



Università degli Studi di Cagliari

**DOTTORATO DI RICERCA IN
GEOINGEGNERIA E TECNOLOGIE AMBIENTALI**

Ciclo XXIV (2009-2011)

**TRATTAMENTO DI STABILIZZAZIONE-SOLIDIFICAZIONE
MEDIANTE LEGANTI IDRAULICI E ADDITIVI APPLICATO
AGLI STERILI MINERALURGICI: IL CASO DI MASUA**

ICAR/03

Presentata da:

Paolo Desogus

Coordinatore Dottorato

Prof. Ing. Aldo Muntoni

Tutor/Relatore

Prof. Ing. Pier Paolo Manca

Esame finale anno accademico 2010 - 2011

Indice

Introduzione.....	5
Capitolo 1 Il processo di stabilizzazione/solidificazione.....	8
1.1 Introduzione	8
1.2 Applicazioni delle tecniche di S/S	10
1.3 Il Processo di S/S mediante cementi	11
1.3.1 Composizione e classificazione dei cementi	11
1.3.2 L'idratazione del cemento Portland.....	12
1.3.3 Fenomeni di degrado del conglomerato cementizio	14
1.3.4 Meccanismi di immobilizzazione dei contaminanti metallici	16
1.3.5 Meccanismi di rilascio dei contaminanti nei sistemi di S/S	21
1.4 Il Processo di S/S mediante calce e fly ash	24
1.4.1 Caratteristiche dei materiali ed esempi di applicazioni	24
1.4.2 Reazione pozzolanica tra calce e fly ash nel trattamento di S/S.....	28
1.5 Stabilizzazione dei metalli pesanti mediante l'uso di ammendanti	30
1.5.1 Il Bauxsol.....	32
1.5.2 Utilizzo dei composti a base di fosforo per la stabilizzazione del Pb.....	33
Capitolo 2 Il riempimento di vuoti di coltivazione mineraria (mine backfill)	38
Capitolo 3 Parte sperimentale	41
3.1 Introduzione	41
3.2 Normativa di riferimento	46
Capitolo 4 L'area mineraria di Masua	49
4.1 Inquadramento geologico	50
4.1.1 Stratigrafia	50
4.1.2 Tettonica	51
4.1.3 Corpi minerari d'interesse industriale	51
4.2 Cenni storici sulle concessioni minerarie dell'area di Masua	52
4.2.1 Il percorso storico della Miniera.....	52
4.2.2 Il ciclo produttivo nelle concessioni di Masua	53

4.3	Gli sterili di flottazione di Masua	56
Capitolo 5 Campionamento e caratterizzazione degli sterili di Masua		59
5.1	Campionamento e caratterizzazione preliminare degli sterili di Masua	59
5.2	Caratterizzazione del campione omogeneo di Masua	63
5.2.1	Caratterizzazione mineralogica mediante analisi XRD	63
5.2.2	Caratterizzazione minero-petrografica mediante microscopio ottico	64
5.2.3	Caratterizzazione fisica: analisi granulometrica e densità assoluta	66
5.2.4	Caratterizzazione chimica.....	67
Allegati al Capitolo 5		70
Allegato 1: Analisi granulometriche		71
Allegato 2: Analisi diffrattometriche		77
Allegato 2: Analisi chimiche (solido secco ed eluati).....		78
Capitolo 6 Prove di stabilizzazione		84
6.1	Introduzione	84
6.2	Caratterizzazione dei leganti	86
6.3	Caratterizzazione degli additivi	86
6.4	Prove di stabilizzazione mediante cemento	88
6.5	Prove di stabilizzazione mediante calce e fly ash	92
6.6	Prove di stabilizzazione mediante fosfato monobasico di potassio e Bauxsol	95
6.6.1	Prove di stabilizzazione sul rifiuto tal quale	95
6.6.2	Test di eluizione in condizioni basiche - Studio preliminare.....	99
6.6.3	Prove di stabilizzazione mediante fosfato monobasico di potassio e Bauxsol in condizioni basiche	101
6.6.4	Prove di stabilizzazione mediante fosfato monobasico di potassio e cloruro ferrico	105
6.6.5	Effetto dell'incremento del pH sul trattamento di stabilizzazione mediante fosfato monobasico di potassio e cloruro ferrico	111
Capitolo 7 Prove di solidificazione		116
7.1	Introduzione	116
7.2	Prove di solidificazione a base di Calce e Fly Ash	118
7.2.1	Prove preliminari di orientamento	118
7.2.2	Prove a base di calce e fly ash con uso di argille.....	121
7.3	Prove a base di cementi ed argille	122
7.3.1	Prove di orientamento.....	122
7.3.1.1	Analisi mediante microscopio elettronico a scansione (SEM)	125
7.3.2	Studio sistematico del trattamento di solidificazione mediante argille.....	127

7.3.2.1	Analisi statistica dei risultati.....	132
7.4	Prove di solidificazione a base di cemento ed additivi chimici.....	147
7.4.1	Solidificazione mediante fosfato monobasico di potassio.....	147
7.4.2	Solidificazione mediante fosfato monobasico di potassio e cloruro ferrico.....	150
Allegati al Capitolo 7.....		152
Allegato 1: Prove di solidificazione a base di calce e fly ash.....		153
Allegato 2: Prove di solidificazione a base di cementi.....		155
Conclusioni.....		158
Riferimenti bibliografici.....		160



Introduzione

Il problema ambientale legato ai siti minerari dismessi costituisce un'emergenza che trova molteplici esempi in tutto il mondo e di cui si documentano i gravi effetti negativi, sia sulle popolazioni che vivono in quei territori, sia come impatto sull'ambiente circostante, con danni alle risorse naturali ivi presenti.

La Sardegna è tra le regioni italiane in cui l'attività estrattiva ha avuto un ruolo fondamentale per lo sviluppo economico, con una produttività tra le più importanti dell'Europa occidentale.

L'eredità lasciata dall'attività mineraria costituisce un prezioso patrimonio storico e culturale da salvaguardare e soprattutto da valorizzare attraverso il recupero e la riconversione delle aree minerarie dismesse.

Tuttavia, è noto che l'attività mineraria risulta essere una delle attività industriali che incidono maggiormente sul territorio in termini di elevato impatto ambientale, modificando talvolta anche permanentemente, l'ecosistema, la morfologia del territorio, gli assetti idrologici e idrogeologici di vaste aree.

Inoltre, tra gli effetti negativi di lungo periodo, vi sono i problemi legati all'instabilità degli ambienti di coltivazione e dei depositi degli sterili (ad esempio discariche, bacini di decantazione).

L'impatto più rilevante è certamente rappresentato dalla dispersione di contaminanti altamente tossici, quali i metalli pesanti, presenti negli sterili di coltivazione e di trattamento mineralurgico. Questi costituiscono una fonte importante d'inquinamento ambientale, che può avere gravi ripercussioni sul suolo e sulle risorse idriche di vaste aree territoriali, così da costituire, in alcuni casi, un rischio per la salute umana.

Nel contesto delle tematiche sopra accennate, si inserisce il presente elaborato che, pur trattando un caso particolare, costituisce un modello rappresentativo delle specifiche problematiche legate alle aree minerarie dismesse.

Trattasi del sito minerario di Masua, collocato nel Sud-Ovest della Sardegna (Sulcis-Iglesiente), in un'area di elevato pregio naturalistico ed avente una notevole potenzialità turistica.

In passato, il sito è stato tra i più importanti in tutta Europa per la produzione di piombo e zinco. All'interno dell'area sono presenti due grandi bacini di decantazione degli sterili derivanti dai processi di flottazione dei minerali estratti nelle aree limitrofe. Il volume complessivo dei rifiuti ammonta a circa 2,5Mm³, con una superficie occupata di 12 ettari.

L'oggetto della ricerca è il trattamento di inertizzazione degli sterili mineralurgici del sito di Masua, mediante l'applicazione di tecniche di stabilizzazione - solidificazione (S/S), con l'utilizzo di leganti idraulici ed additivi di diversa natura, che, miscelati al rifiuto, consentano di ridurre al minimo la mobilità dei contaminanti in esso presenti.

Il materiale è caratterizzato da elevate concentrazioni di cadmio, piombo e zinco ed è classificato come un rifiuto speciale non pericoloso, per concentrazioni del piombo negli eluati al di sopra dei limiti di accettabilità in discarica per rifiuti inerti (D.M. 27/09/2010 (G.U.R.I., 2010 a)).

Tra i possibili riutilizzi del materiale inertizzato vi è quello del riempimento di vuoti di coltivazione mineraria, dai quali veniva estratto il minerale grezzo. Tali vuoti sono caratterizzati da rilevanti problemi di stabilità, con processi di subsidenza superficiale e cedimento delle camere di coltivazione.

Nello scenario delineato, le tecniche di stabilizzazione/solidificazione mediante leganti idraulici rappresentano una strategia operativa ideale per conseguire il duplice obiettivo di inertizzazione del rifiuto e riutilizzo del materiale trattato in operazioni di *backfill* minerario.

I leganti (cemento, calce e fly ash) conferiscono una struttura solida e le proprietà fisiche necessarie per le operazioni di riempimento. Inoltre, viene ridotta la mobilità dei contaminanti metallici attraverso diversi processi, quali la precipitazione, l'adsorbimento, l'incapsulamento fisico, che avvengono tra gli inquinanti ed i costituenti della matrice solida.

Un aspetto peculiare è che l'intervento di bonifica sia economicamente sostenibile.

A tal proposito si sottolinea che il legante idraulico, in linea di massima, costituisce circa il 75% del costo dell'intera opera di riempimento. Pertanto è indispensabile limitare la proporzione di tale componente nella costituzione delle miscele, senza tuttavia ridurre le prestazioni fisico-meccaniche, né tanto meno le efficienze di inertizzazione.

Ridotte percentuali di cemento Portland, tra il 3% ed il 5% in peso, come quelle sperimentate nel presente studio, consentono lo sviluppo di una forza coesiva sufficiente e conferiscono alla massa di riempimento capacità autoportanti.

Tuttavia, basse percentuali di legante, possono non essere sufficienti a garantire le adeguate efficienze d'inertizzazione del rifiuto. E' stato quindi sperimentato l'uso di modeste percentuali di alcuni additivi, che per le loro proprietà, consentono di ridurre la mobilità dei contaminanti e rispettare i limiti imposti dalla normativa di settore.

Nella fattispecie, sono state impiegate due tipologie di argille (bentonitica e montmorillonitica). E' noto che tali minerali possiedono elevate capacità adsorbenti nei

confronti dei metalli pesanti. Inoltre, in condizioni fortemente basiche, come quelle che si instaurano durante l'idratazione del cemento Portland, liberano i composti silicatici e l'allumina in esse presenti, contribuendo alla formazione di C-S-H e C-A-H. Questi ultimi sono i componenti principali che costituiscono la matrice solida, nonché i composti fondamentali che intervengono nei meccanismi di immobilizzazione dei metalli pesanti.

Sono stati utilizzati alcuni additivi chimici come il Bauxsol, il fosfato monobasico di potassio ed il cloruro ferrico esaidrato.

Il primo è un prodotto derivante dal trattamento dei residui di lavorazione della bauxite, avente elevate capacità adsorbenti nei confronti dei contaminanti metallici.

L'uso combinato di fosfato di potassio e cloruro ferrico, in ridotte quantità, consente di convertire il piombo, principale contaminante presente negli eluati, in forme altamente stabili e poco solubili, quali le piromorfite.

L'analisi è volta a studiare le interazioni tra il materiale trattato e i diversi componenti delle miscele sperimentate. Nel merito sono stati identificati taluni fattori fondamentali che caratterizzano il processo di stabilizzazione e di solidificazione, ed evidenziate alcune possibili soluzioni delle criticità che emergono con l'uso delle tecniche adottate.

Lo studio verte unicamente sull'indagine delle caratteristiche chimiche del rifiuto inertizzato, senza peraltro analizzare le proprietà fisiche e meccaniche dello stesso.

Sebbene queste ultime siano aspetti importanti per il possibile riutilizzo del materiale, esse risultano subordinate a quanto previsto dalle normative di settore, le quali, come primo requisito, prevedono la tutela e la protezione delle matrici ambientali dal possibile rilascio di contaminanti da parte del rifiuto trattato, allorquando viene depositato nel sito di stoccaggio.

Capitolo 1 Il processo di stabilizzazione/solidificazione

1.1 Introduzione

In molti Paesi il graduale abbandono dei siti minerari e l'assenza di sistemi di contenimento dei residui di estrazione hanno incrementato il rischio della diffusione dei contaminanti, anche verso aree non direttamente coinvolte dalle attività minerarie stesse.

La dimensione mondiale del problema è evidente; basta considerare un recente inventario statunitense di miniere abbandonate (US BLM, 2010) che contiene quasi 25.280 siti, di cui circa il 20% sono stati risanati, o per i quali sono in corso azioni correttive pianificate (o che ancora non necessitano ulteriori interventi).

In Europa non è ancora disponibile un inventario completo dei siti minerari dismessi, sebbene il rischio ambientale connesso alle miniere inattive o abbandonate sia riconosciuto dalla Comunità Europea fin dall'inizio del XXI secolo.

Nell'anno 2006 è stata emanata una Direttiva per migliorare la gestione dei rifiuti delle industrie estrattive e ridurre l'impatto negativo sulla salute umana e l'ambiente (CE, 2006).

La stessa norma dispone agli Stati membri di redare, entro il 1° maggio 2012, un inventario delle strutture di deposito dei rifiuti presenti nei loro territori.

Attualmente il registro è in fase di implementazione e i dati a disposizione su scala nazionale sono pochi. Per l'Irlanda invece, la Geological Survey of Ireland ha compilato un inventario dei siti minerari abbandonati. Tale lavoro ha portato all'individuazione di 27 siti significativi distribuiti in tutto lo Stato, da Donegal a Cork (Ni Mhairtin et al., 2010).

Sebbene i dettagli sulla portata del problema su scala mondiale non siano adeguatamente documentati, è ben noto il rilevante impatto negativo che i siti minerari dismessi producono sul suolo e sulle acque, sia superficiali che sotterranee.

Gli effetti sulla salute umana, connessi alla presenza nel territorio di siti minerari dismessi, sono stati recentemente registrati in diversi Paesi come il Portogallo (Coelho et al., 2007), Irlanda (Garavan et al., 2008), Corea (Lim et al., 2008). Tuttavia non risulta ancora adeguatamente documentata l'estensione e l'entità dei danni che le attività estrattive pregresse determinano sull'uomo.

Sono invece ampiamente comprovati gli effetti che i metalli pesanti producono sull'ambiente. Costituiscono un esempio il degrado del suolo presente nella Fascia Pirittica Iberica (Fernández-Caliani et al., 2009 e riferimenti), nei Monti Silvermine, Irlanda (Aslibekian e Moles, 2003), nel Derbyshire ed in Cornovaglia, Inghilterra (Li e Thornton, 1993), nelle Montagne Rocciose, Stati Uniti (Witte et al., 2004).

Il deterioramento della qualità delle acque superficiali e sotterranee che drenano i siti minerari rappresenta un problema riconosciuto a livello mondiale (Gandy e Younger, 2007; Gilchrist et al., 2009; Harrison et al., 2003; Liu et al., 2003; Loredó et al., 2008; Neal et al., 2005; Peplow e Edmonds, 2006; Salvarredy-Aranguren et al., 2008).

Anche in Italia, ed in particolare nella Regione Sardegna, è stato largamente studiato il rischio di contaminazione dell'acqua associato alle intense attività estrattive condotte in passato. Le acque sotterranee che drenano i vuoti di coltivazione mineraria, o che permeano attraverso i residui depositati in superficie, costituiscono la principale via di diffusione dei metalli pesanti. La contaminazione può talvolta estendersi per diversi chilometri a valle dei siti minerari, provocando il degrado della qualità delle risorse idriche (Cidu et al., 2012).

Diversamente dai contaminanti organici, come i pesticidi o i prodotti petroliferi, i metalli sono persistenti, non degradabili; inoltre possono avere effetti negativi sulla catena alimentare, quindi sulla salute umana, sulla crescita delle piante e, non ultimo, interferiscono sull'attività dei microorganismi presenti nel suolo (Castaldi P. et al., 2009).

Si tratta perlopiù di contaminanti bio-accumulabili che si concentrano nelle specie vegetali, negli organi e tessuti degli animali e dell'uomo, dando luogo ad effetti altamente tossici.

Ai fattori caratteristici che si riscontrano all'interno delle aree minerarie dismesse, quali l'elevato numero dei centri di pericolo, i grandi volumi di materiali abbancati, la vastità delle aree compromesse, si aggiunge l'elevata mobilità dei metalli pesanti presenti nei rifiuti derivati dalle attività estrattive e dai trattamenti mineralurgici.

Nel merito però, esistono numerose tecniche di risanamento dei suoli contaminati da metalli pesanti che includono trattamenti *in situ* o *ex situ* (soil-washing, soil flushing, separazione granulometrica, phytoremediation, ecc.) in grado di isolare, rimuovere o stabilizzare i metalli presenti nel suolo o nel rifiuto (Desogus P. et al., 2011; Mulligan et al., 2000).

Gli elevati costi delle operazioni tradizionali di bonifica (rimozione e conferimento in discarica) spingono allo sviluppo di tecniche di intervento alternative ed innovative, oltretutto maggiormente economiche, quali ad esempio le tecniche di stabilizzazione/solidificazione (S/S).

La tecnica di S/S è stata identificata dall'U.S. EPA come la migliore tecnologia disponibile per 57 tipologie di rifiuti (Shi e Spence, 2004). Il trattamento di S/S combina due processi strettamente correlati tra loro e che l'EPA (Cullinane e Jones, 1986) definisce come segue:

- **Stabilizzazione:** tecnica che riduce la pericolosità potenziale del rifiuto, convertendo i contaminanti nelle loro forme meno solubili, mobili o tossiche. Non determina cambiamenti delle proprietà fisiche del materiale trattato.
- **Solidificazione:** tecnica che incapsula il rifiuto in una struttura solida monolitica ad elevata integrità strutturale. Non prevede necessariamente un'interazione chimica tra il rifiuto e gli agenti solidificanti.

Stabilizzazione e Solidificazione sono spesso associati, poiché hanno il comune obiettivo di incrementare il contenimento di potenziali contaminanti nel rifiuto trattato. Il processo combinato è spesso chiamato, “fissazione”, “inertizzazione” o “incapsulamento”.

Mediante l'applicazione di trattamenti S/S, gli inquinanti presenti nel rifiuto vengono “legati” fisicamente e chimicamente, riducendone significativamente la mobilità e determinando così un minore impatto sull'ambiente. Inoltre, il materiale inertizzato può acquisire caratteristiche di resistenza tali da renderlo idoneo al riutilizzo in diversi ambiti applicativi ad esempio: materiale da costruzione, materiale per la realizzazione di pavimentazioni o sottofondi stradali, o come materiale da ripiena (mine backfill).

1.2 Applicazioni delle tecniche di S/S

Nella pratica, le tecniche di stabilizzazione/solidificazione risalgono agli anni '50, con applicazioni nell'ambito dei rifiuti nucleari e, a partire dagli anni '70, si adottarono anche per il trattamento di rifiuti pericolosi (Conner J.R., 1990). Nel corso degli anni '80 e '90, in USA, il processo di S/S è stato applicato in 139 casi per il trattamento di suoli contaminati, prevalentemente mediante tecniche *ex-situ*.

In Italia le prime ricerche sono state condotte negli anni '80, applicate allo smaltimento di fanghi pericolosi derivanti dalla produzione di gas di città e da effluenti di industrie galvaniche e smalterie, di rifiuti tossici e nocivi e di rifiuti industriali pericolosi, di polveri e fanghi residuali degli inceneritori di rifiuti solidi urbani (Bonomo L., 2005).

Le tecniche di S/S si possono raggruppare in due categorie, in relazione alla tipologia di leganti utilizzati nel trattamento:

- Processi a base di leganti inorganici: cemento, calce, argilla, pozzolana, silicato di sodio, fly ash ecc;
- Processi a base di leganti organici: torba, asfalto, bitume, resine termoplastiche o termoindurenti e polimeri organici (Collivignarelli C. et al., 2007).

Nel 90% ed oltre dei processi di S/S per il trattamento di suoli contaminati, si è fatto ricorso ai leganti inorganici. Questa tipologia di trattamenti è caratterizzata dall'essere

economica e di semplice applicazione. Inoltre i reagenti sono facili da reperire ed assicurano un trattamento durevole nel tempo e buona resistenza ad attacchi chimici e stress fisici.

I leganti organici sono stati utilizzati per il risanamento di suoli contaminati da materiale radioattivo o da particolari inquinanti organici altamente pericolosi.

Nei processi di inertizzazione si ricorre all'utilizzo di additivi, spesso di origine industriale, le cui proprietà migliorano i trattamenti di inertizzazione.

Diverse sono le tipologie di ammendanti impiegati: Coal o bio-fuel fly ash (Clark et al., 2001), gesso e rifiuti industriali ricchi in calce (Garrido et al., 2005), residui della lavorazione di ferro e alluminio (Lombi et al., 2002 a,b), fanghi rossi, residui dolomitici e carbonatici ecc.

La bibliografia di settore riporta numerosi esempi di applicazioni delle tecniche di S/S per il trattamento di diverse tipologie di rifiuti o suoli contaminati da metalli pesanti, in particolare di residui mineralurgici: elevate concentrazioni di Zn, Fe e Mn presenti nei rifiuti delle miniere di Noranda, (Quebec Canada), e Cyprus Thompson Creek, (Clayton, Idaho) sono stati trattati con fly ash assieme al cemento, ottenendo buoni risultati sia in termini chimici che fisico-meccanici (Misra et al., 1996). Sensibili riduzioni dei metalli pesanti (Pb, Zn, Cu e Cd) presenti nel rifiuto mineralurgico del bacino di Montevecchio-Levante (Sardegna) sono state ottenute effettuando un trattamento di stabilizzazione mediante fly ash e fanghi rossi, derivanti dalla lavorazione della bauxite (Ciccu et al., 2003).

1.3 Il Processo di S/S mediante cementi

1.3.1 Composizione e classificazione dei cementi

Nell'ambito delle tecniche di solidificazione/stabilizzazione, il cemento è senza dubbio la tipologia di legante maggiormente utilizzato, per la facile reperibilità e basso costo di questo materiale.

Il cemento è una miscela con diverse proporzioni di calce (CaO), silice (SiO₂), allumina (Al₂O₃) e ossidi di ferro (Fe₂O₃). Ad una temperatura di circa 1450°C avviene una parziale fusione di questi composti, formando un insieme di fasi cristalline e amorfe, denominato "clinker". Il cemento è realizzato dalla polverizzazione dei clinker e dei solfati di calcio (solitamente gesso- CaSO₄·H₂O).

I clinker sono costituiti da silicato tricalcico, o *alite*, (3CaO·SiO₂, abbreviato C₃S), silicato bicalcico, o *belite*, (2Ca·SiO₂, abbreviato C₂S), alluminato tricalcico (3CaO·Al₂O₃, abbreviato C₃A), tetracalcioalluminoferrite (4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃, abbreviato C₄AF).

Esistono diverse tipologie di cemento, divise in cinque grandi categorie, in relazione alla percentuale in peso di clinker e additivi. La composizione dei cementi Portland consiste in

prevalenza di silicato tricalcico (50-70%) e bicalcico (15-30%) e piccole quantità di altri composti.

Si distinguono cinque classi di cementi in relazione alla loro composizione:

- Tipo I: cemento Portland per usi generali. Generalmente adottato nelle tecniche di S/S;
- Tipo II: resistente a moderati attacchi da parte di solfati;
- Tipo III: cemento a rapida presa ed utilizzabile in climi freddi;
- Tipo IV: cemento che riduce calore generato durante la fase idratazione;
- Tipo V: elevata resistenza ai solfati.

Tabella 1.1: Tipologia e composizione dei cementi (Spence e Caijun, 2005)

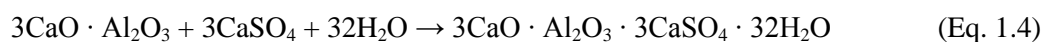
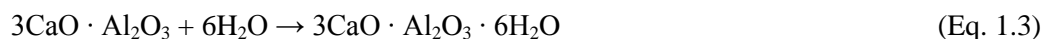
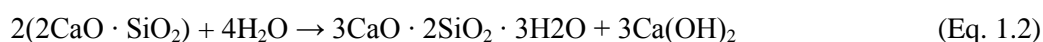
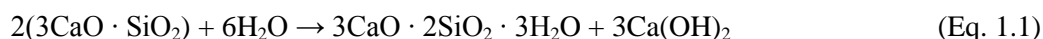
Tipologia di cemento Portland	Composizione chimica (%)							Composizione mineralogica (%)				Finezza Blaine (m ² /kg)
	SiO ₂	AlO ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O _{eq}	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	
I	20.5	5.4	2.6	63.9	2.1	3.0	0.61	54	19	10	8	369
II	21.2	4.6	3.5	63.8	2.1	2.7	0.51	55	19	6	11	377
III	20.6	4.9	2.8	63.4	2.2	3.5	0.56	55	17	9	8	548
IV	22.2	4.6	5.0	62.5	1.9	2.2	0.36	42	32	4	15	340
V	2.9	3.9	4.2	63.8	2.2	2.3	0.48	54	22	4	13	373

1.3.2 L'idratazione del cemento Portland

Affinché si sviluppino i processi di idratazione dei grani di cemento ed alla costituzione della fase solida, è necessaria l'acqua, che deve essere dosata mediante un rapporto acqua/cemento che, negli usi più comuni, è compreso tra 0,4 e 1. Utilizzando un eccesso d'acqua si migliora la fluidità della "pasta" cementizia e la sua lavorabilità, a discapito della porosità e permeabilità del prodotto consolidato.

