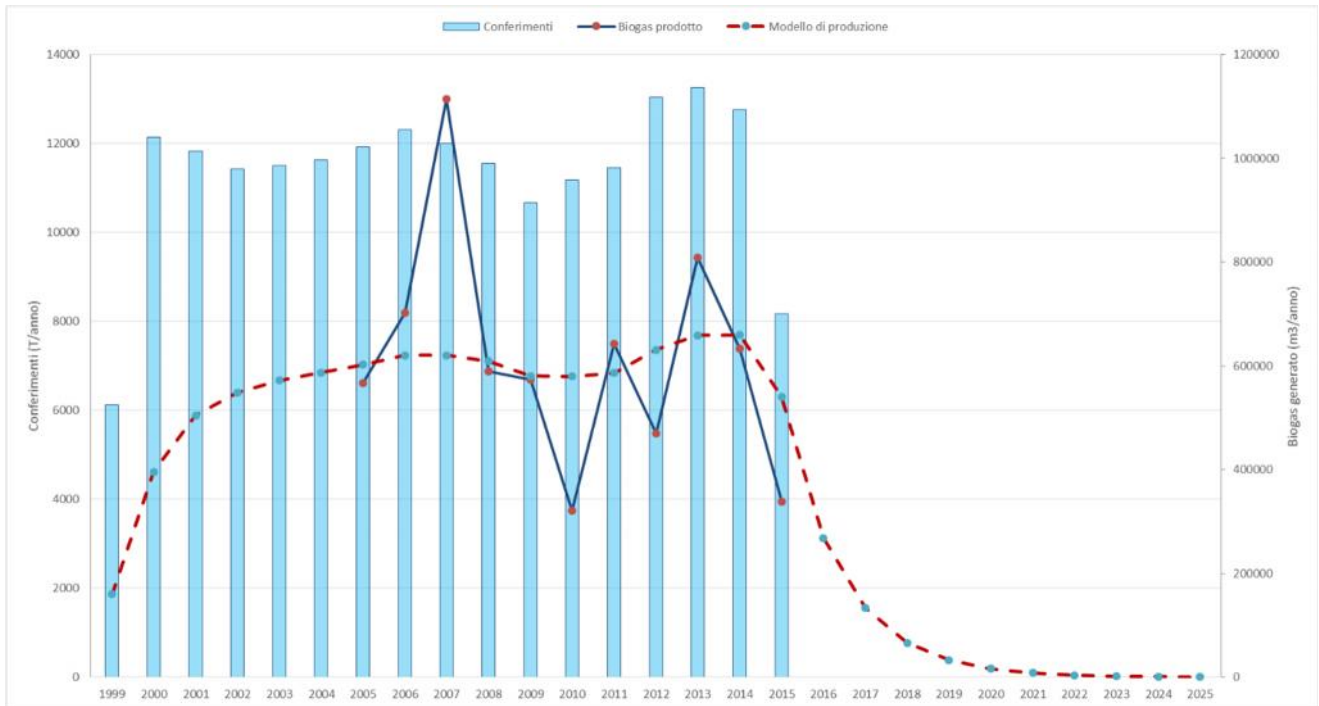


Figura 10. Cronogramma dei conferimenti (in T/anno), della produzione di biogas rilevata ( $m^3/anno$ ) e della produzione di biogas stimata dal modello ( $m^3/anno$ ).

#### 4. Conclusioni

Il presente rapporto riassume le attività di monitoraggio svolte sulle matrici acqua, percolato ed emissioni diffuse.

Dai dati raccolti fino al dicembre 2015 risulta che:

- Non sono mai stati rilevati segni di interazione delle acque del sistema naturale con il percolato prodotto dalla discarica. La particolare composizione chimica delle acque sotterranee è unicamente riconducibile alle peculiarità geologiche e geochemiche del sito, come dimostrato dai dati isotopici e chimici raccolti nel corso dei molteplici studi condotti nell'area da vari consulenti privati e da enti di ricerca (IGG-CNR).
- Il rilascio in atmosfera di biogas dalla superficie della discarica è sempre stato caratterizzato da tassi emissivi piuttosto contenuti, ai livelli più bassi rilevati tra le discariche del territorio toscano.
- Le stime modellistiche effettuate sulla futura produzione di biogas indicano un probabile rapido declino dell'intensità di generazione di metano e  $CO_2$  che tenderà a ridursi in modo molto significativo a partire già dai prossimi anni. L'affidabilità di tali stime dovrà essere controllata attraverso la prosecuzione dei monitoraggi in essere riguardanti la quantificazione e mappatura delle emissioni, al fine di valutare l'eventuale impatto prodotto dalle modifiche apportate alle coperture e ai sistemi di estrazione di biogas e percolato.