L'aggiunta d'acqua determina l'idratazione degli ossidi con la formazione di importanti composti tra i quali i Calcio silicati idrati (C-S-H) e Portlandite (Ca(OH)₂) (Eq. 1.1 e 1.2), l'alluminato idrato di calcio (C-A-H) (Eq. 1.3) e l'ettringite (Eq. 1.4).

La Portlandite determina un ambiente di reazione fortemente basico, con un pH generalmente compreso tra 12 e 13.



L'idratazione del C_3S è stata spiegata con due differenti modelli: il modello del gel e il modello del cristallino. Secondo il primo, sulla superficie dei grani di C_3S si forma una membrana di C-S-H che consente il flusso d'acqua verso l'interno ed esterno del grano e contemporaneamente si ha la migrazione di ioni Ca^{2+} e ioni SiO_4^{4-} per effetto della differenza di pressione osmotica tra le due parti della membrana. La Portlandite si accumula nella parte più esterna della membrana e precipita, mentre gli ioni SiO_4^{4-} si mantengono più vicini al grano. Si produce una differente pressione osmotica all'interno della membrana che porta alla rottura periodica della stessa con fuoriuscita di una soluzione concentrata di silicati.

Il modello del cristallino prevede invece che i grani di C_3S si dissocino in ioni calcio e silicato. Questi ultimi si concentrano attorno ai grani di silicato tricalcico costituendo un layer ricco in silicati. L'idrossido di calcio riempie i vuoti tra i grani e contemporaneamente le particelle di C-S-H precipitano nell'acqua all'interno del layer, dove gradualmente si formano delle strutture filiformi (Chen et al., 2007; Yousuf et al., 1995).

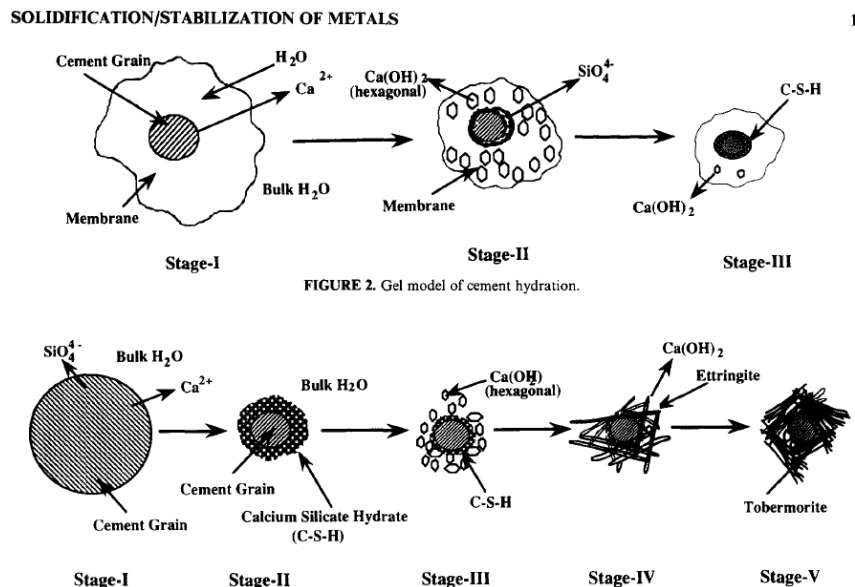


Figura 1.1: Modelli di idratazione dei grani di cemento (Yousuf et al., 1995).

L'idratazione ed il successivo consolidamento della pasta cementizia proseguono attraverso diverse reazioni esotermiche competitive, costituendo dei minerali intermedi tra il gel di C-S-H e la fase cristallina. Il cemento Portland raggiunge i due terzi del processo di idratazione ed il massimo della resistenza a compressione in circa 28 giorni, tuttavia il processo di solidificazione può proseguire per anni.

La formazione delle diverse fasi del cemento e la velocità del processo di idratazione sono strettamente dipendenti da numerosi fattori:

- la finezza di macinazione del cemento influisce sulla velocità di indurimento della pasta. Più è elevata la superficie specifica e più è rapida la formazione delle diverse fasi di idratazione, sviluppando una maggiore resistenza iniziale della struttura solida. Anche la

granulometria che caratterizza il rifiuto è un fattore da tenere in considerazione: particelle di dimensioni inferiori ai 74 μm possono ritardare il processo di maturazione e modificare la resistenza finale della struttura solida;

- la forma e la dimensione delle particelle influenzano la diffusione dei composti solubili dall'interno verso lo spazio tra i grani di cemento (Glasser, 1997);

- la temperatura può modificare il grado di idratazione del cemento, la velocità delle reazioni e la costituzione delle diverse fasi. Per temperature al di sopra di 60-70 °C si possono verificare riduzioni della durabilità del cemento (Chen Q.Y. et al., 2008);

- gli alluminati reagiscono molto rapidamente con l'acqua formando prodotti indesiderati. L'utilizzo di solfati di calcio come il gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) o prodotti simili, vengono utilizzati per controllare il processo di idratazione;

- Il cloruro di calcio è un tipico catalizzatore di presa: esso può ridurre il tempo di maturazione e raddoppiare la resistenza iniziale a compressione della malta (Chen et al., 2008 e riferimenti);

- i composti organici possono mostrare affinità alle particelle di cemento o ai composti che si formano durante il processo di idratazione. Se adsorbiti alterano le proprietà superficiali del cemento ed interferiscono nell'incapsulamento dei contaminanti nella matrice solida, ne riducono la resistenza a compressione e la durabilità del cemento a breve e lungo termine.

1.3.3 Fenomeni di degrado del conglomerato cementizio

Un cemento consolidato è un sistema multifase eterogeneo, costituito prevalentemente da 50%-60% di C-S-H, 20-25% di $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 15%-20% di ettringite (trisolfoalluminato idrato di calcio) e monosolfoalluminato idrato di calcio (Spence e Caijun, 2005).

Un aspetto che è necessario tenere in considerazione nei trattamenti di S/S mediante cementi, è la possibilità che nel tempo si manifestino dei processi di degrado del conglomerato cementizio. Le cause di degrado dovute all'ambiente si possono suddividere in tre categorie: chimiche, fisiche e meccaniche.

E' dunque importante analizzare la durabilità del prodotto consolidato, intesa come la capacità di un materiale a resistere agli agenti atmosferici, agli attacchi chimici ed a tutti i processi deteriorativi che contribuiscono a ridurre le prestazioni iniziali. Le stesse sostanze chimiche presenti nel rifiuto trattato possono dar luogo a fenomeni di deterioramento della matrice solida, incrementando così la possibilità di rilascio dei contaminanti nell'ambiente.

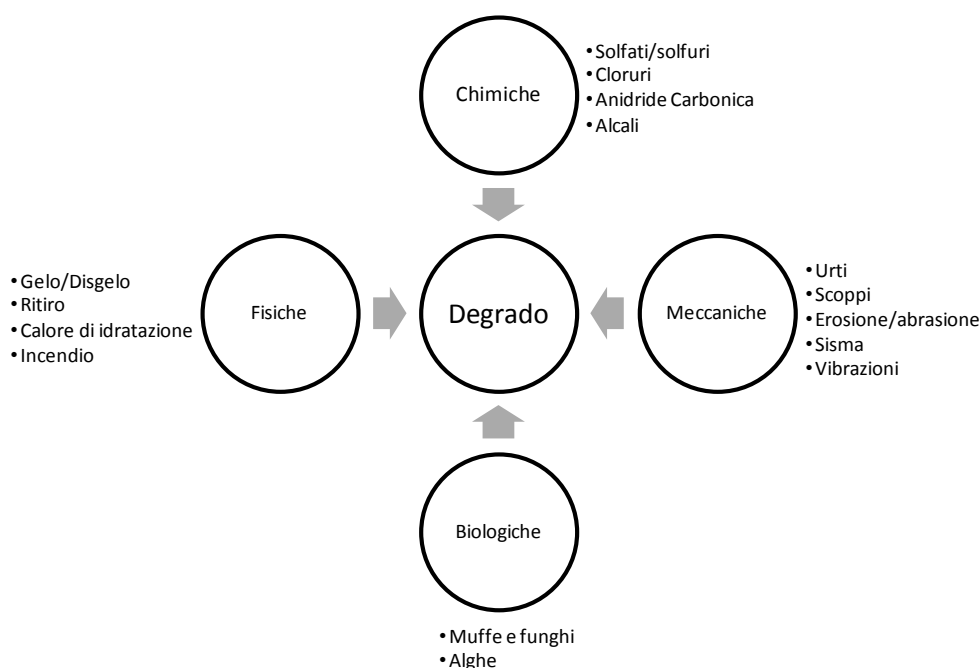


Figura 1.2: cause più comuni di degrado del conglomerato cementizio.

I solfati (SO_4^{2-}), presenti nel rifiuto o nell'acqua che va a contatto con il conglomerato, possono provocare il rigonfiamento della struttura solida, dando luogo a fessurazioni e distacchi di materiale. I solfati, reagendo con la calce presente nel conglomerato cementizio, formano gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). L'incremento di volume è ancora più marcato se l'alluminato idrato di calcio ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) viene trasformato in ettringite ($\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$).

A temperature comprese tra $0-5^\circ\text{C}$ ed in ambienti con umidità $>95\%$, e ricchi di anidride carbonica, si può formare “thaumasite” ($\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$). Questa provoca la completa disgregazione del conglomerato che diventa incoerente. Il grado di attacco può essere definito in relazione alle seguenti concentrazioni:

Tabella 1.2: Grado di attacco del conglomerato cementizio in relazione al contenuto di solfati nel terreno e nell'acqua (Siviero et al, 1995).

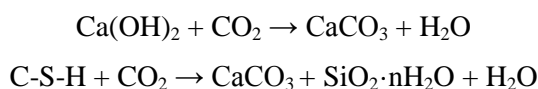
Grado di attacco	Solfati nel terreno (%)	Solfati nell'acqua (ppm)
Debole	0.00-0.10	0-150
Moderato	0.10-0.20	150-1500
Severo	0.20-2.00	1500-10000
Severissimo	>2.00	>10000

I solfuri (S^{2-}), oltre che presenti nel rifiuto trattato, possono trovarsi nei terreni (es. pirite FeS_2), nelle acque di falda, di palude o di fogna. I solfuri danno luogo alla formazione di acidi ai quali si deve l'azione aggressiva nei confronti del conglomerato.

I cloruri, come il cloruro di Sodio ($NaCl$) o di Calcio ($CaCl_2$), sono composti aggressivi nei confronti del cemento. Il cloruro di sodio è in grado di innescare la cosiddetta "reazione alcali-aggregato", per la presenza di alcali (sodio e potassio) nel cemento e di silice amorfa o scarsamente cristallina in alcuni aggregati. La reazione sopra citata provoca un rigonfiamento degli aggregati e conseguenti fessurazioni del solido.

Mentre il cloruro di Sodio agisce sugli aggregati producendo silicato sodico idrato, il cloruro di calcio, invece, penetra dall'ambiente all'interno del conglomerato e reagisce con la calce, già presente nel cemento, con la formazione di ossicloruro di calcio idrato ($3CaO \cdot CaO_2 \cdot 15H_2O$). L'azione del $CaCl_2$ è tanto più aggressiva quanto più bassa è la temperatura e quanto minore è la porosità della pasta cementizia.

L'anidride carbonica (CO_2) presente nell'aria e nel terreno può reagire col cemento Portland dando luogo a processi di carbonatazione, con formazione di carbonato di Calcio e gel di silice:



La carbonatazione può provocare cambiamenti chimico-fisici, riducendo la permeabilità e diffusibilità del conglomerato cementizio, a causa dell'ostruzione dei pori per accumulo di carbonato di Calcio. La riduzione del pH del sistema, a causa della presenza dell'anidride carbonica, può provocare l'incremento della solubilità dei contaminanti metallici (Bonomo L., 2005).

1.3.4 Meccanismi di immobilizzazione dei contaminanti metallici

Il successo dei trattamenti di S/S mediante cemento applicati a rifiuti contaminanti da metalli è dovuto ai seguenti aspetti:

- Controllo di eccesso di acidità mediante neutralizzazione;
- Distruzione di complessi metallici;
- Controllo dello stato di ossidazione;
- Conversione in specie meno solubili;
- Formazione di una struttura monolitica.

La stabilizzazione del rifiuto nei trattamenti di S/S a base di cementi è il risultato di trasformazioni chimiche dei contaminanti e dalle caratteristiche dell'ambiente in cui essi si trovano. I meccanismi che intervengono in questo processo sono molteplici:

- Precipitazione sotto forma di idrossidi, solfuri o per processi di sostituzione (Kulik e Karsten, 2001). Un esempio è l'immobilizzazione degli ioni Cromato per sostituzione dei solfati nell'ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CrO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$). Un processo simile si verifica nei confronti di altri contaminanti come boro, molibdeno e selenio (Zhang e Reardon, 2003).
- Adsorbimento dei contaminanti sulle superfici della struttura monolitica. Utilizzando quantitativi elevati di cemento, la superficie specifica dei rifiuti trattati può raggiungere valori elevati, es. 200-300 m²/g (Batchelor, 2006). Inoltre, la struttura micro-porosa del gel dà luogo ad una elevata superficie specifica che controlla i processi di adsorbimento ed interazione con i contaminanti (Xu and Viehland, 1996).
- Ossido-riduzione dei metalli e trasformazione in forme meno tossiche. Un classico esempio è dato dal cromo che è più solubile e tossico nella forma ossidata (CrO_4^{2-}) piuttosto che in forma ridotta (Cr^{3+}). Tuttavia il cromo trivalente precipita e può essere assorbito più facilmente rispetto alla forma esavalente, sotto diverse condizioni di potenziale redox.
- Degradazione di alcuni composti organici, come composti organici clorurati e pesticidi, attraverso idrolisi catalizzata da basi (Schwarzenbach et al., 2003).

Uno dei parametri più importanti che determina la distribuzione dei contaminanti inorganici e ne regola la dissoluzione e la mobilità è senza dubbio il pH. Tutti i processi sopra citati sono strettamente influenzati da tale parametro.

Il cemento Portland costituisce un sistema ad alta alcalinità ed in certi casi può essere un requisito sufficiente al trattamento di molti rifiuti pericolosi. Tuttavia, il pH finale del sistema può provocare l'incremento della solubilità di alcuni metalli pesanti.

Ogni specie metallica possiede il proprio intervallo di minima solubilità, come mostrato in Figura 1.3. Si osserva che gli idrossidi di piombo, zinco e cromo hanno la solubilità minima nel range di pH compreso tra 5,5 e 7,5 e sono di gran lunga più solubili rispetto ai corrispettivi solfuri (U.S. EPA, 1980).

Il processo di solidificazione determina in primo luogo un cambiamento delle caratteristiche fisiche del rifiuto trattato. Generalmente quest'ultimo è costituito da solidi con un rapporto area/volume inferiore che diminuisce il grado di rilascio dei contaminanti. Inoltre, la struttura monolitica è costituita da una bassa permeabilità che limita i flussi avvevati attraverso il materiale (Batchelor B., 2006).

L'incapsulamento fisico dei contaminati metallici si verifica quando questi vengono racchiusi all'interno della matrice di C-S-H. Un esempio sono il nichel e il cadmio che vengono intrappolati sottoforma di idrossidi. (Ortego et al., 1989; Frey et al., 1990).

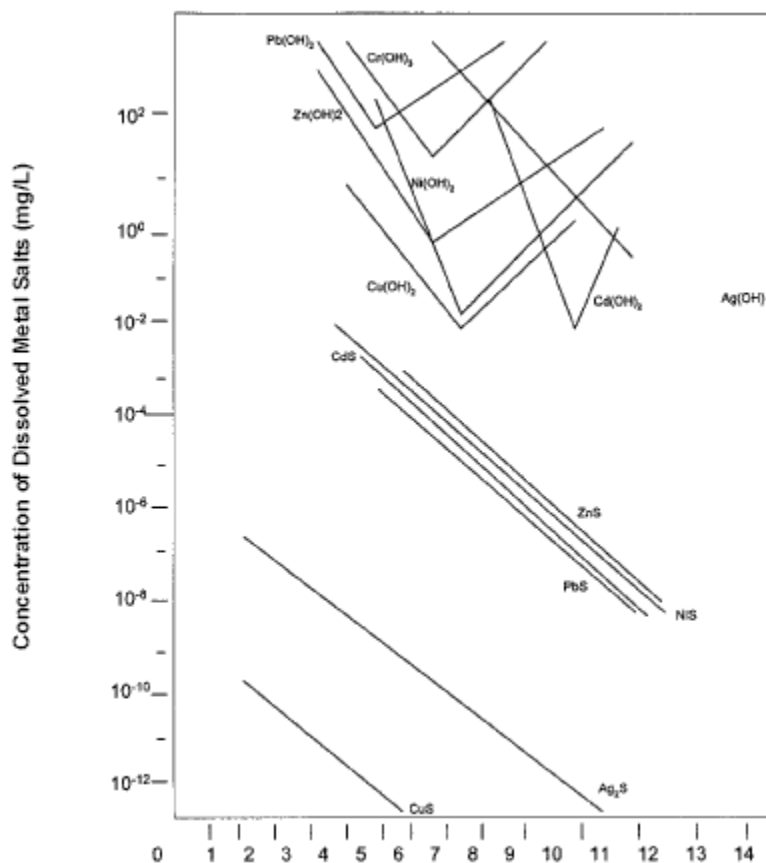
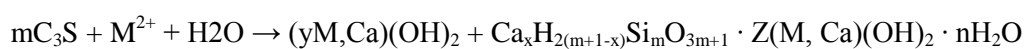


Figura 1.3 Solubilità di idrossidi e solfuri al variare del pH (US EPA, 1980).

L'immobilizzazione dei metalli da parte dei C-S-H è stata descritta dal modello Richardson-Groves (Richardson and Groves, 1993; Richardson et al., 2002): quando il pH della miscela arriva a valori pari a 12,5 durante il processo di idratazione dei C₃S, in presenza di metalli pesanti la Portlandite precipita. Se il contenuto di metalli pesanti è sufficiente, può verificarsi la precipitazione e co-precipitazione dei metalli e del calcio, formando una struttura amorfa di idrossidi. I metalli, sottoforma di idrossidi, possono sostituire la Portlandite nel gel di C-S-H (Chen, 2004).

Un modello che descrive l'incapsulamento dei metalli è il seguente:



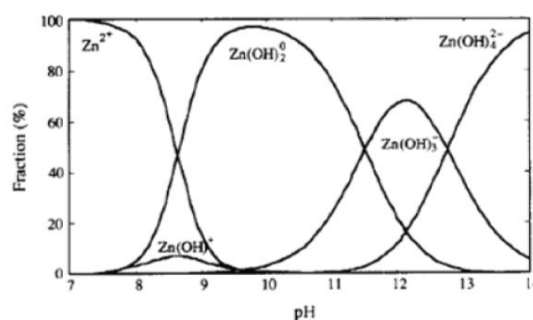
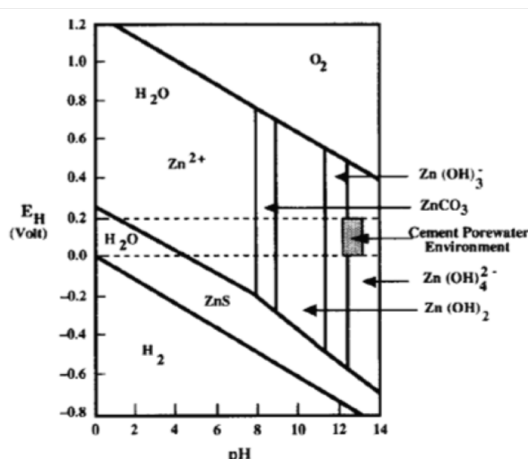
con $m = 3,4,5, \dots$;

$n > 0$;

$z > 1$.

Il modello del gel precedentemente illustrato è stato utilizzato per spiegare l'influenza dei metalli pesanti sulle cinetiche di idratazione. In generale, i contaminanti metallici sono considerati dei forti inibitori del processo di idratazione del cemento.

Il processo del rallentamento della fase di idratazione può invece essere spiegato attraverso un *modello di dispersione della carica superficiale*. Durante la fase di idratazione si sviluppa un ambiente fortemente alcalino in cui le superfici dei C-S-H sono cariche negativamente ed attraggono i cationi di Ca^{2+} presenti in soluzione. Questi, avendo carica positiva, circondano le superfici negative di C-S-H e vengono adsorbiti preferenzialmente, a causa dell'elevata densità di carica. Questo sistema costituisce un "doppio strato elettrico" altamente stabile. La presenza nel sistema di altri ioni può tuttavia modificare questa condizione di equilibrio. Si consideri, ad esempio, che sia presente Zn in soluzione: in queste condizioni di forte basicità, tale elemento è presente prevalentemente sotto forma di idrossido.



a)

b)

Figura 1.4: a) Stabilità di alcuni composti di zinco a differenti condizioni di pH-Eh; b) Concentrazioni relative delle specie di zinco in funzione del pH (Yousuf et al., 1995).

Tra valori di pH 12 e 13, gli anioni Zn(OH)_3^- e Zn(OH)_4^{2-} sono le specie dominanti presenti nel sistema (rispettivamente 60% e 40%, Figura 1.4b) e costituiscono uno strato diffuso detto "Tri-layer of Diffuse Ions" (The Diffuse Ion Swarm). Gli ioni di zinco difficilmente possono avere una interazione specifica con la superficie del C-S-H ma danno luogo alla formazione di idrossidi di Ca e Zn che passano le superfici dei C-S-H, rallentando il processo di idratazione.

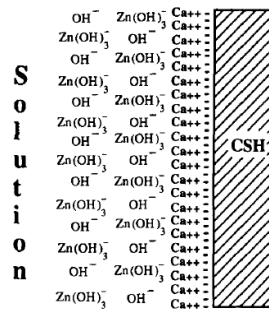
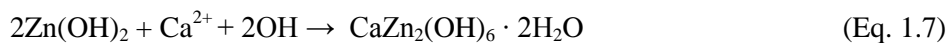


Figura 1.5: Modello di dispersione della carica superficiale nel sistema CSH-calcio-zinco (Yousuf et al., 1995).

La dispersione uniforme di anioni di zinco sulla superficie di C-S-H può portare alle seguenti reazioni, fortemente legate alla carica superficiale, quest'ultima dipendente dal pH del sistema:



In presenza di una concentrazione sufficiente di ioni Ca^{2+} in soluzione gli idrossidi di Zn vengono trasformati in $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6$ che ricopre completamente i grani di cemento, interrompendo il processo di idratazione (Yousuf M. et al., 1995).

Studi recenti (Chen Q.Y. et al., 2007, 2008, 2009) confermano quanto sopra riportato attraverso analisi diffrattometriche (XRD), analisi termiche (DTA/TG) e risonanza magnetica nucleare (MAS/NMR), effettuate su pasta di silicato tricalcico miscelata con nitrati di Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} . A differenza degli idrossidi doppi di calcio e zinco che hanno un effetto ritardante sul processo di idratazione del C_3S , gli idrossidi doppi di calcio e cromo ($\text{Ca}_2\text{Cr}(\text{OH})_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), rame ($\text{Ca}_2(\text{OH})_4 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e piombo ($\text{CaPb}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), accelerano il processo di maturazione del cemento. Gli idrossidi di rame e cromo non precipitano sulla superficie del C_3S e, anche se questo dovesse avvenire, non costituiscono una membrana stabile che ricopre i grani. Si verifica dunque un incremento della velocità di idratazione, sia a causa della formazione di idrossidi doppi ($\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot x\text{M}(\text{OH})_z \cdot y\text{H}_2\text{O}$), che legano ioni calcio e facilitano la decomposizione dei C_3S , sia per l'azione aggressiva sui C_3S degli ioni H^+ derivanti dall'idrolisi degli ioni dei metalli pesanti (Chen et al., 2008).

1.3.5 Meccanismi di rilascio dei contaminanti nei sistemi di S/S

Un aspetto importante che è necessario approfondire è la reale efficacia di un trattamento di S/S in relazione allo specifico riutilizzo del rifiuto trattato e all'ambiente in cui viene collocato. Questa valutazione deve considerare numerosi aspetti che vanno dai meccanismi di rilascio dei contaminanti, al trasporto nell'ambiente ed il contatto con i potenziali bersagli.

Un approccio al problema prevede la determinazione della quantità totale di contaminante che può essere liberato da un rifiuto trattato. In alcuni casi questo aspetto viene studiato considerando condizioni conservative (es. soluzioni liscivianti acide).

Altri metodi cercano di simulare condizioni ambientali più realistiche, utilizzando metodiche con rapporti liquido/solido sufficientemente alte, ridotta granulometria del rifiuto e tempi di lisciviazione adeguatamente lunghi per misurare la quantità di contaminanti che può essere ceduta all'ambiente esterno (Batchelor, 2006).

Il rilascio nell'acqua dei contaminanti solubili presenti nel rifiuto sottoposto a processo di solidificazione, è il risultato di fenomeni complessi che talvolta si sviluppano simultaneamente (Chen, 2008). Un esempio è la dissoluzione dei contaminanti nell'acqua presente nei pori del conglomerato ed il trasporto all'esterno. Il trasferimento di massa dei contaminanti può essere descritto attraverso meccanismi di diffusione, in genere basati sulla legge di Fick. (Chen et al., 2008).

E' importante comprendere i meccanismi che intervengono nel rilascio dei contaminanti in quanto questi possono fornire indicazioni sull'efficienza a lungo termine dei sistemi di S/S mediante cementi; efficienza strettamente legata allo specifico livello di esposizione ambientale a cui è soggetto il rifiuto trattato. A tal riguardo, la bibliografia riporta alcuni studi di accelerazione del processo di estrazione dei contaminanti, attraverso diverse metodiche: aumento delle temperature in fase di lisciviazione, incremento della superficie specifica esposta attraverso la frantumazione della matrice solida, acidificazione e rinnovo della soluzione liscivante (Van Herck e Vandecasteele, 2001; Chen, 2007 b).

Esiste un'ampia varietà di modelli che descrivono la cessione di singoli contaminanti, con le seguenti assunzioni:

- 1) nessuna reazione tra contaminanti e ambiente esterno;
- 2) distribuzione omogenea degli inquinanti;
- 3) soluzione liscivante infinita: la concentrazione del contaminante è pari a zero sulla superficie del solido;
- 4) solido infinito: la concentrazione del contaminante rimane invariata nella parte più interna della matrice.

Un esempio è il modello seguente, che fornisce la concentrazione del contaminante in funzione del tempo e di una geometria del provino stabilita (forma cilindrica):

$$\frac{M_t}{M_0} = \left[\frac{4D_e t}{\pi L^2} \right]^{0,5}$$

dove M_t è la massa di contaminante liberata; M_0 è la massa iniziale di contaminante presente nel rifiuto; D_e è la diffusività effettiva ed L è la massima distanza dalla parte più interna del provino alla soluzione lisciviante.

Questo modello si adatta bene a numerosi esperimenti di cessione ed è applicabile a tutti i processi di rilascio dei contaminanti attraverso fenomeni di diffusione interna, anche quando controllati da interazioni tra componenti multiple (Batchelor, 2006).

Un interessante modello che spiega il meccanismo di migrazione dei contaminanti è basato sui risultati sperimentali di prove di lisciviazione radiale (Radial Leach Test) condotte su fanghi contaminati artificialmente mediante nitrati di piombo, rame e zinco, e sottoposti a trattamento di solidificazione con utilizzo di cemento Portland, calce e fly ash come leganti (Qiao et al., 2006). I campioni monolitici sono stati attaccati mediante una soluzione lisciviante acida (pH 2,88).

E' stata analizzata la variazione del contenuto dei contaminanti a partire dalla zona più interna del monolito cilindrico, spostandosi nelle zone più esterne fino alla parte corticale del provino. I contaminanti che migrano verso l'esterno si accumulano in una zona molto vicina alla superficie esterna, il cui spessore dipende dalla tipologia di metallo e dall'alcalinità del sistema, in particolare dalla presenza di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ come agente di neutralizzazione. La concentrazione dei contaminanti in questo strato può essere molto maggiore di quella presente nella parte più interna del rifiuto non sottoposto a lisciviazione.

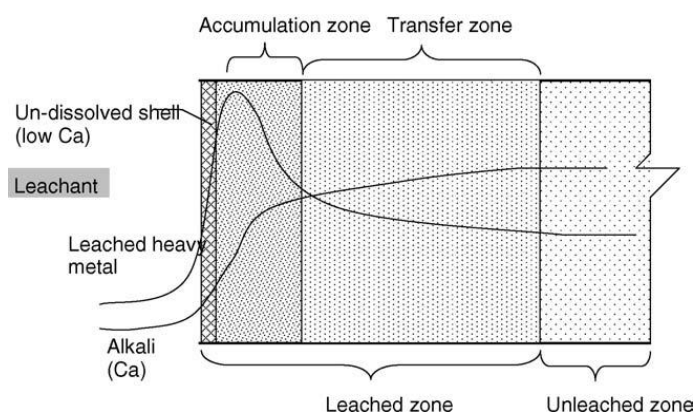


Figura 1.6: Schema del meccanismo di trasferimento dei contaminanti dal rifiuto sottoposto a trattamento di S/S (Qiao et al., 2006.)

A seguito del trattamento di S/S si può verificare la degradazione del contaminante: es. dechlorazione di composti organici clorurati, idrolisi catalizzata, decadimento radioattivo. In questi casi la trasformazione del contaminante entra in competizione con la cessione per diffusione. A tal proposito sono stati sviluppati alcuni modelli che tengono conto di questa tipologia di sistemi e che combinano i processi di degradazione ed il rilascio degli inquinanti (Batchelor, 2006).

Un esempio di applicazione dei modelli di cessione dei contaminanti nell'ambiente da parte di rifiuti trattati mediante S/S è mostrato in Figura 1.7. Il rifiuto, collocato sul terreno, viene percorso da un flusso d'acqua che porta in soluzione i contaminanti, dando luogo ad un percolato con portata Q_1 e concentrazione degli inquinanti C_1 .

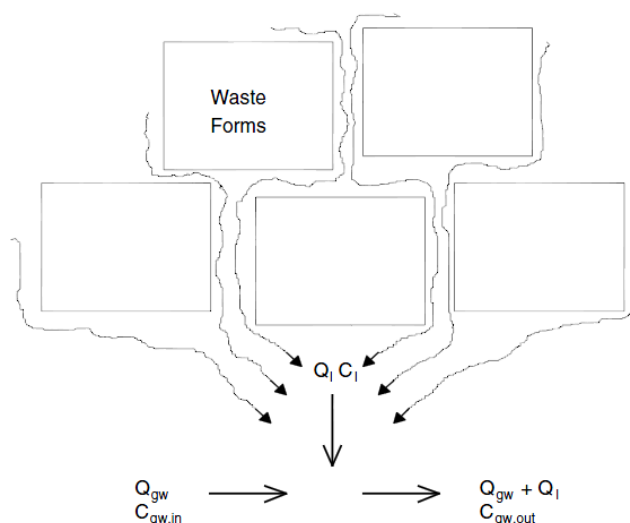


Figura 1.7: Scenario schematico di contaminazione di acque sotterranee (gw) per il trasporto in soluzione dei contaminanti presenti in un percolato che drena un rifiuto trattato mediante S/S (Batchelor, 2006).

Le acque sotterranee che intercettano il percolato vengono a loro volta contaminate. La concentrazione C_1 viene controllata dall'intensità della portata Q_1 : se questa è molto bassa il contenuto degli inquinanti può essere misurato attraverso un test di cessione in condizioni di equilibrio. Se invece la portata è elevata la cessione viene controllata dalle cinetiche che caratterizzano le reazioni di rilascio, analizzate attraverso modelli simili a quelli accennati in precedenza.

1.4 Il Processo di S/S mediante calce e fly ash

1.4.1 Caratteristiche dei materiali ed esempi di applicazioni

La calce e le fly ash sono materiali frequentemente utilizzati nei trattamenti di S/S in quanto costituiscono un'alternativa economica all'utilizzo del cemento Portland.

La calce è un materiale da costruzione conosciuto da tempi antichi ed utilizzato dagli Egizi, i Greci e i Romani. Questi ultimi la miscelavano a materiali pozzolanici (tufi vulcanici, cocciopesto, sabbie pozzolaniche, cocci di mattone cotto ecc.), che conferivano al conglomerato caratteristiche di resistenza meccanica superiori a quelle ottenibili con la sola calce, compresa la proprietà di resistere all'aggressione chimica dell'acqua dolce e marina.

Con il termine "calce" si indica la classe di materiali che comprende tutte le forme fisiche e chimiche sotto le quali possono presentarsi gli ossidi e gli idrossidi di calcio e/o magnesio (CaO e MgO ; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$).

L'aggiunta controllata di acqua alla calce calcica (CaO , o *calce viva*) o magnesiaca ($\text{CaO} + \text{MgO}$) dà luogo a tre tipologie di prodotti:

- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (*calce spenta*)
- $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{MgO}$
- $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2$

Generalmente, nelle applicazioni di S/S, vengono utilizzate le prime due tipologie di calce.

Le fly ash (ceneri volanti) sono particelle fini, di dimensione compresa tra 1 e 150 μm , trasportate dai gas che derivano dal processo di combustione del carbone. La massa volumica reale delle ceneri varia tra 2100 e 2400 kg/m^3 ; quella apparente è compresa tra 600 e 800 kg/m^3 . La superficie specifica è generalmente compresa tra 4000 - 7000 cm^2/g .

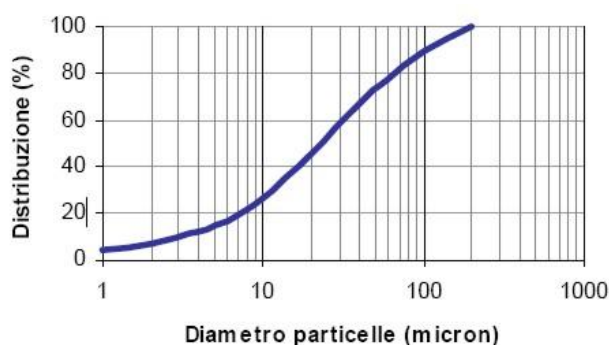


Figura 1.8: Distribuzione granulometrica tipica delle ceneri di carbone.

Le ceneri vengono raccolte dai sistemi di depolverizzazione degli effluenti gassosi (precipitatori elettrostatici, filtri a manica) e sono il prodotto della trasformazione subita dalle impurità minerali presenti nel carbone (principalmente quarzo, feldspati, argille, pirite, calcite, carbonati, solfati).

Le frazioni non combustibili del carbone, riscaldate ad oltre 1400°C nella camera di combustione, fondono formando piccole goccioline trascinate dai fumi, che in uscita dalla caldaia subiscono un brusco raffreddamento e solidificano sotto forma di particelle vetrose di forma sferoidale.

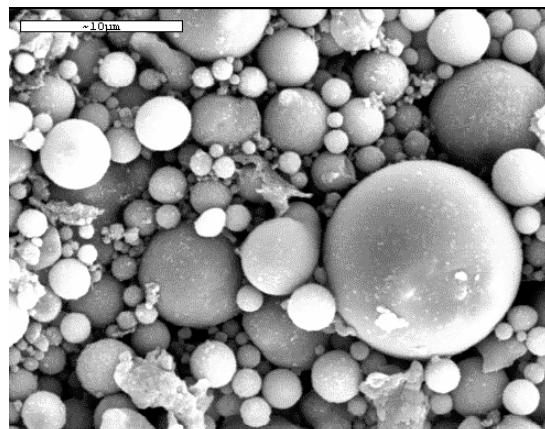


Figura 1.9: Ceneri volanti al microscopio elettronico (3000x).

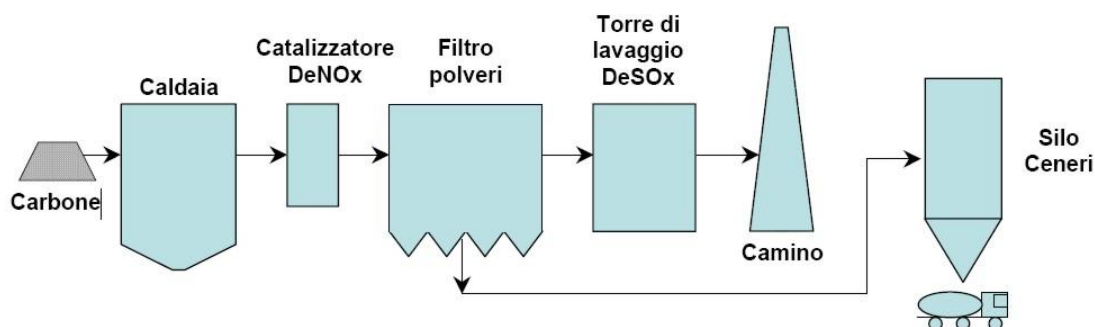


Figura 1.10: Schema di una linea fumi di una centrale elettrica a polverino di carbone

Le ceneri volanti sono costituite prevalentemente da SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 e da altri componenti minori (CaO , MgO , SO_3 , Na_2O , K_2O) (Tabella 1.3).

La loro composizione è assimilabile a quella di una pozzolana naturale di origine vulcanica. Esiste questa similarità anche per quanto concerne la microstruttura, essendo costituite per più del 70% da particelle di natura vetrosa amorfa, prodotte dal brusco raffreddamento del materiale che ne ha impedito la riorganizzazione nel reticolo cristallino.

Di tutte le sostanze sopra citate, solo una minima parte è solubile e si trova in genere sotto forma di nuclei alcalini, contenenti calce libera, ricoperti da solfati. Le componenti tossiche che possono essere presenti nelle fly ash dipendono dalla composizione specifica del carbone ed includono: arsenico, berillio, boro, cadmio, cromo, cromo VI, cobalto, piombo, manganese, mercurio, molibdeno, selenio, stronzio, tallio, vanadio, diossine ed idrocarburi policiclici aromatici (RTI, 2007).

La ASTM C618 definisce due classi di fly ash: classe F e C. La differenza principale tra queste classi è la quantità di calcio, silice, allumina e ferro presente nelle ceneri. Le proprietà chimiche delle ceneri volanti sono in gran parte influenzate dalla tipologia di carbone bruciato (cioè, antracite, carbone bituminoso e lignite).

Tabella 1.3: Intervalli di composizione chimica delle ceneri di carbone. Contenuti espressi in %.

Elemento componente	Ceneri da carbone	Pozzolana naturale
Si	16 ÷ 22	21 ÷ 31
Al	12 ÷ 18	8,0 ÷ 16
Fe	1,5 ÷ 8,7	3,0 ÷ 8,0
Ca	0,7 ÷ 6,5	2,0 ÷ 7,0
Mg	0,1 ÷ 1,1	0,5 ÷ 2,0
K	0,4 ÷ 0,9	1,0 ÷ 7,0
Na	0,1 ÷ 0,4	0,6 ÷ 3,2
C	4,0 ÷ 8,0	-

La combustione di antracite e carbone bituminoso produce tipicamente ceneri volanti di Classe F. Queste ceneri volanti sono un materiale pozzolanico e contiene meno del 20% di calce (CaO). Le ceneri di Classe C derivano invece dalla combustione di lignite o carbone sub-bituminoso. Oltre ad essere un materiale pozzolanico, questa tipologia di ceneri possiede proprietà auto-indurenti in presenza d'acqua, senza la necessità di un attivante di presa. La percentuale di CaO in questo caso è superiore al 20%.

In passato le fly ash non venivano captate dai sistemi di depolverizzazione dei fumi di combustione del carbone, creando gravi danni ambientali e sanitari che hanno spinto alla emanazione di leggi che ne regolassero le emissioni in atmosfera.

Le ceneri, una volta recuperate venivano smaltite in discarica. Tuttavia, i costi elevati di conferimento nei siti di raccolta hanno portato allo studio di alcune modalità di riciclaggio delle fly ash.

A partire dal 2005, nelle centrali elettriche a carbone degli Stati Uniti centrali, a fronte di una produzione di ceneri volanti pari a 67,7 milioni di tonnellate, sono state riutilizzate circa 25,7 milioni di tonnellate, pari a circa il 39.7% del totale (ACAA, 2011).

CCP Categories	Fly Ash**
2010 Total CCPs Produced by Category	67,700,000
2010 Total CCPs Used by Category	25,723,217
1. Concrete/Concrete Products /Grout	11,016,097
2. Blended Cement/ Raw Feed for Clinker	2,045,797
3. Flowable Fill	135,321
4. Structural Fills/Embankments	4,675,992
5. Road Base/Sub-base	242,952
6. Soil Modification/Stabilization	785,552
7. Snow and Ice Control	0
8. Blasting Grit/Roofing Granules	86,484
9. Mining Applications	2,399,837
10. Gypsum Panel Products	109
11. Waste Stabilization/Solidification	3,258,825
12. Agriculture	22,220
13. Aggregate	6,726
14. Miscellaneous/Other	1,047,305
CCP Categories	Fly Ash
2010 Totals by CCP Type/Application	25,723,217
Category Use to Production Rate (%)***	37.90%

Figura 1.11: produzione di Fly Ash e le forme di riutilizzo negli Stati Uniti centrali (tratto da 2010 *Coal Combustion Product (CCP) Production & Use Survey Report*, ACAA 2011).

Grazie alle loro proprietà pozzolaniche, le ceneri volanti vengono utilizzate in sostituzione di una parte del contenuto di cemento Portland di calcestruzzo (Scott et al., 2007).

Le ceneri leggere contribuiscono a migliorare i requisiti fondamentali di un calcestruzzo (quali la lavorabilità, la resistenza a compressione, la durabilità agli agenti atmosferici) agendo sia come filler (contributo fisico), sia come pozzolana artificiale (contributo chimico).

L'elevata finezza e la forma sferoidale delle particelle di cenere di carbone migliorano la fluidità del calcestruzzo fresco e quindi la sua lavorabilità e pompabilità.

L'aggiunta di ceneri rappresenta inoltre la soluzione più immediata a problemi di segregazione dei componenti di impasto e di affioramento dell'acqua di miscela (bleeding) conseguenti alla carenza di componenti fini.

Una migliore fluidità del calcestruzzo fresco, consente inoltre di adottare rapporti acqua/legante più bassi (minore richiesta d'acqua), elevando così le resistenze finali del manufatto con ceneri.

Se le ceneri sostituiscono parte del cemento, si osserva nel getto una presa più lenta nei primi tre giorni di maturazione, che accelera nei giorni successivi (Ubbriaco, 1996).

Si registra inoltre un più lento sviluppo delle resistenze alle basse stagionature (3÷28 giorni), a parità di resistenze finali (a 28÷90 giorni).

Questa caratteristica talvolta può risultare un inconveniente che però può essere facilmente risolto dosando opportunamente degli additivi che regolano la presa.

Allo stesso tempo costituisce un vantaggio, come nel caso dei getti massivi. In essi infatti l'adozione delle ceneri consente di ridurre i forti gradienti termici conseguenti ai processi esotermici di idratazione del cemento ed alla bassa conducibilità termica propria del calcestruzzo, eliminando il pericolo di fessurazioni e cedimenti conseguenti alle tensioni interne generate dalla dilatazione differenziale fra le zone interne ed esterne del getto.

Nell'ambito dei trattamenti di S/S le fly ash sono utilizzate per le elevate capacità adsorbenti e consentono di risolvere diversi problemi, quali il rilascio dei metalli pesanti e la costituzione di acque acide di miniera (Misra et al., 1996; Kumpiene et al., 2007).

L'utilizzo delle fly ash nei processi di inertizzazione offre un triplice vantaggio: evita lo smaltimento delle stesse in discarica delle ceneri; favorisce l'immobilizzazione dei metalli pesanti nei processi di inertizzazione e, se utilizzate assieme ai cementi, contribuisce a migliorare le caratteristiche fisiche del rifiuto solidificato (Ciccu et al. 2003).

La composizione alcalina delle ceneri volanti e l'elevata superficie specifica disponibile per i processi di adsorbimento, consentono di neutralizzare il pH acido dei suoli e rendere alcuni contaminanti metallici meno solubili (Ciccu et al., 2003).

Inoltre, miscelando le fly ash con materia organica, i composti alcalini permettono di incrementare l'attività biologica dei suoli, ridurre il rilascio dei principali nutrienti e portare benefici alla crescita vegetale. Un esempio di tale tipologia di utilizzo è la miscelazione di fly ash e torba per trattare un suolo acido, contaminato da solfuri di Cu e Pb (Kumpiene et al., 2007). Il trattamento effettuato ha ridotto la cessione dei due contaminanti, anche nel lungo periodo. L'incremento del pH ha inoltre dato luogo allo sviluppo della vegetazione sul suolo trattato con la diminuzione dell'accumulo dei contaminanti metallici nelle piante e della tossicità per i microorganismi ivi presenti.

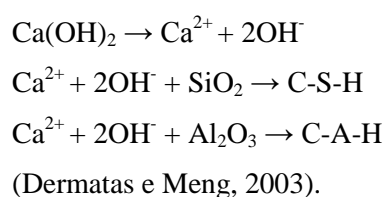
1.4.2 Reazione pozzolanica tra calce e fly ash nel trattamento di S/S

La scoperta della pozzolana rivoluzionò le antiche costruzioni in calcestruzzo che, grazie alla capacità della miscela calce-pozzolana, è in grado non solo di indurire in assenza di CO₂, e procede oltretutto con velocità molto maggiore di quella richiesta dal processo di carbonatazione della calce.

Oggi sappiamo che la pozzolana è un materiale di natura inorganica, prevalentemente costituito da silice (SiO₂) e da allumina (Al₂O₃) mal cristallizzate o completamente amorfe. Essa

è in grado di provocare l'indurimento della calce e di rendere il conglomerato indurito resistente all'azione dell'acqua, attraverso la formazione di silicati di idrati calcio (C-S-H) e alluminati di idrati calcio (C-A-H), per reazione della calce con la silice e l'allumina della pozzolana.

Quando la calce viene miscelata alle fly ash per il trattamento di un suolo contaminato, il pH del sistema aumenta rapidamente, raggiungendo valori paragonabili a quelli che si trovano durante l'idratazione del cemento Portland. In queste condizioni, la solubilità della silice e dell'allumina presenti nelle fly ash è particolarmente elevata, rendendole disponibili alla reazione con il calcio, liberato dalla dissoluzione della calce. Questo porta alla formazione di C-S-H e C-A-H. Un esempio semplificato di reazione pozzolanica è riportato di seguito:



Le reazioni di idratazione sono regolate dalla tipologia e dalla quantità di calce utilizzata, dalla temperatura, dal tempo di maturazione e dalle caratteristiche del suolo.

Come per i cementi, i prodotti di idratazione della calce sono i responsabili della immobilizzazione dei contaminanti metallici attraverso processi di adsorbimento, ed incapsulamento fisico (Dermatas e Meng, 2003). Si verificano, altresì, reazioni di precipitazione degli idrossidi metallici a causa dell'ambiente fortemente basico che si sviluppa in fase di idratazione (Cao et al., 2008). Inoltre conferiscono resistenza alla struttura solida (Dermatas e Meng, 2003).

Vari studi hanno evidenziato l'effetto positivo delle ceneri per quanto riguarda l'immobilizzazione dei metalli pesanti, sebbene i meccanismi coinvolti siano diversi a seconda delle condizioni operative, dell'inquinante considerato e delle caratteristiche della particolare cenere.

Quando il suolo contiene solfati, o se sono presenti in soluzione, ad esempio nelle acque sotterranee, questi si possono combinare con l'allumina per formare composti calcio-alluminati-solfati idrati, che portano alla costituzione di ettringite.

Studi condotti in Giappone attribuiscono alla formazione di ettringite l'incremento di resistenza, così come la capacità di immobilizzazione dei contaminanti attraverso sostituzioni isomorfe degli ioni metallici: il cromo esavalente si sostituisce ai solfati presenti nei cristalli di ettringite (Kumarathan et al., 1990); il Pb può invece sostituire il Ca nella struttura dell'ettringite (Cao et al., 2008 e riferimenti).

Tuttavia, l'ettringite può dar luogo a fenomeni di rigonfiamento causando la riduzione della resistenza del conglomerato, accelerando il deterioramento fisico del rifiuto trattato ed il rilascio di contaminanti.

L'aggiunta di minime quantità di idrossido di Bario possono eliminare la formazione di ettringite. Anche le stesse fly ash migliorano la coesione e contrastano gli effetti negativi indotti dalla presenza di ettringite (Dermatas et al., 2008).

1.5 Stabilizzazione dei metalli pesanti mediante l'uso di ammendanti

Nei processi di inertizzazione si ricorre frequentemente all'utilizzo di additivi, spesso residui di attività industriali, le cui proprietà migliorano i trattamenti di stabilizzazione. In questo modo si ottiene il duplice vantaggio di ridurre la mobilità dei contaminati metallici, o trasformarli in forme più stabili e, contemporaneamente, limitare la quantità di rifiuti da smaltire in discarica.

Esistono numerose strategie di trattamento dei suoli o rifiuti contaminati da metalli pesanti, così come è ampia la gamma di additivi utilizzati, organici ed inorganici.

La materia organica produce diversi effetti sulla mobilità dei contaminanti: la capacità di ritenzione degli elementi in traccia dipende da numerosi fattori, come il pH del rifiuto, il contenuto di sostanze umiche ecc. Il compost maturo, ad esempio, riduce la biodisponibilità dei metalli nel suolo, anche se temporaneamente, e consente la crescita vegetale nei siti contaminati (Castaldi et al., 2005).

L'arsenico, ad esempio, viene adsorbito nei siti attivi del compost, e come tale ne ridotto l'accumulo nelle piante (Kumpiene et al., 2008). Tuttavia, si registrano risultati contrastanti: la materia organica può cambiare lo stato di ossidazione dell'As, attraverso la riduzione dalla forma pentavalente alla trivalente, molto più tossica e mobile.

Più complessi sono i casi in cui coesistono più di un contaminato metallico: la presenza di una tipologia di elemento (es., Cu e Pb) può ridurre le efficienze di stabilizzazione di un altro (es. Zn), attraverso processi di adsorbimento competitivo nei siti attivi. In altri casi invece, la compresenza di due elementi a carica opposta, determina un effetto sinergico ed incrementa la capacità di ritenzione attraverso, ad esempio, la formazione di complessi stabili come i precipitati di As-Zn sugli ossi-idrossidi di Fe (Kumpiene et al., 2008; Gräfe et al., 2004).

I tre elementi Cu, Zn e Pb sono generalmente presenti nei suoli contaminati come cationi e mostrano risposte simili alla stessa tipologia di ammendanti.

La mobilità è strettamente legata alle condizioni di pH dell'ambiente in cui si trovano, con minima solubilità nel campo neutro o debolmente alcalino. Anche As e Cr, che in genere si trovano sottoforma di ossianioni, hanno comportamenti simili tra loro ma sostanzialmente opposti rispetto al precedente gruppo di contaminanti. Essi sono inoltre particolarmente sensibili alle variazioni del potenziale di ossido - riduzione (Eh), che influenza la loro mobilità (Kumpiene et al., 2008).

Tra i diversi ammendanti inorganici utilizzati nei trattamenti di stabilizzazione dei suoli o rifiuti contaminati da metalli pesanti si possono citare le zeoliti, i minerali argillosi, i composti di ferro, i fanghi rossi derivanti dal trattamento della bauxite, i composti fosfatici ecc.

Le zeoliti naturali sono una classe di materiali porosi allumino-silicati con una carica negativa che può essere neutralizzata da cationi che vengono adsorbiti nei siti attivi. Esse possono ridurre la mobilità degli elementi in traccia come Pb, Cd e Zn (Garau et al., 2007; Castaldi et al., 2005).

Le argille sono minerali aventi elevate capacità adsorbenti nei confronti dei metalli pesanti, come ad esempio l'As, per il quale sono state osservate efficienze di stabilizzazione pari all'80% con l'uso di limonite (Kumpiene et al., 2008 e riferimenti). Utilizzate assieme al cemento, in condizioni fortemente alcaline, le argille liberano i composti silicatici e l'allumina, promuovendo la formazione di C-S-H e C-A-H (Cao et al., 2008).

Tra le diverse tipologie di argille, le bentoniti sono largamente utilizzate per la capacità di immobilizzare i metalli pesanti e per la semplice reperibilità di questo materiale.

Le bentoniti sono caratterizzate da una elevatissima superficie che può essere idratata; ciò è dovuto alla presenza di montmorillonite nella loro composizione, da cui derivano le proprietà delle argille.

Presentano, inoltre, forti proprietà colloidali e sono altamente rigonfianti se entrano in contatto con l'acqua, formando un liquido gelatinoso e viscoso. Le specifiche proprietà delle bentoniti (idratazione, rigonfiamento, adsorbimento d'acqua, viscosità, tixotropia) consentono una vasta gamma di applicazioni.

La composizione delle bentoniti varia in relazione alla formazione originale. Oltre alla montmorillonite, possono trovarsi caolinite, quarzo, feldspati, calcite e gesso.

Nelle argille caolinitiche, l'elevato contenuto di allumina viene rilasciato ad elevati pH. Nei processi di S/S a base di cementi questo dà luogo alla formazione di ettringite, che determina il rigonfiamento della matrice solida.

Nelle argille montmorillonitiche invece, il rilascio di allumina in condizioni fortemente basiche è limitato e molto più lento, pertanto la formazione di ettringite non produce incremento di volume.

Nei trattamenti di S/S mediante cementi di rifiuti contenenti materia organica, le argille possono essere impiegate per adsorbire tali composti, al fine di limitare gli effetti negativi che questi inducono sul processo di idratazione e maturazione dei leganti (Katsioti et al., 2008).

I composti a base di ferro, ed in particolare i sali solfatici, il cloruro ferrico (FeCl_3) ed il ferro zerovalente, sono utilizzati per la stabilizzazione dell'arsenico, attraverso la precipitazione di composti stabili (es., arseniati amorfi ($\text{FeAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e/o minerali insolubili di ossidazione secondaria come la scorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)).

Il ferro zero valente è largamente utilizzato per la stabilizzazione di diverse tipologie di contaminanti attraverso l'adsorbimento di cationi e anioni sulle sue superfici attive (Kumpiene et al., 2007). In particolare, gli ioni arseniato (As^{V}) vengono adsorbiti in maniera specifica dai gruppi attivi degli idrossidi di ferro, attraverso legami covalenti (meccanismi di adsorbimento detti Inner Sphere Complex). Il ferro zero valente, inoltre, può ridurre l'arseniato (As^{V}) e arsenito (As^{III}) in forme meno solubili come As^0 , mentre gli idrossidi di ferro possiedono un'elevata capacità di adsorbimento per tali specie. L'adsorbimento dell'arseniato sulle superfici degli idrossidi aumenta al diminuire del pH, nel range 4-9 (Sunbaek et al., 2005).

Allo stato attuale non esistono numerosi studi dell'efficienza a lungo termine di questi metodi. Tale problematica può essere studiata attraverso test di lisciviazione in colonna (Hartley et al., 2004).

Nel corso della sperimentazione, illustrata nei capitoli successivi, sono state utilizzate due tipologie di minerali argillosi (una bentonite commerciale ed una argilla montmorillonitica), un prodotto derivante dal trattamento di fanghi rossi (Bauxsol), residui del processo di lavorazione della bauxite, ed un sale fosfatico. Di seguito si illustrano le caratteristiche degli ultimi due ammendanti chimici citati ed i campi di applicazione più frequenti.

1.5.1 Il Bauxsol

Il BauxsolTM, prodotto dalla Società Virotec Italia S.r.l., deriva dalla trasformazione dei residui di lavorazione della bauxite ad opera della EuroAllumina S.p.A.; è costituito da acqua di processo ad alta alcalinità per la presenza di idrossidi e carbonati di sodio e da una frazione solida a $\text{pH} > 12$ di dimensioni microniche, nella quale prevalgono ossidi di ferro (hematite, Goetite), alluminio (gibbsite) e allumino-silicati di sodio (sodalite).

Il processo di trasformazione chimico-fisica (BaseconTM process) consiste nel lavaggio del fango rosso con una "salamoia", contenente sali solubili di Calcio e/o Magnesio al fine di sostituire i componenti alcalini solubili di sodio con composti meno solubili quali gli idrossidi di calcio e magnesio, i carbonati e gli allumino-silicati.

Il BaseconTM può raggiungere valori di pH prossimi a 8,5 ed ha una concentrazione significativamente minore di sodio dopo il lavaggio (McConchie et al., 200; Hanahan et al., 2004; Zijlstra et al., 2002).

Il fango rosso, così trasformato, è un eccellente reagente per la rimozione degli ioni metallici dalle acque acide e debolmente alcaline (Paradis et al., 2007; Genç et al., 2003; Apak et al., 1998) e, se adeguatamente utilizzato, non determina effetti negativi nell'ambiente (Brunori et al., 2005).

Quando il BauxsolTM viene miscelato con acque contaminante di più basso valore di pH e contenenti cationi metallici in soluzione, esso mette a disposizione più di 30 m²/g di superficie reattiva in cui i cationi metallici incontrano un più alto valore di pH, dando luogo a processi di precipitazione e adsorbimento (Zijlstra et al., 2005; Ciccu et al., 2003).

Ossianioni di metalli, quali arsenico, antimonio, cromo e fosfato possono essere adsorbiti sulla superficie del BAUXSOLTM per la presenza in particolare di idrossidi di ferro e per valori di pH inferiori a 6,5.

1.5.2 Utilizzo dei composti a base di fosforo per la stabilizzazione del Pb

La contaminazione da Pb nei suoli è un problema ampiamente studiato negli ultimi anni e per il quale sono state proposte diverse tecniche di risanamento, come l'estrazione fisico-chimica e la stabilizzazione/solidificazione. Tra queste vi è l'uso dei fosfati come agenti stabilizzanti del Pb presente nei suoli contaminati ed in soluzione nelle fasi acquose.

Esperimenti di laboratorio e test sul campo hanno dimostrato che l'utilizzo di diverse tipologie di additivi, contenenti fosforo, determinano la riduzione della mobilità e biodisponibilità del Pb attraverso la formazione di piromorfite ($Pb_5(PO_4)_3X$, X = F, Cl, Br, OH), composti di Pb altamente stabili in ampi intervalli di pH ed Eh. E' da notare che la presenza di As nel suolo contaminato e trattato con fosfati può determinare la mobilizzazione dello stesso per competizione nel processo di adsorbimento tra fosfati e arseniato (Peryea e Kammereck 1997; Boisson et al. 1999; Cao et al., 2008; Miretzky et al., 2007).

La stabilizzazione chimica del Pb utilizzando i fosfati è una tecnica ampiamente riconosciuta per il risanamento delle acque e dei suoli contaminati (Ma et al. 1993,1994 a,b, 1995; Ryan et al. 2001), in quanto si verifica una riduzione dell'assorbimento del Pb da parte della piante (Cotter-Howells e Caporn 1996; Laperche et al. 1997; Hettiarechchi et al. 2000); altresì vi è una limitazione del drenaggio di acque acide delle miniere (Melamed et al 2003) e la minimizzazione della cessione di Pb dai rifiuti industriali (Eighmy et al. 1997; Crannell et al. 2000).

La solubilità dei composti di Pb (Tabella 1.4), indica che, in condizioni di equilibrio, i fosfati di piombo sono meno solubili rispetto agli ossidi, idrossidi, carbonati e solfati di piombo.

I prodotti di solubilità (K_{sp}) per la famiglia delle piromorfite, in particolare cloro-, bromo-, idrossi- e fluoro piromorfite, sono stati misurati e sono pari a $10^{-84.4}$, $10^{-78.1}$, $10^{-76.8}$ e $10^{-71.6}$ rispettivamente. I prodotti di solubilità di anglesite ($PbSO_4$), cerussite ($PbCO_3$), galena (PbS) e litargite (PbO) sono invece pari a $10^{-7.7}$, $10^{-12.8}$, $10^{-27.5}$ e $10^{+12.9}$, indicando con ciò che le piromorfite sono considerevolmente meno solubili rispetto alle altre fasi minerali contenenti piombo (Ruby et al., 1994).

Tabella 1.4: Solubilità teoriche del Pb in diverse fasi minerali (Ruby et al., 1994).

Fase minerale	Stechiometria	Log K_{sp}
Litargite	PbO	12.9
Anglesite	PbSO ₄	-7.7
Cerussite	PbCO ₃	-12.8
Galena	PbS	-27.5
Cloropiromorfite	Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl	-84.4
Idrossipiromorfite	Pb ₅ (PO ₄) ₃ OH	-76.8
Fluoropiromorfite	Pb ₅ (PO ₄) ₃ F	-71.6
Bromopiromorfite	Pb ₅ (PO ₄) ₃ Br	-78.1

Come sopra accennato, l'utilizzo di additivi fosfatici consente il passaggio del Pb da forme ad alta mobilità (frazione scambiabile, frazione legata ai carbonati, agli ossidi di Fe-Mn o legata alla materia organica) a forme più stabili per la formazione di piromorfite (Berti e Cunningham 1997; Ma e Rao 1999; Ryan et al. 2001; Cao et al. 2002,2003, Chen et al. 2007; Miretzky et al., 2007).

Questo aspetto si ripercuote sulla biodisponibilità del Pb e la fitotossicità, come dimostrato da studi di phytoremediation che hanno evidenziato l'incremento della crescita delle piante e registrato un minor contenuto di Pb nei tessuti vegetali, prelevati da piante cresciute in suoli trattati con fosfati (Laparche et al. 1997; Boisson et al. 1999; Yang J. et al., 2002; Chen et al. 2007; Deydier et al. 2007).

I trattamenti mediante fosfati di suoli contaminati da Pb, possono avvenire sia mediante tecniche *in situ* che *ex situ*. In Figura 1.12 sono illustrati tre diversi metodi di bonifica in situ di un suolo contaminato: applicando un fosfato solubile o solido sulla superficie si può trattare la superficie contaminata. Similmente, gli strati più profondi possono essere risanati attraverso

l'iniezione di fosfati. Anche le acque sotterranee possono essere trattate iniettando un additivo fosfatico solubile o utilizzando una barriera permeabile che intercetta la falda inquinata.

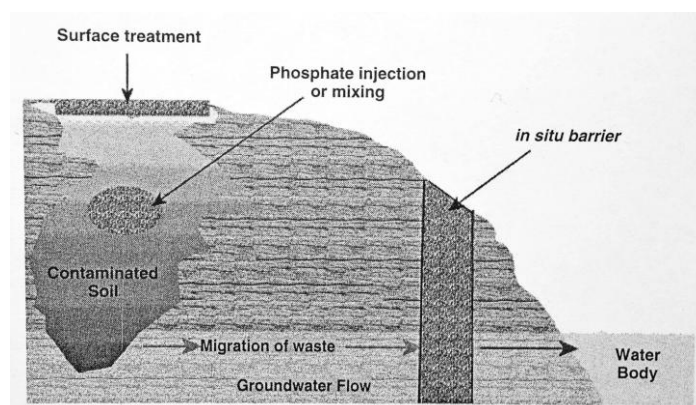


Figura 1.12: Tre differenti tecniche di bonifica mediante fosfati di un suolo contaminato: trattamento superficiale, trattamento sub-superficiale e barriera reattiva permeabile o adsorbente (Spence e Caijun, 2005).

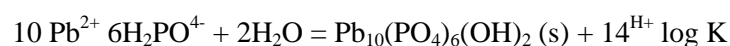
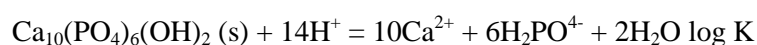
Affinché si abbia la formazione dei fosfati contenenti metalli pesanti, il fosforo deve essere presente sotto forma di fosfato libero ($H_nPO_4^{n-3}$) (Cotter et al., 1996).

Le tipologie di fosfati sintetici e naturali utilizzate per immobilizzare il Pb sono numerose: rocce fosfatiche, apatite e idrossiapatite, sali solubili di fosforo, fertilizzanti e argille contenenti fosfati, acido fosforico. Le forme liquide dei fosfati vengono impiegate per ottenere reazioni rapide, mentre le forme solide si utilizzano quando si desidera un rilascio dei fosfati lento e prolungato nel tempo.

L'apatite ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH, F, Cl)$), ad esempio, è efficace per la stabilizzazione chimica di metalli pesanti, attraverso processi di sostituzione ionica del Ca^{2+} da parte di Ba^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , e del P^{5+} da parte di V^{5+} , Cr^{5+} , e As^{5+} .

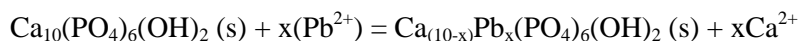
Numerosi sono gli studi effettuati per il trattamento di acque o suoli contaminati da Pb mediante utilizzo di idrossiapatiti. Sono stati individuati due meccanismi di immobilizzazione del contaminante:

- 1) Dissoluzione dell'idrossiapatite e reazione del Pb in soluzione con precipitazione di idrossipiromorfite pura (Ma. et al. 1993, Xu and Shwartz 1994; Zhang e Ryan 1999 a, b; Zhang et al. 1998, Lower et al. 1998):



La reazione sopra riportata è molto rapida e fortemente dipendente dal pH della soluzione: il decremento del pH favorisce il passaggio in soluzione del Pb e la formazione di piromorfite (Laperche et al. 1996; Zhang et al 1998).

2) Scambio ionico tra Pb^{2+} e Ca^{2+} nel lattice di idrossiapatite:



Il composto $Ca_{(10-x)}Pb_x(PO_4)_6(OH)_2$ è progressivamente trasformato in idrossipiromorfite, attraverso la sostituzione del Pb^{2+} agli ioni Ca^{2+} . (Mavropoulos et al. 2004).

L'utilizzo di fosfati e idrogenofosfati facilmente e rapidamente solubili possono dar luogo ai processi di dissoluzione e precipitazione visti in precedenza, con risultati migliori rispetto all'uso delle idrossiapatiti.

Di largo impiego sono: fosfato mono e di-idrogeno di potassio (K_2HPO_4 , KH_2PO_4); fosfato mono e di-idrogeno di Calcio ($CaHPO_4$, $Ca(H_2PO_4)_2$); acido fosforico (H_3PO_4) e fertilizzanti a rapido rilascio di fosfati, principalmente $CaHPO_4$.

L'acido fosforico è considerato il più efficace ammendante (U.S. EPA 2011), sia per la facile reperibilità sia per l'elevata capacità di dissolvere il Pb^{2+} presente nei minerali e trasformarlo in piromorfite:



L'acido fosforico è particolarmente efficace per il trattamento di suoli calcarei in cui la neutralizzazione dei protoni (Equazione 1.8) favorisce la formazione di cloropiromorfite (Miretzky et al., 2007)

Il processo di nucleazione della cloropiromorfite è caratterizzata da una cinetica molto rapida e all'aumentare del tempo di reazione, aumenta la stabilità del precipitato, con la conseguente riduzione della solubilità e della biodisponibilità. Il processo è inoltre influenzato dal pH dell'ambiente di reazione: all'aumentare del pH diminuisce la solubilità della piromorfite. (Scheckel et al., 2002).

Berti e Cunningham (1997) utilizzarono fosfato monobasico di potassio (KH_2PO_4) per trattare in situ un suolo contaminato da Pb (1200-3500 mg/kg). Aggiungendo lo 0.5 % di fosfato la cessione del Pb si ridusse al di sotto del limite di legge di (5 mg/l) (Berti et al., 1997; Miretzky et al., 2007).

La scelta della tipologia di ammendante contenente fosfati solubili per il trattamento di suoli contaminati da piombo deve essere studiata attentamente, sia per i costi associati agli interventi di bonifica sia per i problemi di contaminazione secondaria che si possono verificare.

Infatti, a causa dell'elevata solubilità dei fosfati si possono infatti innescare processi di eutrofizzazione delle acque sotterranee e superficiali (Cotter-Howells et al., 1996).

Capitolo 2 Il riempimento di vuoti di coltivazione mineraria (*mine backfill*)

Con il termine inglese "mine backfill" ci si riferisce alle operazioni di riempimento di vuoti di coltivazione mineraria presenti in sottterraneo, finalizzate allo stoccaggio dei residui di estrazione e/o arricchimento dei minerali, o per funzioni ingegneristiche di stabilizzazione: ne costituiscono un esempio il riempimento di spazi vuoti tra gallerie adiacenti, o la realizzazione di strutture di sostegno dei pilastri di coltivazione (Belem e Benzaazoua, 2004).

Lo stoccaggio dei residui minerali in sottterraneo consente di limitare l'impatto ambientale associato alle attività estrattive. Vengono infatti ridotti i volumi degli sterili depositati in discariche o nei bacini di decantazione, che occupano vaste superfici. Inoltre si previene l'innescio di processi ossidativi e di lisciviazione dei rifiuti. Viene infatti limitato il contatto con l'acqua e l'ossigeno che possono dar luogo ad eluati ricchi di contaminanti.

Inoltre, il flusso delle acque sotterranee in genere si mantiene periferico alla massa di riempimento, per la bassa permeabilità del materiale consolidato.

I materiali di scarto utilizzati includono roccia sterile, residui di processi di arricchimento mineralurgico, aggregati di cava, sabbia alluvionale o eolica ecc. Questi vengono spesso miscelati con cemento o altri leganti pozzolanici al fine di incrementare le proprietà di resistenza del prodotto consolidato.

Le operazioni di backfilling si dividono in 3 classi: riempimenti idraulici (*hydraulic backfill*), riempimenti con materiale roccioso (*rock backfill*), riempimenti con malta (*paste backfill*). A causa del basso costo e dell'elevata resistenza acquisita dalle miscele, questa ultima tipologia di tecnica è quella attualmente più diffusa (Yilmaz et al., 2003).

Il trasporto e deposito delle miscele avviene generalmente per pompaggio, con pressioni di esercizio che vanno da meno di 1 MPa a valori al di sopra di 5 MPa, a seconda del regime di flusso dei fanghi e delle caratteristiche chimico-fisiche degli stessi (Henn, 2003).

Un aspetto peculiare di queste operazioni è rappresentato dall'economicità degli interventi: il cemento in genere costituisce il 75% del costo totale dell'intera opera di riempimento.

E' necessario dunque limitare la proporzione di legante da utilizzare nella costituzione delle miscele, senza tuttavia ridurne le prestazioni fisico-meccaniche (Fall e Benzaazoua, 2003; Belem e Benzaazoua, 2004).

Al fine di limitare i costi delle operazioni di backfilling, sono state studiate miscele in cui una percentuale di cemento è stata sostituita con materiali pozzolanici, come ad esempio le fly ash: proporzioni di cemento Portland e fly ash pari 0,8:0,2, e miscelati a sterili mineralurgici, hanno dimostrato un incremento di circa il 30% della resistenza a compressione semplice, passando da circa 12 MPa con solo cemento, a valori al di sopra di 15 MPa (Manca P.P. et al., 1984). La parziale sostituzione del cemento con fly ash può altresì migliorare la resistenza all'attacco chimico dei solfati.

Oltre alle ceneri volanti, possono essere usate loppe di alto forno, che consentono di ottenere una coesione doppia rispetto a quella ottenuta utilizzando fly ash (518 e 244 kPa rispettivamente), e tre volte superiore se confrontata con le miscele realizzate con solo cemento (162 kPa) (Belem et al., 2000).

I valori di coesione sono strettamente correlati alla percentuale di legante adottata per costituire la miscela: all'aumentare della proporzione di legante utilizzata, aumenta la coesione e diminuisce l'angolo di attrito interno (Belem et al., 2000).

Il materiale di riempimento in genere è caratterizzato da un modulo di elasticità di circa 500MPa ed è tipicamente uno o due ordini di grandezza meno rigido rispetto alle rocce circostanti. Lo scopo del riempimento è quello di non trasmettere le sollecitazioni esterne e ridurre il rilassamento della massa rocciosa, al fine di conservare la capacità di carico.

Le operazioni di backfilling possono, in certi casi, essere finalizzate esclusivamente al riempimento di una cavità, pertanto non sono necessarie resistenze elevate del materiale utilizzato, se non quelle sufficienti a garantire la stabilità propria. Se invece il riempimento deve resistere a delle sollecitazioni da parte delle rocce incassanti, l'utilizzo di leganti idraulici conferisce al materiale resistenze a compressione semplice che vanno da 0,75 a 4 MPa.

L'aggiunta di basse percentuali di cemento Portland, tra il 3 e 6% in peso, permette lo sviluppo della forza coesiva e conferisce alla massa di riempimento capacità autoportanti. I valori di coesione che normalmente vengono raggiunti con queste percentuali di legante vanno da 250 a 500kPa.

Rispetto alle usuali malte cementizie, il rapporto acqua/cemento è considerevolmente superiore: in genere si attesta tra 5 e 10, con resistenze a compressione di 0,05 - 3,5 MPa, di gran lunga inferiori se confrontate ad una miscela classica di cemento realizzata con rapporti a/c pari a 0,5 (25 - 35 MPa).

Inoltre, l'impiego di sterili di trattamenti mineralurgici, caratterizzati da granulometrie molto fini, da luogo a performance di resistenza inferiori rispetto ad un conglomerato realizzato con un aggregato standard.

E' estremamente importante studiare le caratteristiche chimico, fisiche e minero-petrografiche dei residui minerari (granulometria, composizione, reattività, contenuto d'acqua ecc.) in quanto da esse dipendono le proprietà meccaniche della miscela di riempimento. (Lawrence, 1992; Ouellet et al. 1998; Mitchell e Wong, 1989; Benzaazoua et al., 1999a, Benzaazoua et al. 1999b; Bernier et al., 1999; Benzaazoua e Belem 2000).

Le caratteristiche meccaniche possono variare enormemente nel corso del processo di maturazione.

La miscela deve essere progettata in modo che raggiunga il valore prescelto di resistenza a compressione nell'arco di 28 giorni di maturazione. La miscela ottimale dunque è strettamente legata alle caratteristiche specifiche dello sterile e alla tipologia di legante utilizzata.

La composizione degli sterili mineralurgici può dar luogo al deterioramento del conglomerato: la presenza di solfati nei rifiuti è, talvolta, causa della formazione di ettringite e gesso, che determinano fenomeni di rigonfiamento e perdita, nel lungo periodo, di resistenza a compressione semplice.

Le stesse condizioni ambientali presenti in sottoterraneo possono favorire reazioni ossidative dei minerali presenti negli sterili, producendo eluati che potrebbero contaminare le acque sotterranee, anche per tempi lunghi.

In alcuni casi, le forme in cui si trovano i contaminanti nel materiale di riempimento, potrebbero essere più solubili rispetto al minerale originario (MEMI, 2006).

E' dunque importante studiare le caratteristiche mineralogiche della miscela, la tendenza a generare percolati acidi, le cinetiche di reazione e la potenziale cessione di contaminanti, sia nel breve che nel lungo periodo.

Il pre-trattamento del rifiuto può dunque essere una strategia operativa efficace per evitare o ridurre al minimo il rilascio di contaminanti nell'ambiente.

A tal proposito, dunque, le tecniche di S/S mediante leganti idraulici, descritte nel Capitolo 1, possono essere adottate per la riduzione della capacità di cessione dei contaminanti da parte del rifiuto e conferire allo stesso quelle proprietà fisiche necessarie per una operazione di backfilling.

Capitolo 3 Parte sperimentale

3.1 Introduzione

La Sardegna è stata tra le regioni Italiane maggiormente interessate da intense attività estrattive che, sebbene abbiano determinato lo sviluppo economico dell'Isola, hanno lasciato una grave eredità in termini di degrado ambientale e danni alla salute umana.

Secondo il censimento condotto dall'APAT nel 2006, (APAT, 2006), dei 2990 siti minerari abbandonati presenti in Italia, ben 427 (pari al 14%) sono presenti nel territorio regionale sardo, ed in particolare 311 si trovano nell'area del Sud Sardegna (ex Provincia di Cagliari), attestando con ciò la massima concentrazione di siti dismessi in tutto il Paese.

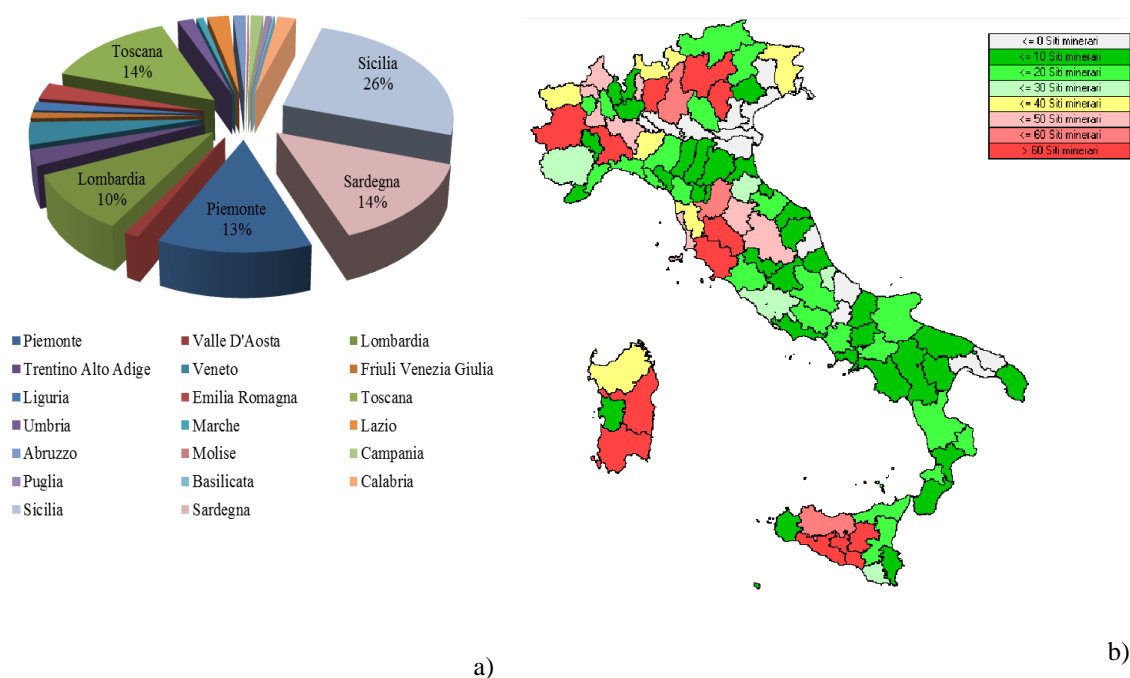


Figura 3.1: distribuzione dei siti minerari dismessi in Italia: a) dati regionali; b) dati provinciali (APAT, 2006).

Nello specifico, l'area della regione Sardegna maggiormente interessata dalle attività estrattive, comprende 34 comuni e fa capo ai territori del Sulcis – Iglesiente – Guspinese. Quest'ultima area è stata identificata come sito di bonifica di interesse nazionale (D.M. 468/01) e perimetrata con Decreto del Ministero dell'Ambiente e T. T. del 12 marzo 2003.

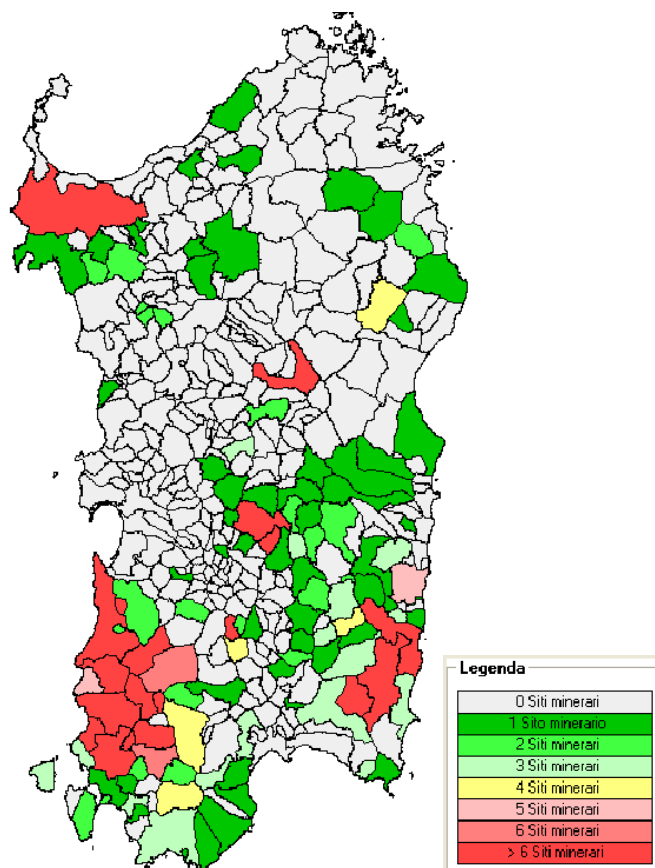


Figura 3.2: distribuzione comunale dei siti minerari dismessi nella regione Sardegna (APAT, 2006).

I minerali estratti in Sardegna sono stati così raggruppati (APAT, 2006):

- Minerali di piombo e zinco (229 siti) contenenti Blenda, Galena, Argento e Solfuri misti (Pirite, Calcopirite, Pirrotina, Arsenopirite);
- Barite e/o Fluorite (121);
- Minerali ceramici (Caolino e/o Feldspati e/o Terre refrattarie, 60);
- Minerali del Ferro (Ferro, Siderite, Ematite, Magnetite, Limonite, 34);
- Minerali ad uso industriale (Bentonite, Terre da Sbianca, Silicati idrati di alluminio, 37);
- Antimonite e/o Molibdenite (24);
- Combustibili fossili (Antracite e/o Lignite e/o Lignite picea, 17).

L'attività mineraria, fino agli anni 1940-50, è stata quasi esclusivamente legata alla coltivazione dei minerali metalliferi, piombo e zinco in primo luogo, andata in esaurimento dopo il 1950.

L'andamento temporale dei siti di coltivazione di Barite e/o Fluorite mostra una traslazione in avanti di circa 30 anni, rispetto all'andamento dei siti piombo/zinciferi (Figura 3.3)

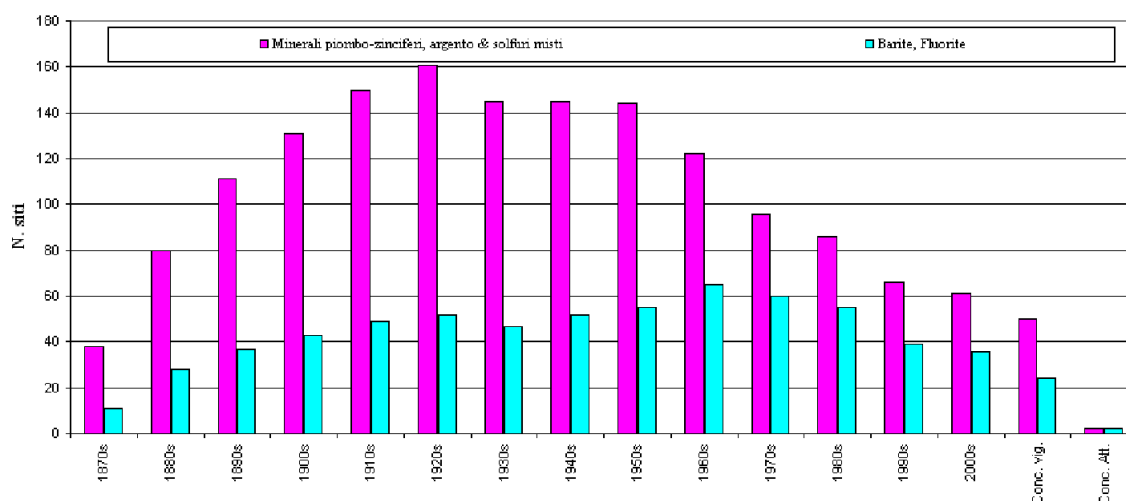


Figura 3.3: Evoluzione temporale dei siti di estrazione piombo-zinciferi e di Barite-Fluorite (APAT, 2006).

Dal quanto sopra illustrato, si evince che in Sardegna, l'inquinamento delle matrici ambientali connesso alla presenza di numerose aree minerarie dismesse, sia un problema di notevole rilevanza.

I dati riportati nel Piano Regionale di Bonifica dei Siti Inquinati riflettono solo in parte questa situazione poiché il censimento, pubblicato nel 2003, sottostima certamente i volumi di residui presenti ed i conseguenti impatti ambientali da essi prodotti (RAS, 2003).

I dati ufficiali stimano che i siti inquinati o potenzialmente inquinati da residui minerari rappresentino il 23% del totale (composto da aree minerarie, altre attività industriali in genere, RSU e siti contaminati da Amianto e stoccaggio di idrocarburi). Se si fa riferimento alle sole attività industriali, le aree minerarie rappresentano circa il 67% del totale.

I territori interessati dall'attività estrattiva hanno una superficie complessiva di circa 18,7 km², di cui 14,8 km² (pari all'80%) è rappresentato da discariche minerarie, bacini di decantazione di sterili di flottazione ed abbancamenti fini (sterili di flottazione abbancati in cumuli privi di presidio ambientale).

La maggior diffusione di sostanze inquinanti è certamente quella proveniente da queste ultime due tipologie di centri di pericolo. La loro distribuzione sul territorio regionale è riportata nella Tabella 3.1.

Tabella 3.1: distribuzione regionale di bacini di decantazione e abbancamenti fini. (PGSA: parco geominerario storico ambientale della Sardegna).

Area PGSA	Discariche minerarie		Bacini di Decantazione		Abbancamenti fini		TOTALE	
	Superficie	Volume	Superficie	Volume	Superficie	Volume	Superficie	Volume
	(ha)	(m ³)	(ha)	(m ³)	(ha)	(m ³)	(ha)	(m ³)
Orani	56	2.682.000	-	-	-	-	56	2.682.000
Funtana Raminosa	1	217.000	3	224.000	-	-	-	-
Nurra	47	982.000	-	-	-	-	47	982.000
Lula- Sos Enattos	31	183.000	3	175.000	-	-	34	358.000
Sarrabus-Gerrei	40	796.000	0	17.000	86	172.000	126	985.000
Sulcis-Iglesiente-Guspinese	58	2.860.700	194	28.291.000	542	8.803.000	794	39.954.700
Totale	233	7.720.700	200	28.707.000	628	8.975.000	1.061	45.402.700

Il volume complessivo occupato da bacini, discariche ed abbancamenti fini è pari a 71 Mm³, di cui i primi rappresentano il 41% (29 Mm³), le seconde il 46% (33 Mm³) e gli abbancamenti fini il 13% (9 Mm³) (RAS, 2007).

L'elevato potenziale inquinante che caratterizza i bacini di decantazione, rafforza l'esigenza e l'urgenza di attuare interventi finalizzati alla loro riduzione numerica ed al riutilizzo dei materiali in essi contenuti. Nel caso degli abbancamenti fini, la situazione risulta ancora più grave, poiché, in mancanza di opere di contenimento, i materiali depositati sono soggetti alla dispersione da parte di agenti atmosferici, con la conseguente diffusione dei contaminanti su vaste aree territoriali, come è avvenuto, ad esempio, nell'area di Piscinas, nel complesso minerario di Montevecchio–Ingurtosu (Sulcis-Iglesiente, Sud-Ovest della Sardegna).



Figura 3.4: contaminazione del Rio Piscinas (costa sud-occidentale della Sardegna), causato dal trasporto di residui minerali (<http://www.provincia.mediocampidano.it>).

La ricerca condotta affronta un caso significativo inerente la problematica descritta precedentemente. Lo studio, infatti, è finalizzato al trattamento, mediante tecniche di S/S, del rifiuto mineralurgico presente nei bacini di decantazione degli sterili prodotti dagli impianti di Masua, nel Sud-Ovest della Sardegna (Sulcis-Iglesiente).

Qui venivano trattati materiali provenienti da giacimenti di solfuri e carbonati di piombo e zinco, ed in passato fu il sito maggiormente produttivo in tutta Italia di questi due minerali.

Gli sterili di flottazione sono dislocati all'interno di due grandi bacini di decantazione.

Il volume complessivo dei rifiuti ammonta a circa 2,5 Mm³, con una superficie occupata di 12 ha. L'esempio proposto è perciò certamente importante e costituisce soltanto 1/10 delle situazioni alle quali la strategia di intervento proposta potrebbe essere successivamente estesa.

L'area in esame è inoltre caratterizzata da una notevole potenzialità turistica, collocandosi in un ambiente di notevole pregio paesaggistico e naturalistico, oltre che costituire un patrimonio di elevato interesse storico-culturale. Attualmente, sono aperte al pubblico alcune strutture dell'attività mineraria tra cui Porto Flavia, che rappresenta una straordinaria opera di ingegneria mineraria.

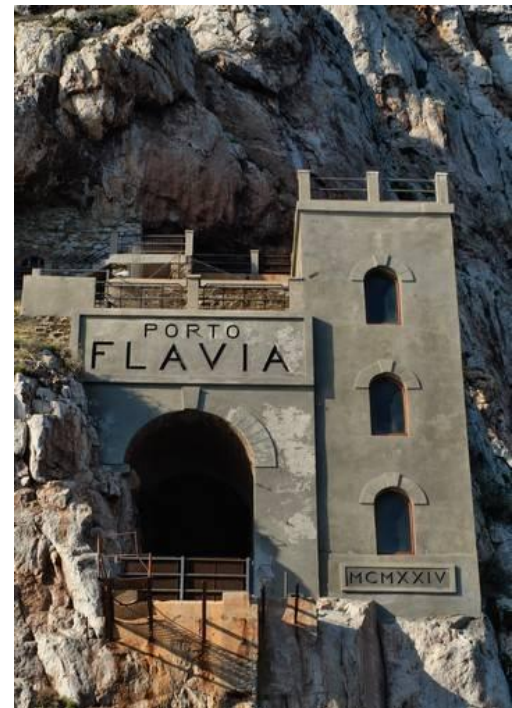


Figura 3.5: impianti minerari di Masua e due immagini, storica (1924) ed attuale di Porto Flavia (www.igeaspa.it).

Tra i possibili riutilizzi del materiale inertizzato vi è quello del riempimento dei vuoti di coltivazione mineraria presenti nelle aree limitrofe.

La ricerca affronta unicamente lo studio della stabilizzazione e solidificazione del rifiuto di Masua, prescindendo dall'analizzare le proprietà meccaniche del materiale una volta trattato. Questi aspetti, pur essendo fondamentali nel riutilizzo del rifiuto in operazioni di "mine backfilling", risultano subordinati alla condizione che esso non sia più fonte di contaminazione ambientale. Il raggiungimento di questo requisito costituisce dunque l'oggetto principale dei capitoli seguenti.

Un quadro generale dell'area di Masua viene fornito nel Capitolo 4, in cui viene tracciato il profilo storico dell'attività mineraria condotta in passato.

Il Capitolo 5 descrive la fase di campionamento e caratterizzazione degli sterili di Masua, sotto il profilo chimico, fisico e mino-petrografico.

Nel Capitolo 6, vengono trattate le prove di stabilizzazione del rifiuto attraverso la miscelazione di diverse tipologie di leganti idraulici ed additivi, con lo scopo di studiare l'interazione chimica tra i componenti ed identificare le migliori strategie da adottare nelle prove di solidificazione.

Queste ultime costituiscono l'oggetto del Capitolo 7: sulla base dei risultati conseguiti con le prove di stabilizzazione, si illustrano le prove di solidificazione realizzate con miscele di rifiuto, leganti e additivi, utilizzate per il confezionamento di provini monolitici. Questi sono stati sottoposti a test di eluizione, al fine di studiare le efficienze del trattamento ed identificare la composizione ottimale delle miscele che rende minima la mobilità dei contaminanti presenti nello sterile di flottazione.

Di seguito si riportano i riferimenti normativi che sono stati presi in considerazione durante l'intera fase sperimentale, tenendo conto degli obiettivi specifici della ricerca.

3.2 Normativa di riferimento

La gestione dei rifiuti è disciplinata dal Decreto legislativo n. 152 del 3 aprile 2006 (G.U.R.L., 2006), e successive modifiche: Decreto Legislativo 16 gennaio 2008, n. 4 "Ulteriori disposizioni correttive ed integrative del D.Lgs. 3 aprile 2006, n. 152, recante norme in materia ambientale"; Legge 27 febbraio 2009, n. 13; (Conversione in legge, con modificazioni, del decreto-legge 30 dicembre 2008, n. 208, recante misure straordinarie in materia di risorse idriche e di protezione dell'ambiente); D.Lgs. 3 ottobre 2010 n. 205 (Disposizioni di attuazione

della direttiva 2008/98/CE del Parlamento europeo e del Consiglio del 19 novembre 2008 relativa ai rifiuti e che abroga alcune direttive).

La parte IV del Decreto in oggetto disciplina la gestione dei rifiuti e la bonifica dei siti inquinati, in attuazione delle direttive comunitarie, in particolare della Direttiva 2008/98/CE, nelle quali sono previste prevedendole misure volte a proteggere l'ambiente e la salute umana. Dispongono altresì il contenimento degli impatti negativi della produzione e della gestione dei rifiuti, riducendo gli aspetti complessivi legati all'uso delle risorse e migliorando l'efficacia degli interventi (G.U.R.I., 2010 b).

L'attuale normativa ha abrogato una serie di provvedimenti precedenti tra cui il Decreto legislativo n. 22 del 5 febbraio 1997, cosiddetto Decreto "Ronchi" che, fino alla data di entrata in vigore del D.Lgs. 152/06, ha rappresentato la legge quadro di riferimento in materia di rifiuti. Tale decreto dedica la parte IV alle "Norme in materia di gestione dei rifiuti e di bonifica dei siti inquinati" (articoli 177 – 266). In particolare, l'articolo 4 del D.Lgs. 3/10/2010 n.205, in sostituzione dell'articolo 179 del D.Lgs. 152/2006, specifica che la gestione dei rifiuti avviene secondo la seguente gerarchia gestionale:

- a) prevenzione;
- b) preparazione per il riutilizzo;
- c) riciclaggio;
- d) recupero di altro tipo, per esempio il recupero di energia;
- e) smaltimento.

La gerarchia stabilisce, in generale, un ordine di priorità di ciò che costituisce la migliore opzione ambientale.

Il D.Lgs. 152/06 classifica i rifiuti secondo i seguenti criteri:

- secondo l'origine in : *rifiuti urbani e rifiuti speciali*;
- secondo la pericolosità : *rifiuti pericolosi e non pericolosi*.

Tutti i rifiuti sono identificati da un codice a sei cifre. L'elenco dei codici identificativi (denominati codici CER; allegato D del D.Lgs. 205/2010) è articolato in 20 classi.

Per quanto concerne il conferimento in discarica dei rifiuti, tale attività è disciplinata dal D.M. 27/09/2010 (G.U.R.I., 2010 a), che stabilisce i criteri e le procedure di ammissibilità, in conformità a quanto stabilito dal Decreto Legislativo 13 gennaio 2003, n. 36 (G.U.R.I., 2003).

Quest'ultimo identifica tre tipologie di siti di stoccaggio: discariche per rifiuti inerti, non pericolosi e pericolosi.

Ai fini della valutazione dell'ammissibilità del rifiuto in discarica, il produttore è tenuto ad effettuare la caratterizzazione di base dello stesso. Questa prevede, tra i diversi aspetti, l'analisi degli eluati derivanti da test di cessione le metodiche per i rifiuti monolitici e granulari di cui alla Norma UNI 10802 (UNI, 2005).

In attuazione della direttiva 2006/21/CE, relativa alla gestione dei rifiuti delle industrie e che modifica la direttiva 2004/35/CE, è stato emanato il Decreto Legislativo n 117 del 2008 (G.U.R.I., 2008). Quest'ultimo stabilisce le misure, le procedure e le azioni necessarie per prevenire o per ridurre il più possibile eventuali effetti negativi sull'ambiente, in particolare per quanto riguarda l'acqua, l'aria, il suolo, la fauna, la flora e il paesaggio, nonché eventuali rischi per la salute umana, conseguenti alla gestione dei rifiuti prodotti dalle industrie estrattive (art.1 D.Lgs.. n 117 del 2008).

L' art.10 (Vuoti e volumetrie prodotti dall'attività estrattiva) del D.Lgs.. n.117 del 2008, prevede l'utilizzo, a fini del ripristino e la ricostruzione, dei rifiuti di estrazione per la ripiena di vuoti e volumetrie prodotti dall'attività estrattiva superficiale o sotterranea, e tale utilizzo è possibile solo qualora siano rispettate le condizioni riportate al comma 1 lettere a, b e c, ovvero:

- a) sia garantita la stabilità dei rifiuti di estrazione;
- b) sia impedito l'inquinamento del suolo e delle acque di superficie e sotterranee.
E' necessario valutare la probabilità che si produca percolato dai rifiuti di estrazione depositati, sia nel corso della fase operativa, sia dopo la chiusura della struttura di deposito. Inoltre deve essere impedita o ridotta al minimo la produzione di percolato e la contaminazione delle acque di superficie e/o sotterranee e del suolo da parte dei rifiuti di estrazione depositati;
- c) sia assicurato il monitoraggio dei rifiuti di estrazione e dei vuoti e volumetrie prodotti dall'attività estrattiva.

Il riempimento dei vuoti prodotti dall'attività estrattiva, con rifiuti diversi dai rifiuti di estrazione, sono assoggettati alle disposizioni di cui al Decreto Legislativo 13 gennaio 2003, n. 36.

Capitolo 4 L'area mineraria di Masua

La miniera di Masua, inserita nel bacino minerario dell'Iglesiente, è situata nella Sardegna sud-occidentale, in prossimità della costa appena più a sud di Capo Pecora, tra Buggerru e Portoscuso.

L'area è geograficamente rappresentata nel foglio n° 555 Iglesias, Sezione IV Buggerru della cartografia IGM.

Nelle vicinanze si trova il sito di Porto Flavia, utilizzato per l'imbarco dei minerali, attualmente rappresenta una meta turistica di grande rilievo ed è inserita nei programmi del Parco Geominerario Storico Ambientale della Sardegna.

Alla miniera di Masua si accede percorrendo la strada costiera panoramica che si diparte dalla S.S. 126, in direzione del centro minerario di Nebida.

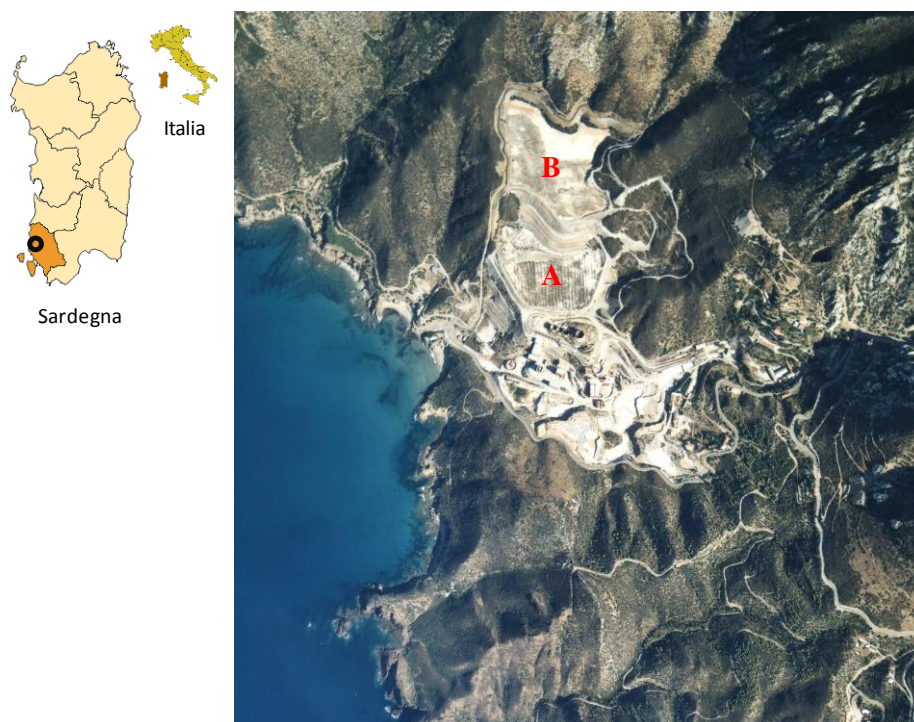


Figura 4.1 Area mineraria di Masua. Bacini inferiore (A) e superiore (B) degli sterili di flottazione.

4.1 Inquadramento geologico

4.1.1 Stratigrafia

Le mineralizzazioni a piombo e zinco del gruppo miniere di Masua sono ospitate nelle formazioni, di origine sedimentaria, Calcarea-Dolomitiche, del Cambriano Sardo. Nella zona Nebida-Masua-Acqueresi affiorano tutti i termini della serie sedimentaria cambrica che è costituita, dal basso verso l'alto, dai seguenti gruppi (Pillola, 1994):

a) Gruppo delle arenarie (Gruppo di Nebida) suddiviso in due formazioni:

- la formazione *inferiore (Formazione di Matoppa)*, di cui non si conosce lo spessore totale, è costituita da una successione di Argilliti, Siltiti e Arenarie fini al cui interno sono presenti lenti calcaree con resti di alghe e di archeociati;
- la formazione *superiore (Formazione di Punta Manna)*, la cui potenza è di circa 150-200 metri, è costituita da un'alternanza più o meno regolare di Arenarie e Calcari. La parte alta di questa formazione è caratterizzata da abbondanti intercalazioni di strati, banchi e lenti di Calcari e Dolomie.

b) Gruppo del Metallifero (Gruppo di Gonnese). Al di sopra delle Arenarie del gruppo di Nebida si hanno elevati spessori di Dolomie e Calcari ceroidi del gruppo di Gonnese che ospitano le mineralizzazioni a piombo e zinco ampiamente coltivate dal 1859 fino agli inizi degli anni '90. In particolare il gruppo di Gonnese è costituito dal basso verso l'alto dalle seguenti formazioni:

- formazione di *S. Barbara*, costituita da una stratificazione di Dolomie primarie;
- formazione di *S. Giovanni*, costituita da Dolomia massiva non stratificata e priva di resti organici.

c) Gruppo di Iglesias costituito, dal basso verso l'alto, dalle due formazioni:

- formazione di *Campo Pisano*, formata da una fitta alternanza di sottili livelli di Argilloscisti e Calcari grigi a struttura nodulare;
- formazione di *Cabitzza*, che chiude la serie cambrica è costituita da una fitta alternanza di Argilloscisti e Siltiti.

Da un punto di vista stratigrafico, la zona Nebida-Masua-Acqueresi è inoltre caratterizzata dalla presenza di sedimenti dell' Ordoviciano e depositi del Quaternario.

Ordoviciano: sulla serie Cambrica e, in particolare, sulla formazione di Cabitzza, poggiano in netta discordanza, causata da un'interruzione della sedimentazione con successiva erosione, i sedimenti Ordoviciani costituiti dalla "Puddinga", un conglomerato di ambiente transazionale a cemento generalmente arenaceo ematitico di colore rosso vinaccia e da alternanze di Arenarie, Siltiti, Argilliti e Grovacche.

Quaternario: è rappresentato da lembi di alluvioni, antiche e recenti, e da detriti di falda, più o meno cementati.

4.1.2 Tettonica

Tutti i sedimenti cambro-ordoviciani sono stati interessati da deformazioni dovute a due Orogenesi: la Caledonica e l'Ercinica.

- Orogenesi Caledonica: alla fine del Cambrico medio si ebbe la fase precoce dell'Orogenesi Caledonica, quella che gli Autori chiamano "Fase Sarda", durata per tutto il Cambrico superiore e conclusasi con la trasgressione dell'Ordoviciano medio-inferiore, che portò alla deformazione, anche se blanda, di tutti i sedimenti che fino ad allora si erano accumulati, secondo pieghe ad ampio raggio con assi orientati nella direzione Est-Ovest. La conseguenza di questi piegamenti è stata una interruzione della sedimentazione con una conseguente erosione dei sedimenti;
- Orogenesi Ercinica: durante il Carbonifero si ebbe un altro grande evento geodinamico che si manifestò con una intensità maggiore del precedente, determinando un una prima fase pieghie con assi Est-Ovest che si sovrapposero a quelle dell'Orogenesi precedente, in un secondo momento pieghie con assi Nord-Sud. Gli effetti di questi grandi mutamenti sono particolarmente presenti nella zona Nebida-Masua-Acqueresi, dove dominano le strutture dell'Orogenesi Ercinica, costituite generalmente da strette pieghie con assi diretti prevalentemente nella direzione Nord-Sud. La struttura risultante è stata ulteriormente complicata dalla diversa risposta meccanica delle varie formazioni (Calcari e Dolomie rigide, Scisti plastici..) alle sollecitazioni tettoniche, differenza che ha portato alla formazione di pieghie disarmoniche, anticlinali e sinclinali rotte, strutture a scaglie, ecc.

4.1.3 Corpi minerari d'interesse industriale

Le concentrazioni minerarie d'interesse economico delle concessioni facenti capo alla miniera di Masua, sono prevalentemente insediate nei termini litologici del Gruppo del Metallifero. Esse sono ripartite su tre allineamenti in direzione Nord-Sud ed hanno una estensione di circa 7,5 km.

A causa delle deformazioni subite in seguito all'Orogenesi Ercinica tali concentrazioni risultano intensamente piegate e le parti più superficiali hanno subito nel tempo intensi fenomeni di ossidazione.

Nella zona sono presenti adunamenti a Solfuri e ad Ossidati la cui entità va dalla decina di migliaia di tonnellate ai milioni di tonnellate.

Tra i giacimenti a Solfuri, i più importanti sono quelle dell'area di Acquaesi: Marx, Marx nord e Tetto S. Marco mentre i giacimenti a Ossidati più importanti si hanno a Nebida: Alice e Regione.

Di minore interesse sono le masse a Solfuri Garibaldi, Cavour, rampa S. Marco e le masse ad Ossidati Peloggio, Congo, Thomas, Contatto, Montecani e Podestà.

La paragenesi metallica dominante è data da Blenda, Galena e Pirite per quanto attiene ai Solfuri; fra gli Ossidati le fasi più diffuse e frequenti sono la Smithsonite, la Cerussite e la Limonite mentre subordinate si ritrovano l'Anglesite, l'Emimorphite e la Fosgenite. La ganga è prevalentemente carbonatica ed è costituita da Calcite e Dolomite; raramente e subordinatamente si osserva una ganga quarzosa.

4.2 Cenni storici sulle concessioni minerarie dell'area di Masua

4.2.1 Il percorso storico della Miniera

Nella gestione della Miniera di Masua, cui fanno capo diverse concessioni, si sono succedute nel tempo varie società (Artizzu et al., 1991, Pillola 1994, SAMIM, 1984).

I lavori di scavo iniziarono dopo il 1859, quando fu concesso il diritto di ricerca alla Società Anonima delle Miniere di Montesanto che acquistò l'area di Masua dal cuoco Paolo Vacatello che vi aveva effettuato ricerche saltuarie, ottenendone, con Regio Decreto del 1° febbraio 1863, la concessione per la sola coltivazione dei minerali di piombo argentifero su una superficie di 399 ettari. In seguito con R.D. del 17 settembre 1872, la concessione fu estesa anche alla coltivazione dei minerali di zinco e, con R.D. del 18 maggio 1890, venne ampliata in estensione.

La Società Anonima di Montesanto, prima ancora di averne ottenuto la concessione, costruì nel 1862 a Masua una fonderia per i minerali di piombo che nei suoi circa trent'anni di attività produsse più di 25.100 tonnellate di piombo d'opera.

Agli inizi del 1900, la concessione venne ceduta alla Società Miniere di Lanusei che, dopo alcuni anni, venne acquistata dalla società belga Vieille Montagne già assegnataria della concessione di Monte Cani (R.D. del 23 dicembre 1888).

Sotto la direzione della società belga, vennero costruiti gli impianti e le strutture e tra il 1923 e il 1924 l'ingegner Cesare Vecelli progettò e realizzò, sulla parete rocciosa a picco sul mare di fronte al faraglione Pan di Zuccherò, un porto, denominato Porto Flavia in omaggio alla propria figlia.

Il porto era dotato di un sistema di caricamento dei minerali, direttamente sulle barche attraccate al di sotto, costituito da 9 silos e nastro trasportatore. Prima di allora il minerale veniva trasportato con carri a buoi dalla miniera della spiaggia di Masua e quindi in seguito caricato sulle "bilancelle", tipiche barche a vela carlofortine, che lo trasportavano fino a Carloforte. Da qui una volta caricato nelle navi, partiva per le diverse destinazioni. Questo fatto rappresentava un enorme costo per la società.

Successivamente, grazie al Decreto Ministeriale del 16 gennaio 1929, la Vieille Montagne, ottenne la concessione di Acquaresi e con D.M. dell'8 febbraio 1930 quella di Pubuxeddu.

Poiché la Vieille Montagne (D.M. del 16 maggio 1941) venne dichiarata decaduta, la concessione di Masua venne trasferita alla SAPEZ S.p.A., con D.M. del 19 aprile 1943.

Le concessioni di Monte Cani, Acquaresi e Pubuxeddu, a cui in seguito si aggiunse anche quella di Nebida, passarono alla stessa società tre anni più tardi (D.M. 8 giugno 1946).

Nel 1956 le sopra citate concessioni passarono all'AMMI (Azienda Minerali Metallici Italiani) che nel 1969 divenne AMMI Sarda; nel 1979 passarono alla SAMIM e infine, nel 1987, alla SIM (Società Italiana Miniere) che la gestì fino al settembre 1998, data in cui l'attività mineraria cessò definitivamente.

4.2.2 Il ciclo produttivo nelle concessioni di Masua

In tempi recenti, nelle concessioni di Acquaresi e Nebida, fu applicata la coltivazione per sub-level stoping con perforazione a ventaglio. Il materiale ricavato veniva frantumato in sotterraneo per mezzo di un frantoio a mascelle (fino alla dimensione di 300 mm), caricato su rotaie e, attraverso la galleria di carreggio Ornella (costruita negli anni '60 per il trasporto del grezzo dalle concessioni all'impianto di trattamento di Masua), giungeva al suddetto impianto (AMS; Guarascio et al., 1979).

Negli impianti di Masua venivano quindi trattati i minerali dei giacimenti a Solfuri di zinco e piombo (Blenda e Galena) e i giacimenti a Ossidati di zinco e piombo (Smithsonite e Cerussite) provenienti dalle concessioni di Masua, Monte Cani, Acquaresi, Pubuxeddu e Nebida.

4.2.2.1 *Trattamento degli ossidati*

(AMS, Castany 1967; Guarascio M., 1979; ICRAM 96-99).

Durante gli anni ci sono stati diversi processi di arricchimento dei minerali Ossidati:

- 1880-1950: arricchimento per calcinazione con forni rotativi Oxland, per i materiali fini, e forni a tino, per quelli più grossi;
- 1900-1952: arricchimento per gravimetria con tavole a scosse, per i materiali fini, e con crivelli, per quelli di dimensioni 6-25 mm.

Tra il 1943 e il 1947, essendo stata fermata la produzione, si proseguì con lavori di manutenzione esclusiva degli impianti di trattamento.

- 1952-1968: arricchimento per flottazione che venne interrotto a causa degli elevati costi
- 1968-1977: arricchimento per sink-float (+ waelz); anche questo processo però venne interrotto a causa dei costi elevati dovuti per la maggior parte all'aumento del prezzo del Carbone causato dalla crisi petrolifera e per un calo del prezzo dello zinco;
- 1978-1980: arricchimento con un trattamento sperimentale per flottazione con recupero dei fini attraverso centrifuga Humboldt.

Nel 1981 la produzione di zinco e piombo dai minerali Ossidati venne temporaneamente sospesa per poi cessare definitivamente nel 1982 a causa di due principali motivi:

- 1) difficoltà nella filtrazione in quanto il 30% del tout-venant era materiale molto fine;
- 2) bassi rendimenti di zinco e piombo.

Arricchimento per Calcinazione

Attraverso la calcinazione veniva ridotto del 25% il peso dei minerali utili (per eliminazione della maggior parte della CO₂ e dell'acqua) e si produceva un notevole risparmio nei costi di trasporto e un immediato utilizzo metallurgico.

Arricchimento per sink-float + trattamento Waelz

Il trattamento per sink-float è essenzialmente un processo di arricchimento gravimetrico.

In testa all'impianto sink-float era presente un impianto di frantumazione in corrente d'acqua (costituito da un vaglio sgrossatore a barrotti, un frantoio a mascelle, una sfangatrice a tamburo, un vaglio a 2 piani, un altro frantoio a mascelle, un vaglio a 1 piano, un separatore elettromagnetico a nastro, un detector di metalli, un frantoio rotativo e altri 3 vagli a 1 piano) che ripartiva il materiale in 2 classi: fini, <0,5 mm e granulati, 0,5 – 12 mm.

I materiali fini, che costituivano circa il 30% del grezzo, venivano addensati con una serie di cicloni e campionati: l'over veniva inviato ad un addensatore avente diametro di 30

metri e da lì, assieme all'under, alla filtrazione. Dopo la filtrazione, quindi, i fini venivano inviati direttamente al trattamento termico in forno rotativo Waelz a Portovesme dove si realizzava l'estrazione del piombo e dello zinco per volatilizzazione.

I granulati, che costituivano circa il 70% del grezzo, venivano invece inviati all'impianto di preconcentrazione costituito da 2 sezioni sink-float Dyna Whirpool (DWP) in parallelo cui il processo di arricchimento avveniva per separazione del sink (concentrato) e del float (sterile) attraverso un processo di centrifugazione dinamica utilizzando un mezzo denso di peso specifico intermedio tra quello della ganga e quello del materiale utile (galena e blenda). Il sink veniva poi inviato assieme ai fini al trattamento in forno Waelz.

4.2.2.2 *Trattamento dei solfuri*

Il processo di arricchimento dei Solfuri prevedeva un trattamento di preconcentrazione per sink-float DWP + flottazione, previo ciclo di frantumazione.

Sia l'impianto di frantumazione che quello di prearricchimento per sink-float era il medesimo utilizzato per i minerali Ossidati. L'unica variazione consisteva nel recupero dei materiali fini che dalla frantumazione, anziché essere inviati alla filtrazioni, venivano inviati direttamente alla flottazione.

Con il trattamento di preconcentrazione per sink-float si eliminava gran parte dello sterile (float) che veniva venduto come inerte e il materiale utile (sink) veniva inviato prima alla macinazione e poi alla flottazione.

La flottazione della Galena e della Blenda avveniva in due stadi successivi:

- nel primo stadio si faceva flottare la Galena
- nel secondo stadio si faceva flottare la Blenda

La flottazione determinava la produzione di un unico concentrato (concentrato bulk costituito da Galena e da Blenda, che veniva inviato ad un addensatore, filtrato e trasportato all'impianto di Portovesme) e di un rifiuto che veniva pompato fino al bacino sterili.

Nel 1976 l'impianto di flottazione esistente venne ristrutturato, cosicché la capacità aumentò fino a 1.500 t/g. Nel 1977 fu realizzato un nuovo impianto della capacità di 2.500 t/g (AMS; Castany 1967).

Dalla fine del 1985 alla chiusura dell'attività mineraria (settembre 1998), il processo di flottazione venne fermato in quanto fu raggiunto il colmo del bacino degli sterili e, a causa del disastro di Stava, non venne autorizzato dalle autorità competenti la realizzazione del nuovo bacino. Di conseguenza, nell'impianto di Masua, veniva effettuato solo il trattamento di

preconcentrazione ed il sink prodotto veniva trasportato e trattato nell'impianto di flottazione a Campo Pisano (AMS).

4.3 Gli sterili di flottazione di Masua

Il trattamento di elevate quantità di minerali grezzi provenienti dalle concessioni di Masua e limitrofe (Monte Cani, Acquaresi, Pubuxeddu, Nebida), effettuato presso gli impianti di Masua, ha prodotto la costituzione di notevoli quantità di sterili.

La produzione dei concentrati di Pb e Zn della laveria di Masua è stata variabile nel corso del tempo: nel 1977, con il potenziamento degli impianti di flottazione, si raggiunse la produzione media di 2.250 t/g (circa il 90% del grezzo). (AMS; Castany 1967).

Attualmente a Masua si trovano diversi accumuli di materiali sterili, disposti a valle degli impianti ormai dismessi, riconducibili a quattro diverse tipologie di residui:

- A1: fanghi provenienti dal trattamento dei grezzi Calaminari;
- A2: fini mineralizzati con granulometria inferiore a 0.5 mm;
- A3: grezzi ossidati;
- A4: granulati provenienti dall'impianto di prearricchimento;

Sono inoltre presenti due grandi bacini di decantazione che contengono gli sterili derivanti dal processo di arricchimento per sink-float DWP e fanghi di flottazione.

L'area in cui ricadono l'impianto ed i bacini di decantazione è localizzata a Nord Ovest di Masua, in località denominata "Campusantu Becciu", e si estende sul versante occidentale del rilievo calcareo culminante nella Punta Cortis, posta a quota 502 m s.l.m. ed a monte dell'abitato di Masua, a circa 1,5 km dalla costa.

La litologia del sito presenta una formazione argilloso-scistosa del Cambrico medio. Si tratta di scisti generalmente grigio verdi, fatta eccezione di qualche livello violaceo, con accentuata scistosità diretta prevalentemente NO – SE e immersione a Nord – Est con valori oscillanti tra 50° - 85°.

In alcuni punti dell'area interessata, i piani di scistosità sono frequentemente riempiti da silice secondaria di ricircolazione. La generale immersione a Nord – Est delle bancate scistose comporta una tipica struttura a reggipoggio con immersione contraria a quella del pendio, situazione che generalmente esclude la possibilità di smottamenti di banchi rocciosi verso il basso.

Nella parte più interna del fondovalle gli scisti sono ricoperti da una debole formazione attuale di detrito incoerente.



Figura 4.2: Bacini di decantazione di Masua.

A quote comprese tra 130 e 140 m s.l.m. affiorano alcuni banchi di calcescisti del cambrico Medio che fanno da termine di transizione ai calcari, sempre del Cambrico, che bordano la zona alle quote più elevate.

Morfologicamente la zona si presenta abbastanza regolare, con pendii leggermente ripidi ma uniformi.

Da un punto di vista idrologico la roccia è da considerarsi praticamente impermeabile, data la totale componente argillosa.

Isolate e deboli manifestazioni di risorgive acquifere si notano in alcuni punti di contatto tra la formazione scistosa basale e l'esile coltre di detrito superficiale.

La zona fu a suo tempo giudicata idonea per la localizzazione dei bacini per la permeabilità praticamente nulla e per le caratteristiche geomeccaniche del substrato di natura argillo-scistosa.

Da un punto di vista altimetrico l'area occupata dai bacini è compresa approssimativamente tra le quote +70 e +120 m s.l.m.

Come precedentemente affermato, gli sterili disposti all'interno dei bacini, sono quelli prodotti dall'impianto di trattamento di Masua nel periodo compreso tra 1968 ed il 1985 e provenienti dai giacimenti a Solfuri e Ossidati di zinco e piombo (Smithsonite e Cerussite).

I due bacini sono stati realizzati costruendo due argini mediante tecnica *upstream* (crescita a monte), utilizzando inizialmente materiale calcareo a granulometria grossolana proveniente dalle operazioni di tracciamento. Successivamente si è proceduto all'innalzamento degli argini con sovrapposizione di ulteriore materiale ed arretramento verso monte.

La torbida veniva riversata lungo il perimetro dell'argine mediante cicloni addensatori. Questi consentivano agli elementi più grossolani di distribuirsi lungo la parete interna dell'argine assicurandone l'impermeabilizzazione, mentre gli elementi più fini sedimentavano più lontano dall'argine.

La stima dei volumi dei due bacini di Masua è stata effettuata utilizzando 4 sezioni longitudinali che hanno fornito un volume complessivo pari circa $2,5 \text{ Mm}^3$ ed una superficie occupata di circa 120.000 m^2 .

I tenori medi dei principali metalli contenuti negli sterili, determinati dalla SAMIM nel 1984, rispondevano ai dati riportati nella seguente (Tabella 4.1).

Tabella 4.1: Contenuto medio dei principali metalli contenuti negli sterili (SAMIM, RIMIN, 1984).

Parametro	Concentrazione
Piombo	0,20%
Zinco	0,55%
Ferro	0,70%
Rame	0,01%
MgO	2,50%
SiO ₂	7,00%
S	0,97%

All'epoca furono prelevati alcuni campioni di sterili dai bacini a profondità comprese tra 4,40 – 5,00 m dal p.c. e 17,50 e 18,10 m dal piano di campagna (Tabella 4.2).

La loro composizione granulometrica risultò quella di sabbie fini – limose, prive di argilla con valori del passante a 75 µm pari al 65%, per il campione più superficiale, e 84%, per il campione più profondo. Non manifestarono plasticità ed il passante a 6 µm fu pari a 12%, per il primo, e 19% per il secondo. Venne confermata così una già nota stratificazione secondo la quale i fini sono prevalentemente concentrati sul fondo.

Sul substrato scistoso furono eseguite prove di permeabilità in situ che fornirono il valore di $2,2 \times 10^{-8}$ m/s.

L'umidità naturale è risultata variabile tra il 17% ed il 24%; la densità secca in condizioni indisturbate variabile tra 2.020 e 2.130 kg/m³. L'Indice dei vuoti naturale intorno a 0,61; la massa volumica dei grani pari a 2.750 kg/m³.

Tabella 4.2: Caratteristiche fisiche medie degli sterili (SAMIM, RIMIN, 1984).

Proprietà	Profondità del campione di riferimento	
	4,40 – 5,00 m dal p.c.	17,50 – 18,10 m dal p.c.
- 75 µm	65%	84%
- 6 µm	12%	19%
IP	0	0
Umidità naturale	17% - 24%	
Densità secca	2.000 – 2100 kg/m ³	
Indice dei vuoti	0,61	
Massa volumica dei grani	2.750 kg/m ³	

Capitolo 5 Campionamento e caratterizzazione degli sterili di Masua

5.1 Campionamento e caratterizzazione preliminare degli sterili di Masua

Il campionamento degli sterili di flottazione di Masua è stato effettuato attraverso sei carotaggi, realizzati lungo l'asse centrale dei bacini inferiore e superiore (identificate rispettivamente con le lettere A e B), Figura 5.1, ed eseguiti mediante un carro di perforazione Comacchio modello MC 450P in dotazione alla società IGEA S.p.A. Figura 5.2, corredato di sistema di campionamento indisturbato Geoprobe® (*DT32 doppio carotiere*) in fustelle in PETG, Figura 5.3

I dati relativi a sondaggi sono riportati nella sottostante.

Tabella 5.1: Piano di carotaggi, campionamenti ed analisi eseguito sui bacini di Masua

Sigla Bacino	Sigla Sondaggio	Profondità, (m)	Distanza dall'argine (m)	Numero trince del sondaggio	Numero campioni per analisi granulometrica	Analisi chimiche su ogni campione e classe granulometrica
Superiore B	B9	42.2	10	3	3-4	Analisi 12 elementi in traccia 15 cessioni pH
	B7	34.2	50	3	4	
	B3	13.6	90	3	4	
Inferiore A	A6	34.4	10	4	3-4	
	A8	35.0	50	3	3-4	
	A3	27.0	90	3	3	

Le carote prelevate sono state campionate longitudinalmente dopo essere state aperte mediante l'apparecchiatura Geoprobe DT325 Liner Cutter (Figura 5.3).

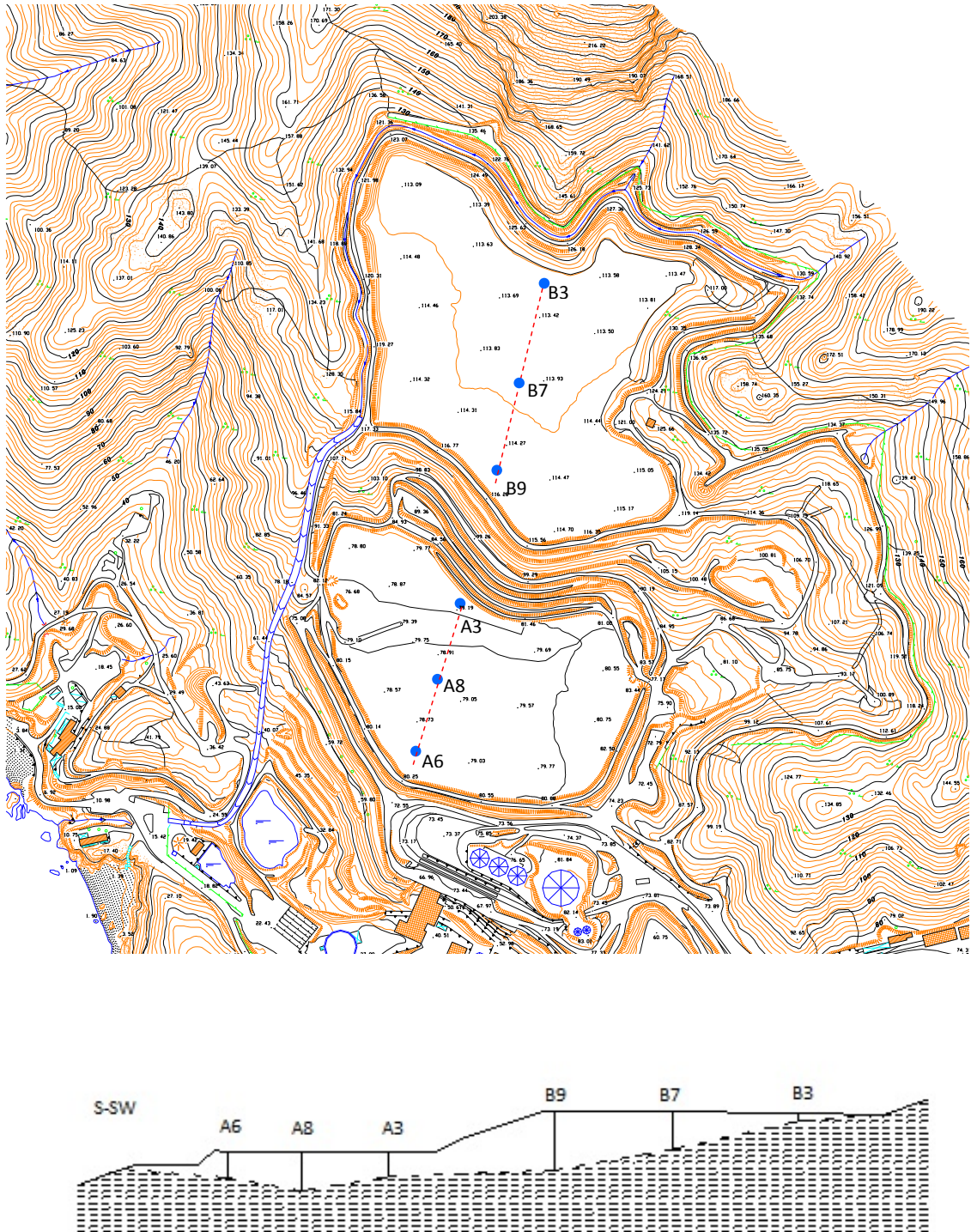


Figura 5.1: Ubicazione dei sondaggi.

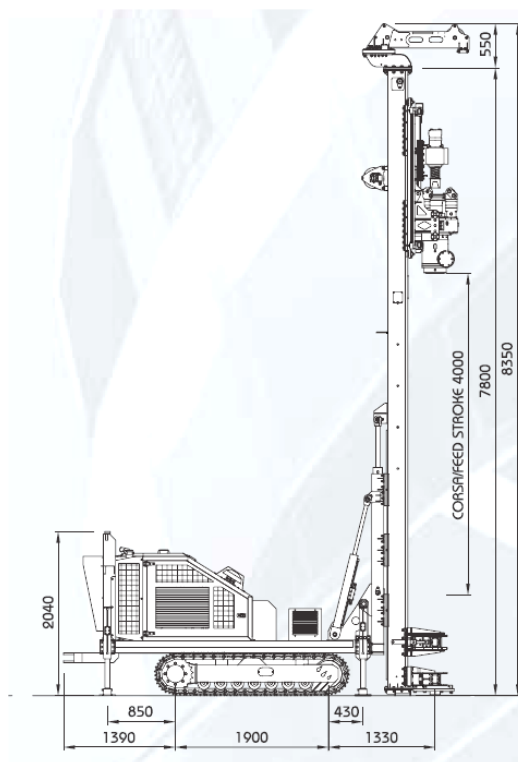


Figura 5.2: Perforatrice idraulica Comacchio MC 450 P1 impiegata per la campionatura.



Figura 5.3: Sistema di campionamento in continuo ed indisturbato Geoprobe DT32.

La lunghezza complessiva dei carotaggi effettuati, è risultata pari a 186,4 m. Ciascun carotaggio è stato suddiviso in 3 o 4 tratti di lunghezza variabile in funzione delle differenti caratteristiche riscontrate mediante indagine visiva (dimensioni granulometriche, colore).

Sono stati così ottenuti 19 campioni successivamente caratterizzati mediante analisi granulometriche (Allegato 1).

Si osserva che la percentuale di fini (diametro < 38 μ m) aumenta principalmente per effetto della profondità. In particolare, per i campioni prelevati in prossimità del basamento. Lo stesso aspetto si rileva, sebbene in via minore, anche all'aumentare della distanza dall'argine e nel passaggio dal bacino inferiore (A) a quello superiore (B). L'effetto più marcato è quello della profondità di prelievo del campione.

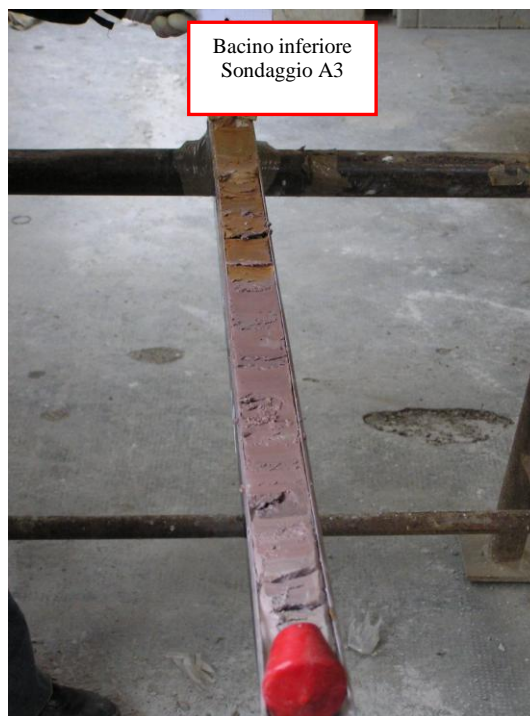


Figura 5.4: Tratto di carota prelevato.

Dei 19 campioni ottenuti dai 6 sondaggi, ne sono stati selezionati 8, su cui sono state eseguite le analisi diffrattometriche, con lo scopo di individuare le principali fasi mineralogiche (Allegato 2). Le analisi mettono in evidenza che le principali componenti sono calcite, dolomite e quarzo.

Ogni singolo trancia di campionamento è stata sottoposta ad analisi chimica e ad un test di eluizione, eseguito secondo la norma UNI 10802 (UNI, 2005) (Allegato 3).

La concentrazione dei metalli pesanti riscontrata negli eluati è stata confrontata con le concentrazioni soglia di contaminazione per le acque sotterranee riportate in Tab. 2, All. 5, Titolo V del D.Lgs. 152/2006 (G.U.R.I., 2006).

Dalle risultanze analitiche si osserva che tutti i 19 campioni presentano lo stesso grado di pericolosità, individuato da concentrazioni (Pb, Cd, Zn) sul secco superiori ai limiti indicati in Tabella 1, colonne A e B del D.Lgs. 152/06 All. 5 al Titolo V (Concentrazione soglia di contaminazione nel suolo e nel sottosuolo riferiti alla specifica destinazione d'uso dei siti da bonificare) (G.U.R.I., 2006). Inoltre le cessioni sul Pb risultano in genere superiori sia ai limiti previsti per le acque sotterranee (Tab. 2, All. 5, Titolo V del D.Lgs. 152/2006), sia ai limiti di concentrazione nell'eluato per l'accettabilità in discarica per rifiuti inerti (Tabella 2, D.M.

27/09/2010 ((G.U.R.I., 2010 a)). Tuttavia le concentrazioni dei metalli pesanti negli eluati sono inferiori ai limiti per l'accettabilità in discariche per rifiuti non pericolosi (Tabella 2, D.M. 27/09/2010 ((G.U.R.I., 2010 a))).

Da quanto riscontrato, il rifiuto è classificato come un *rifiuto speciale non pericoloso* ai sensi della Tabella 5 del D.M. 27/09/2010.

Tale condizione giustifica la necessità di applicare un processo di inertizzazione del rifiuto di flottazione, allo scopo di ridurre il grado di pericolosità e/o consentirne l'eventuale riutilizzo come materiale per il riempimento di vuoti di coltivazione mineraria, in accordo con la normativa di settore.

5.2 Caratterizzazione del campione omogeneo di Masua

Dalle analisi chimiche precedentemente illustrate si è potuto rilevare che i campioni esaminati hanno manifestato caratteristiche chimico-fisiche con il medesimo grado di pericolosità. Si è proceduto alla costituzione di un campione omogeneo di rifiuto sul quale sono state condotte le successive prove sperimentali.

Tale campione è stato realizzato miscelando quantità di rifiuto dei singoli tratti di carota proporzionali alla potenza degli stessi. Il campione è stato dunque analizzato come di seguito.

5.2.1 Caratterizzazione mineralogica mediante analisi XRD

Il campione omogeneo dei bacini sterili dell'area mineraria di Masua è stato caratterizzato mediante analisi XRD (X-ray diffraction) al fine di individuare le principali fasi mineralogiche presenti.

A tal scopo è stato utilizzato un diffrattometro Rigaku completamente automatizzato operante secondo le seguenti condizioni strumentali :

- riga Cu – K α
- filtro di Ni
- tensione di accelerazione 30 kV
- intensità di corrente 30 mA.

L'identificazione delle fasi è stata eseguita per confronto con l'indice JCPDS.

Dallo spettro del campione rappresentativo del bacino sterile, riportato in Figura 5.5, sono perfettamente identificabili esiti di diffrazione riferibili principalmente a Calcite (CaCO_3), Dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) e, in subordine, Quarzo (SiO_2).

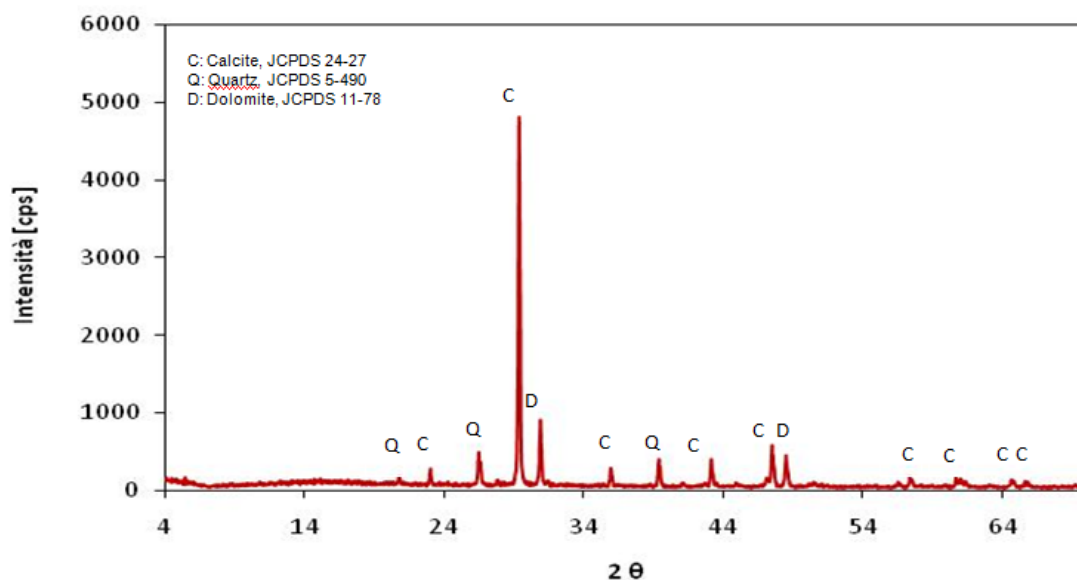


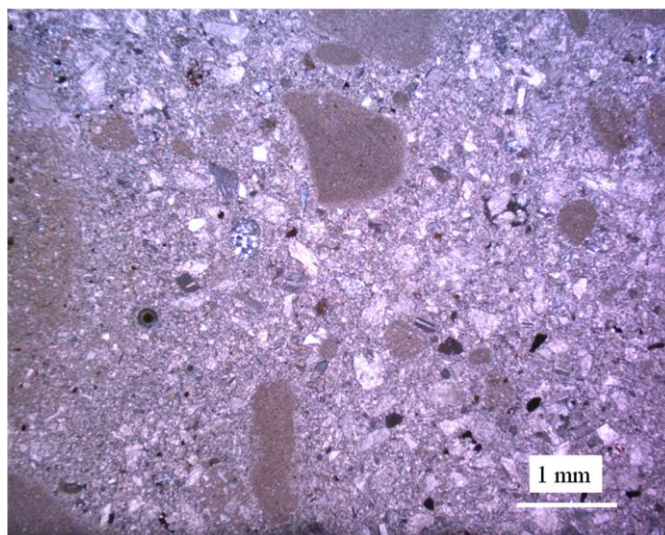
Figura 5.5: Analisi diffrattometrica a raggi X del campione omogeneo dei bacini sterili di Masua.

5.2.2 Caratterizzazione minero-petrografica mediante microscopio ottico

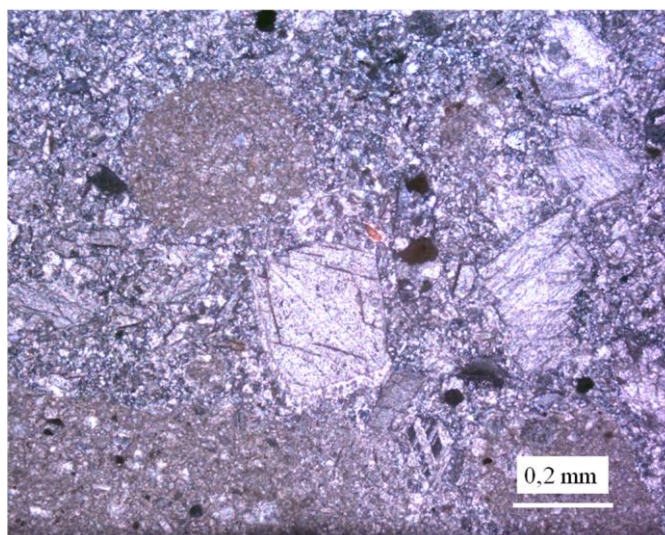
L'analisi al microscopio ottico di una sezione del rifiuto di Masua rivela la presenza delle fasi mineralogiche individuate mediante analisi diffrattometrica. Nell'immagine ripresa con 25 ingrandimenti (Figura 5.6 a) si osservano diversi nuclei di calcite microcristallina, calcite spatica, frammenti di dolomia, scisto e quarzo immersi in una pasta calcitica.

In Figura 5.6b (100 ingrandimenti) si individuano alcune formazioni di minerali ossidati, probabilmente ossidi di ferro.

L'analisi a 200 ingrandimenti (Figura 5.6c) consente di individuare qualche frammento di struttura concrezionata, probabile calamina di ossidati di Zn, Fe ecc.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.6: immagini riprese al microscopio ottico di una sezione del campione omogeneo del rifiuto di Masua: 25, 100, 200 ingrandimenti (a,b,c).

5.2.3 Caratterizzazione fisica: analisi granulometrica e densità assoluta

Si è proceduto alla vagliatura di una porzione rappresentativa del campione con tecnica ad umido, con l'ausilio di una vasca ad ultrasuoni per la separazione delle particelle aggregate.

La analisi granulometriche mettono in evidenza che trattasi di materiale classificabile come sabbia fine/limo. I risultati dell'analisi granulometrica sono riportati in Tabella 5.2 e diagrammati in scala logaritmica in Figura 5.7.

Il rifiuto è caratterizzato da una importante percentuale di materiale fine, pari al 55% di passante, con granulometria inferiore a 38 μm .

Tabella 5.2: Analisi granulometrica del campione omogeneo.

Classe granulometrica	Peso	Resa	Peso cumulativo trattenuto	Peso cumulativo Passante
[mm]	[g]	[%]	[%]	[%]
+ 0,295	0	0	0	-
- 0,295 + 0,150	53,6	16,23	16,23	100,00
- 0,150 + 0,106	28,2	8,54	24,77	83,77
- 0,106 + 0,075	24,7	7,48	32,25	75,23
- 0,075 + 0,053	16,2	4,91	37,16	67,75
- 0,053 + 0,038	26,3	7,96	45,12	62,84
- 0,038 + 0,020	39	11,81	56,94	54,88
- 0,020 + 0,010	67	20,29	77,23	43,06
- 0,010 + 0,005	19,55	5,92	83,15	22,77
- 0,005	55,65	16,85	-	16,85

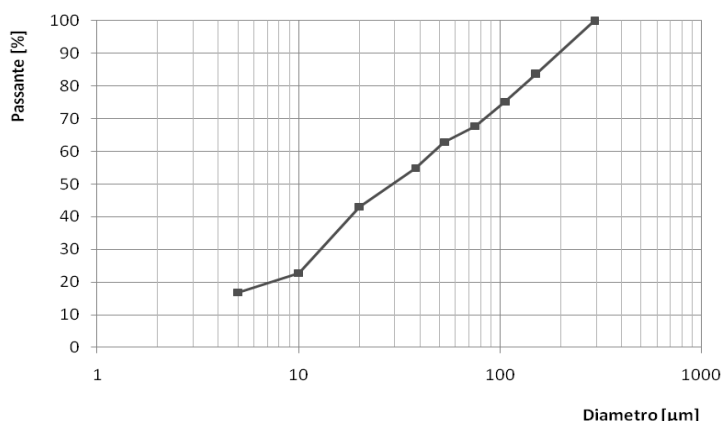


Figura 5.7: curva granulometrica del campione omogeneo.

Il peso specifico del rifiuto, determinato mediante picnometro ad Elio (modello AccuPyc 1330 V2.01, Micrometrics Instruments), è risultato essere pari a $2,78 \text{ g/cm}^3$.

5.2.4 Caratterizzazione chimica

Il rifiuto mineralurgico è stato analizzato per determinare la concentrazione degli elementi maggiori, espressi in % rispetto alla massa di campione finalizzato, e la perdita al fuoco (LOI). A tal proposito si è proceduto alla fusione mediante tetraborato di litio di una porzione rappresentativa del campione, e alla solubilizzazione della lente di fusione con acido nitrico diluito (Boar et al., 1970). Gli elementi sono stati determinati mediante ICP/OES (Inductively Coupled Plasma- Optical Emission Spectroscopy).

Nel caso specifico è stato utilizzato lo spettrometro modello Optima 7000 DV ICP-OES della PerkinElmer. La perdita al fuoco LOI (Loss On Ignition) è stata valutata attraverso la riduzione di massa di una porzione di ciascun campione, posto in muffola alla temperatura di 950°C per 1 ora. I risultati sono riportati in Tabella 5.3:

Tabella 5.3: analisi chimica dei componenti maggiori e perdita al fuoco (LOI).

Parametro	%
Al_2O_3	0,8
Fe_2O_3	1,1
MnO	0,1
MgO	2,1
CaO	46,9
K_2O	0,3
Na_2O	0,01
TiO_2	0,04
P_2O_5	0,05
SiO_2	6,6
LOI	39,2
Totale	97,1

Oltre alle analisi degli elementi maggiori sono state effettuate le determinazioni degli elementi in tracce presenti nel rifiuto.

Le analisi mostrano elevate concentrazioni di Zn, Cd e Pb, con valori al di sopra dei limiti previsti dal D.Lgs. 152/2006 (Tab. 1 All. 5 Titolo V (G.U.R.I., 2006) per le aree ad uso commerciale ed industriale.

Tabella 5.4: Analisi chimiche del rifiuto. (Limite *: CSC D.Lgs. 152/2006, tab. 1 all. 5 al Titolo V, colonne A e B per le aree ad uso commerciale ed industriale (G.U.R.I., 2006). Concentrazione degli elementi in traccia espressa in mg/kg.

Campione	pH	As	Cd	Cr _{tot}	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	Zn	SO ₄	S _{tot}	CN _(liberi)	Fluoruri
Limite *	-	20 - 50	2 - 15	150 - 800	120 - 600	-	1 - 5	-	120 - 500	100 - 1000	10 - 30	3 - 15	150 - 1500	-	-	1 - 100	100 - 2000
Rifiuto	8,1	8,2	56,2	7,8	20	8495	3,1	976	4,6	2354	2	2,6	7860	7990	559	<1	4,6

Tabella 5.5: Test di cessione del rifiuto. (Limite I: CSC nelle acque sotterranee Tab 2, All. 5, Titolo V del D.Lgs. 152/2006 (G.U.R.I., 2006); Limite II: limiti di concentrazione nell'eluato per l'accettabilità in discarica per rifiuti inerti, Tabella 2, D.M 27/09/2010 (G.U.R.I., 2010 a); Limite III: limiti di concentrazione nell'eluato per l'accettabilità in discarica per rifiuti non pericolosi, Tabella 5, D.M 27/09/2010 (G.U.R.I., 2010 a). Concentrazione degli elementi in traccia espressa in mg/l.

Campione	pH	As	Cd	Cr _{tot}	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	Zn	SO ₄	CN _(liberi)
Limite I	-	0,010	0,005	0,050	1	0,200	0,001	0,050	0,020	0,010	0,005	0,010	3	250	0,050
Limite II	-	0,05	0,004	0,05	0,2	-	0,001	-	0,04	0,05	0,006	0,01	0,4	600	-
Limite III	-	0,2	0,02	1	5	-	0,005	-	1	1	0,07	0,05	5	2000	0,5
Rifiuto	8,20	<0,001	<0,0005	<0,005	<0,01	0,229	<0,0005	0,061	<0,002	0,103	<0,0005	<0,001	0,376	98,85	<0,05

Sono state effettuate inoltre analisi chimiche sulle singole classi granulometriche per valutare la distribuzione dei contaminanti nelle diverse frazioni dimensionali: il Pb risulta concentrato prevalentemente nelle classi più fini (circa il 40% del Pb si trova nelle classi sotto i 53 µm) mentre per gli elementi Zn e Cd si osserva una sensibile diminuzione delle concentrazioni nelle classi granulometriche comprese tra 38 e 10 µm. Questa differente concentrazione dei metalli nelle classi dimensionali è imputabile alle diverse caratteristiche di flottabilità delle varie classi dimensionali dei minerali in questione (galena e blenda).

I test di eluizione, realizzati secondo le metodiche previste dalla norma UNI 10802 (UNI, 2005) ed effettuati sia sul rifiuto tal quale che sulle singole classi granulometriche, evidenziano che l'unico contaminante che supera le CSC per le acque sotterranee è il **piombo**.

Ai sensi del D.Lgs. 152/2006 e D.M 27/09/2010, il rifiuto è classificabile come rifiuto speciale non pericoloso.

Tabella 5.6: Analisi chimiche delle classi granulometriche (d.l.: detection limit; n.d.: non determinato). (Limite *: CSC D.Lgs 152/2006, tab. 1 all. V, colonne A e B per le aree ad uso commerciale ed industriale (G.U.R.I., 2006)). Concentrazione degli elementi in traccia espressa in mg/kg.

Classi granulometriche		As	Cd	Crtot	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	Zn	SO4	CN(liberi)
Limite *		20 - 50	2 - 15	150 - 800	120 - 600	-	1 - 5	-	120 - 500	100 - 1000	10 - 30	3 - 15	150 - 1500	-	1 - 100
-295	150	5,950	57,52	< d.l.	< d.l.	9401	3,95	870	11,90	1319	1,983	< d.l.	8201	n.d.	n.d.
-150	106	5,833	69,02	< d.l.	< d.l.	15748	3,17	978	12,64	1546	0,972	< d.l.	11646	n.d.	n.d.
-106	75	7,918	68,29	< d.l.	< d.l.	17825	2,71	1000	10,89	2187	1,979	< d.l.	10936	n.d.	n.d.
-75	53	7,882	63,05	< d.l.	< d.l.	19320	2,94	1033	9,85	2227	1,970	< d.l.	10335	n.d.	n.d.
-53	38	6,595	60,65	< d.l.	< d.l.	19596	2,39	1016	8,95	2396	0,994	< d.l.	9216	n.d.	n.d.
-38	20	5,951	54,56	< d.l.	< d.l.	13064	2,00	890	8,93	2371	0,992	< d.l.	6864	n.d.	n.d.
-20	10	4,945	50,44	< d.l.	17,80	9998	1,35	783	10,88	2205	0,989	< d.l.	5103	n.d.	n.d.
-10	5	8,803	64,56	< d.l.	44,50	16559	3,11	895	64,56	3932	2,934	< d.l.	8148	n.d.	n.d.
-5	-	12,83	68,11	< d.l.	82,08	21451	3,03	956	42,45	4669	3,949	< d.l.	9131	n.d.	n.d.

Tabella 5.7: Test di cessione sulle classi granulometriche (Limite *: CSC nelle acque sotterranee Tab. 2, All. 5, Titolo V del D.Lgs. 152/2006 (G.U.R.I., 2006)). Concentrazione degli elementi espressa in mg/l.

Classi granulometriche		As	Cd	Cr _{tot}	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	Zn	SO ₄	CN _{liberi}
Limite *		0,01	0,005	0,05	1	0,2	0,001	0,05	0,02	0,01	0,005	0,01	3	250	0,05
-295	150	< 0,001	< 0,0005	< 0,005	< 0,01	0,448	< 0,0005	0,006	< 0,002	0,06	< 0,0005	< 0,001	0,091	88,89	< 0,05
-150	106	< 0,001	< 0,0005	< 0,005	< 0,01	0,064	< 0,0005	< 0,005	< 0,002	0,057	< 0,0005	< 0,001	0,044	< 10	< 0,05
-106	75	< 0,001	< 0,0005	< 0,005	< 0,01	0,072	< 0,0005	< 0,005	< 0,002	0,067	< 0,0005	< 0,001	0,058	< 10	< 0,05
-75	53	< 0,001	< 0,0005	< 0,005	< 0,01	0,076	< 0,0005	< 0,005	< 0,002	0,096	< 0,0005	< 0,001	0,071	< 10	< 0,05
-53	38	< 0,001	< 0,0005	< 0,005	< 0,01	0,073	< 0,0005	< 0,005	< 0,002	0,105	< 0,0005	< 0,001	0,088	< 10	< 0,05
-38	20	< 0,001	< 0,0005	< 0,005	< 0,01	0,095	< 0,0005	< 0,005	< 0,002	0,121	< 0,0005	< 0,001	0,064	< 10	< 0,05
-20	10	< 0,001	< 0,0005	< 0,005	< 0,01	0,081	< 0,0005	< 0,005	< 0,002	0,118	< 0,0005	< 0,001	0,090	< 10	< 0,05
-10	-	< 0,001	< 0,0005	< 0,005	< 0,01	0,136	< 0,0005	< 0,005	< 0,002	0,117	< 0,0005	< 0,001	0,117	< 10	< 0,05

Allegati al Capitolo 5

CAMPIONAMENTO E CARATTERIZZAZIONE PRELIMINARE DEGLI STERILI DI FLOTTAZIONE DI MASUA

Analisi delle singole trincee di sondaggio

Allegato 1: Analisi granulometriche

BACINO SUPERIORE

Tabella 5.8: Analisi granulometrica del sondaggio B3 (0 – 13,60 m).

Area Mineraria MASUA: Sondaggio B3								
Camp.1 (0,00 - 3,40 m)			Camp. 2 (3,40 - 8,40 m)			Camp. 3 (8,40 - 13,60 m)		
Classi granulometriche [mm]	Trattenuto cumulato [%]	Passante cumulato [%]	Classi granulometriche [mm]	Trattenuto cumulato [%]	Passante cumulato [%]	Classi granulometriche [mm]	Trattenuto cumulato [%]	Passante cumulato [%]
.+ 0,147	2.93	97.07	.+ 0,147	1.60	98.40	.+ 0,147	0.08	99.93
0,147 + 0,075	11.16	88.845	0,147 + 0,075	8.72	91.28	0,147 + 0,075	0.55	99.45
0,075 + 0,038	19.45	80.555	0,075 + 0,038	17.59	82.41	0,075 + 0,038	2.06	97.94
0,038 + 0,010	40.72	59.285	0,038 + 0,010	39.68	60.32	0,038 + 0,010	21.65	78.35
0,010	100	0	0,010	100	0	0,010	100	0

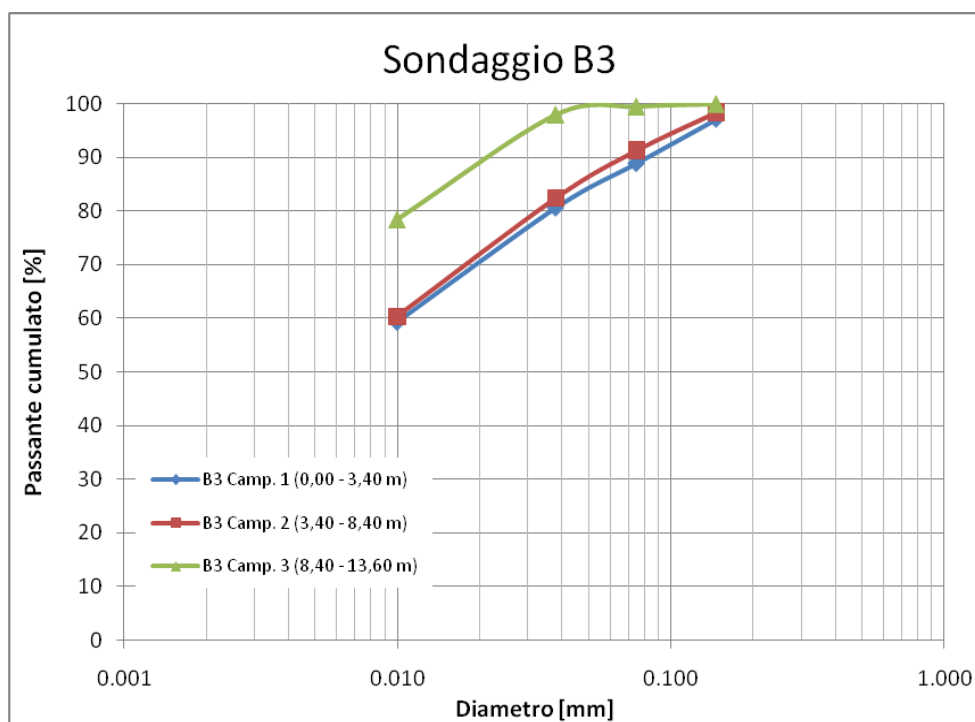


Figura 5.8: Curva granulometrica del sondaggio B3 (0 – 13,60 m).

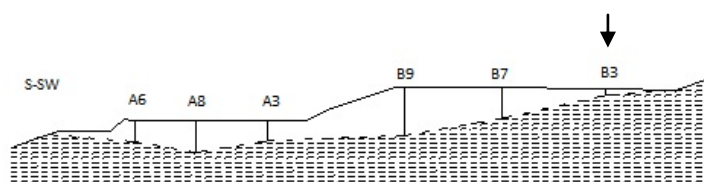


Tabella 5.9: Analisi granulometrica del sondaggio B7 (0 – 34,20 m).

Area Mineraria MASUA: Sondaggio B7								
Camp. 1 (0,00 - 9,60 m)			Camp. 2 (9,60 - 21,60 m)			Camp. 3 (21,60- 34,20 m)		
Classi granulometriche [mm]	Trattenuto cumulato [%]	Passante cumulato [%]	Classi granulometriche [mm]	Trattenuto cumulato [%]	Passante cumulato [%]	Classi granulometriche [mm]	Trattenuto cumulato [%]	Passante cumulato [%]
.+ 0,147	10.72	89.29	.+ 0,147	5.20	94.81	.+ 0,147	0.33	99.67
0,147 + 0,075	29.16	70.84	0,147 + 0,075	20.17	79.84	0,147 + 0,075	5.14	94.87
0,075 + 0,038	42.40	57.61	0,075 + 0,038	31.55	68.46	0,075 + 0,038	12.20	87.81
0,038 + 0,010	61.99	38.02	0,038 + 0,010	55.65	44.36	0,038 + 0,005	37.14	62.87
0,010	100	0	0,010	100	0	0,005	100	0

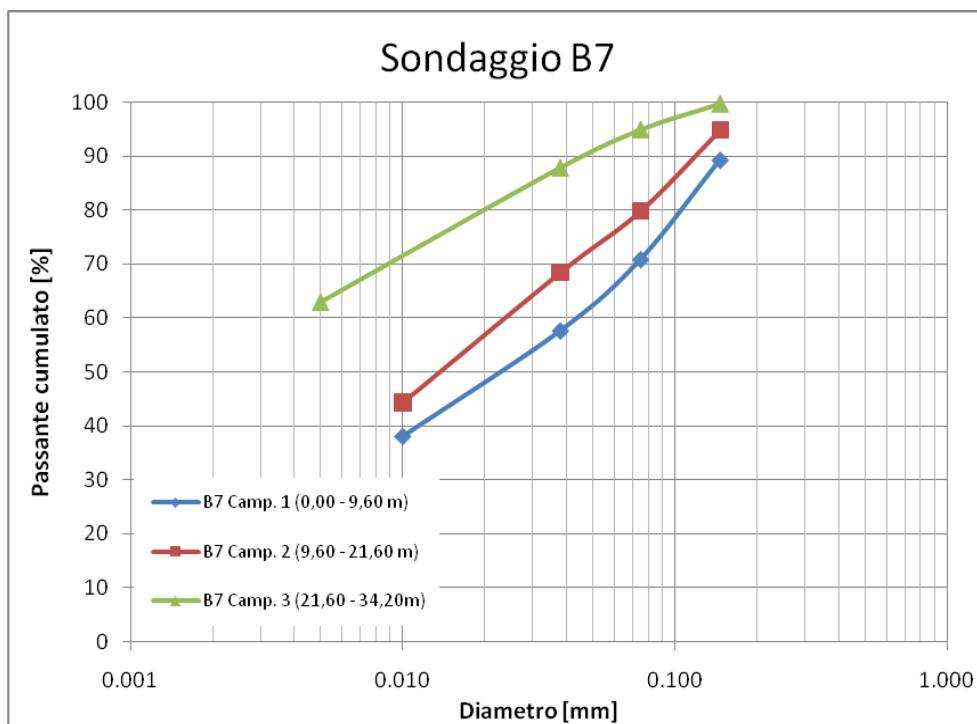


Figura 5.9: Curva granulometrica del sondaggio B7 (0 – 34,20 m).



Tabella 5.10: Analisi granulometrica del sondaggio B9 (0 – 42,20 m).

Area Mineraria MASUA: Sondaggio B9								
Camp. 1 (0,00 - 10,60 m)			Camp.2 (10,60 - 28,60 m)			Camp. 3 (28,60 - 42,20 m)		
Classi granulometriche [mm]	Trattenuto cumulado [%]	Passante cumulado [%]	Classi granulometriche [mm]	Trattenuto cumulado [%]	Passante cumulado [%]	Classi granulometriche [mm]	Trattenuto cumulado [%]	Passante cumulado [%]
.+ 0,147	32.66	67.35	.+ 0,147	17.50	82.51	.+ 0,147	1.55	98.46
0,147 + 0,075	56.13	43.87	0,147 + 0,075	33.59	66.42	0,147 + 0,075	9.69	90.31
0,075 + 0,038	66.85	33.15	0,075 + 0,038	43.10	56.91	0,075 + 0,038	17.66	82.34
0,038	100.00	0.00	0,038 + 0,010	61.99	38.02	0,038 + 0,005	41.38	58.62
			0,010	100.00	0.00	0,005	100.00	0.00

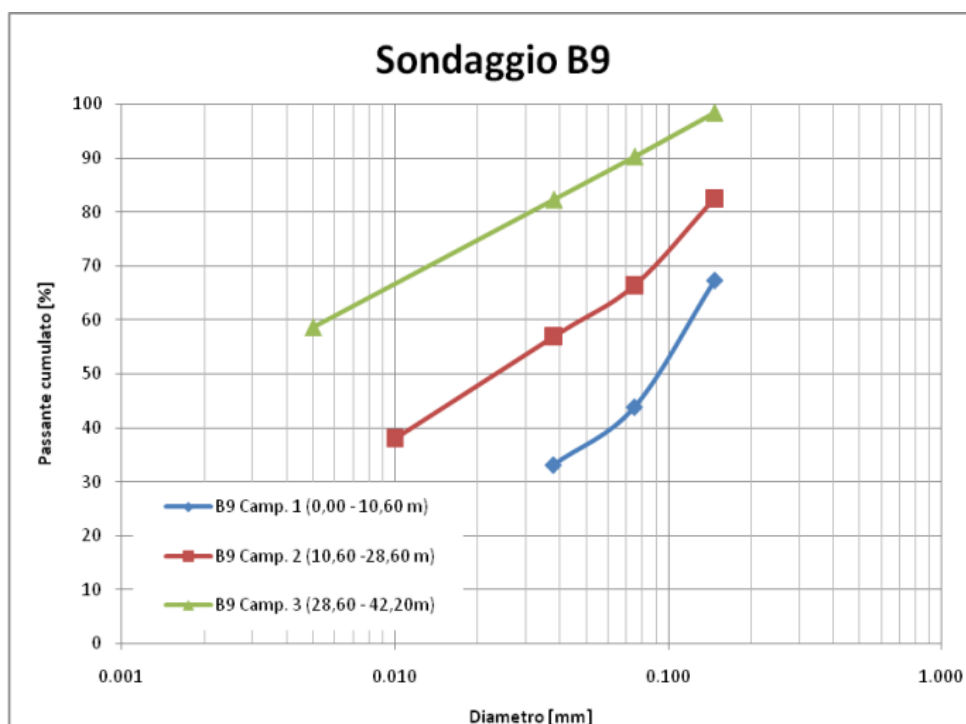
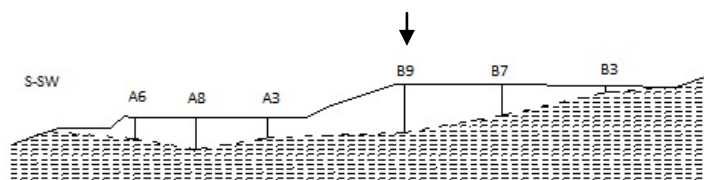


Figura 5.10: Curva granulometrica del sondaggio B9 (0 – 42,20 m).



BACINO INFERIORE

Tabella 5.11: Analisi granulometrica del sondaggio A3 (0 – 27,00 m).

Area Mineraria MASUA: Sondaggio A3								
Camp. 1 0,00 - 11,80 m			Camp. 2 11,80 - 20,20 m			Camp. 3 20,20 - 27,00 m		
Classi granulometriche [mm]	Trattenuto cumulato [%]	Passante cumulato [%]	Classi granulometriche [mm]	Trattenuto cumulato [%]	Passante cumulato [%]	Classi granulometriche [mm]	Trattenuto cumulato [%]	Passante cumulato [%]
.+ 0,147	6.29	93.71	.+ 0,147	7.69	92.32	.+ 0,147	1.49	98.51
0,147 + 0,075	21.92	78.09	0,147 + 0,075	27.93	72.07	0,147 + 0,075	5.04	94.96
0,075 + 0,038	32.06	67.94	0,075 + 0,038	40.81	59.19	0,075 + 0,038	8.09	91.91
0,038 + 0,010	56.65	43.35	0,038 + 0,010	63.66	36.34	0,038 + 0,010	21.88	78.12
0,010	100.00	0	0,010	100.00	0.00	0,010	100.00	0.00

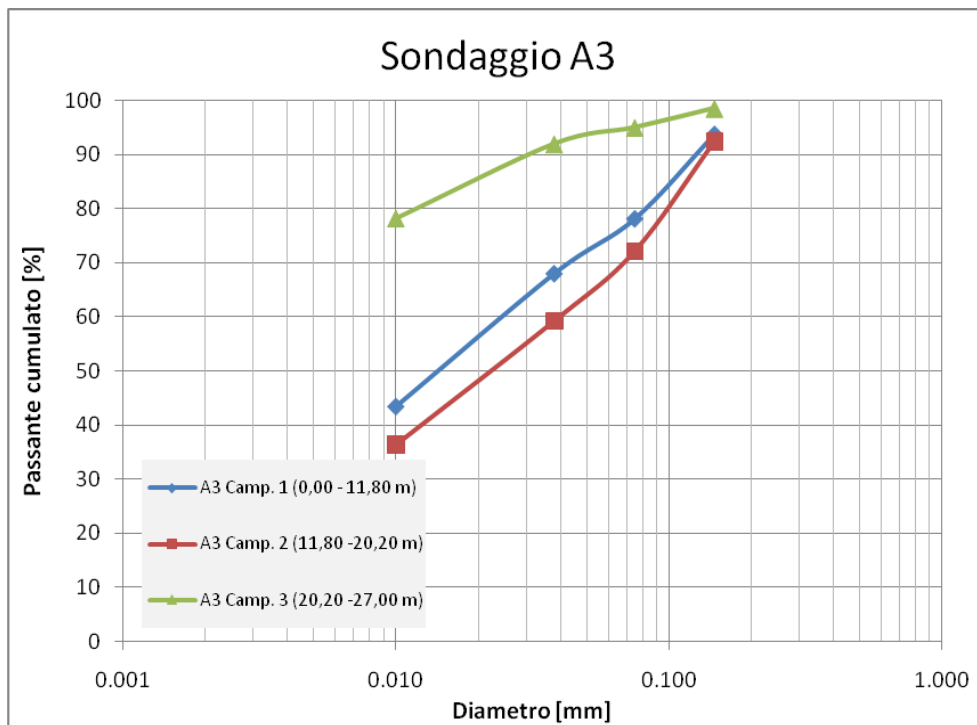


Figura 5.11: Curva granulometrica del sondaggio A3 (0 – 27,00 m).

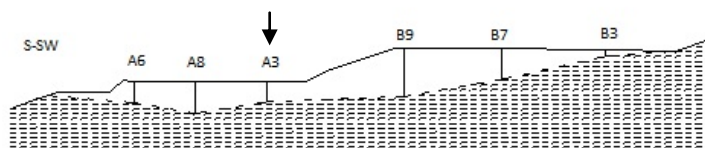


Tabella 5.12: Analisi granulometrica del sondaggio A8 (0 – 35,00 m).

Area Mineraria MASUA : Sondaggio A8								
Camp. 1 0,00 - 10,60 m			Camp. 2A 10,60 - 26,20 m			Camp. 3 27,40 - 35,00 m		
Classi granulometriche [mm]	Trattenuto cumulado [%]	Passante cumulado [%]	Classi granulometriche [mm]	Trattenuto cumulado [%]	Passante cumulado [%]	Classi granulometriche [mm]	Trattenuto cumulado [%]	Passante cumulado [%]
.+ 0,147	19.88	80.12	.+ 0,147	22.91	77.09	.+ 0,147	0.71	99.30
0,147 + 0,075	43.04	56.96	0,147 + 0,075	47.44	52.57	0,147 + 0,075	3.32	96.68
0,075 + 0,038	52.85	47.16	0,075 + 0,038	57.13	42.87	0,075 + 0,038	8.18	91.83
0,038	100.00	0.00	0,038 +	100.00	0.00	0,038 + 0,010	29.30	70.71
						0,010	100.00	0

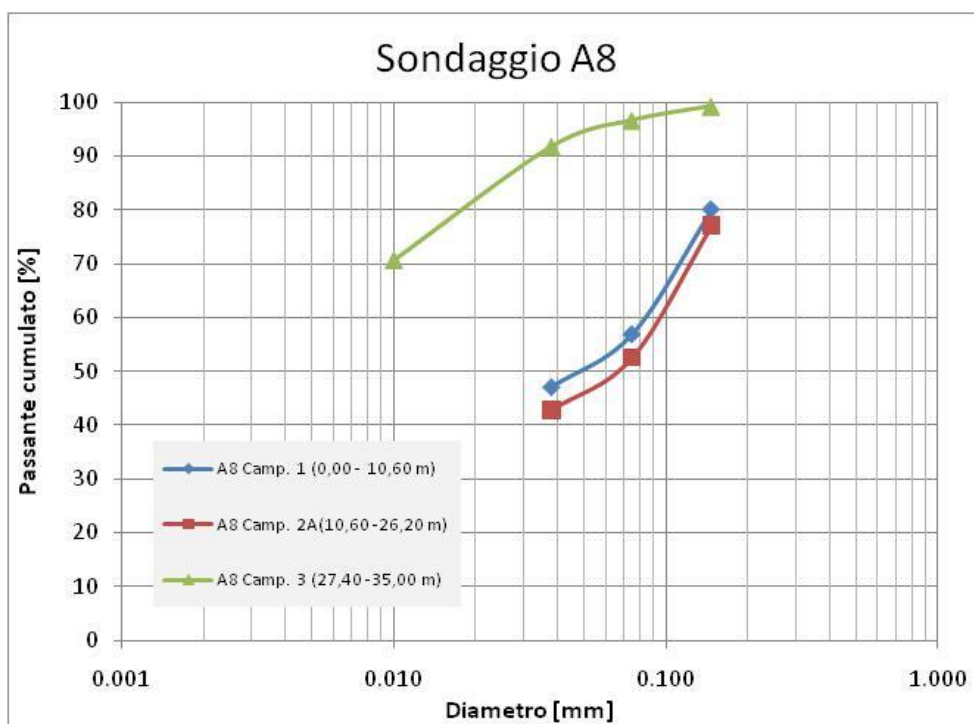


Figura 5.12: Curva granulometrica del sondaggio A8 (0 – 35,00 m).

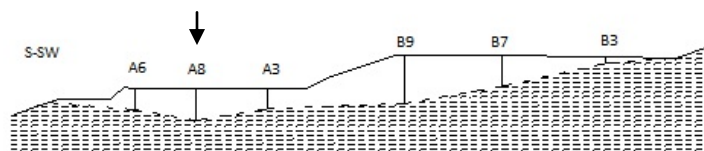


Tabella 5.13: Analisi granulometrica del sondaggio A6 (0 – 34,20 m).

Area Mineraria MASUA : Sondaggio A6											
Camp. 1 0,00 - 15,40 m			Camp. 2 A 15,40 - 25,00 m			Camp. 3A 25,00 - 31,00 m			Camp. 3B 31,00 - 34,20 m		
Classi gran. [mm]	Tratt. cum. [%]	Pass. cum. [%]	Classi gran. [mm]	Tratt. cum. [%]	Pass. cum. [%]	Classi gran. [mm]	Tratt. cum. [%]	Pass. cum. [%]	Classi gran. [mm]	Tratt. cum. [%]	Pass. cum. [%]
.+ 0,147	42.63	57.37	.+ 0,147	33.34	66.66	.+ 0,147	18.05	81.95	.+ 0,147	1.20	98.81
0,147 + 0,075	63.58	36.43	0,147 + 0,075	59.59	40.42	0,147 + 0,075	43.28	56.72	0,147 + 0,075	3.11	96.89
0,075 + 0,038	72.33	27.67	0,075 + 0,038	69.72	30.28	0,075 + 0,038	56.33	43.67	0,075 + 0,038	7.38	92.62
0,038 + 0,010	100.00	0.00	0,038 + 0,010	100.00	0.00	0,038 + 0,010	100.00	0.00	0,038 + 0,010	24.42	75.58
									0,010	100.00	0.00

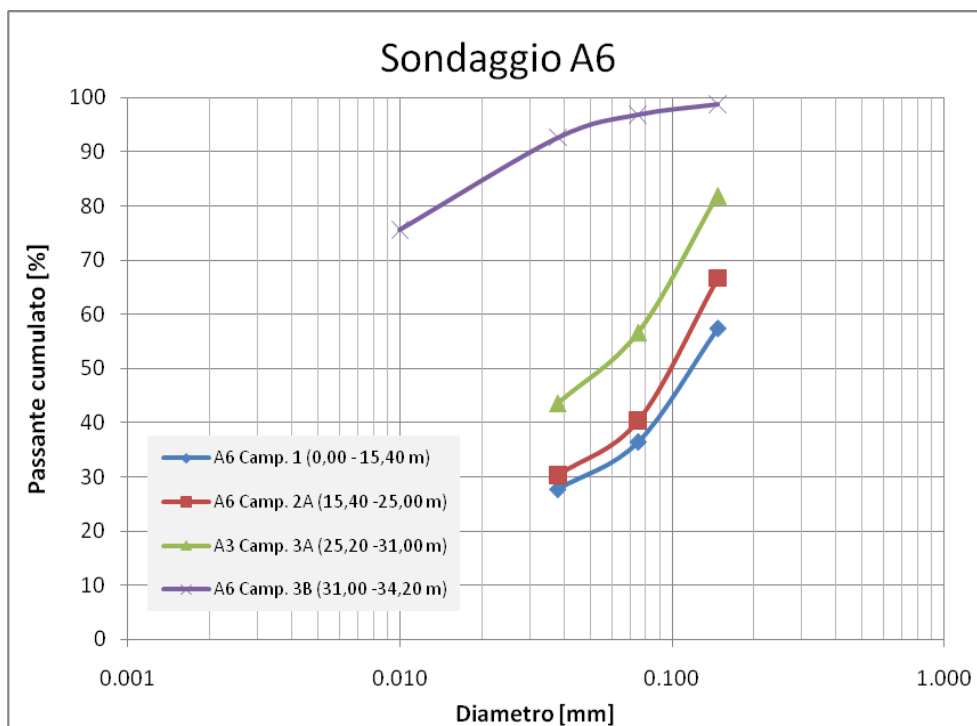
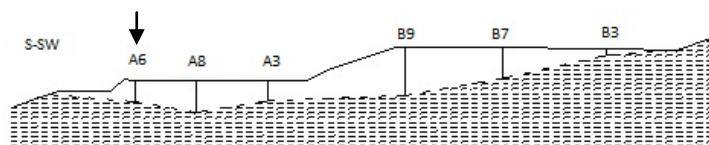


Figura 5.13: Curva granulometrica del sondaggio A6 (0 – 34,20 m).



Allegato 2: Analisi diffrattometriche

Tabella 5.14: Analisi diffrattometriche.

AREA MINERARIA MASUA BACINO STERILI FANGHI DI FLOTTAZIONE CAMPIONATURE PROFONDE MEDIANTE SONDAGGI						
Sondaggio	Campione	Profondità [m]	Calcite CaCO ₃	Dolomite CaMg(CO ₃) ₂	Quarzo SiO ₂	Smithsonite Zn(CO ₃)
B3	2	3,40 - 8,40	*	*	*	
B7	2	9,60-21,60	*	*	*	
B9	2	10,60-28,60	*	*	*	
A3	2	11,80-20,20	*	*	*	
	3B1	21,40-22,30	*	*	*	
	3B2	22,30-22,60	*	*	*	*
A6	2A	15,40-25,00	*	*	*	
	3B	31,00-34,60	*	*	*	*

Allegato 2: Analisi chimiche (solido secco ed eluati)

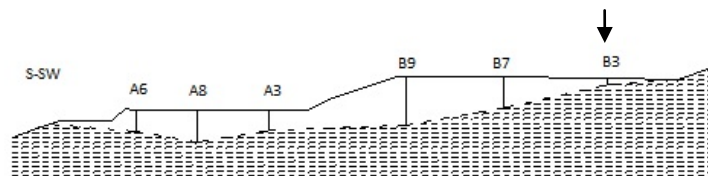
SONDAGGIO B3

Tabella 5.15: Analisi chimica del rifiuto.

Camp.	Quota di prelievo (m)	pH	As mg/kg	Cd mg/kg	Cr _{tot} mg/kg	Cu mg/kg	Fe ₂ O ₃ mg/kg	Hg mg/kg	Mn mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Sb mg/kg	Se mg/kg	Zn mg/kg	S _{SO4} mg/kg	S _{tot} mg/kg	CN _(liberi) mg/kg	Fluoruri mg/kg
1	0,00 - 3,40	8,176	7,52	109	12	68	15618	2,15	1433	13	3746	< 1	1,26	13564	n.d.	n.d.	< 0,1	4,43
2	3,40 - 8,40	8,401	5,73	122	11	54	12429	1,44	1200	8,42	3028	< 1	1,51	14377	n.d.	n.d.	< 0,1	4,35
3	8,40 - 13,60	8,257	6,63	85	31	57	6868	1,64	832	19	2414	< 1	1,74	7960	n.d.	n.d.	< 0,1	4,65

Tabella 5.16: Analisi chimica dell'eluato.

Camp.	Quota di prelievo (m)	pH	As mg/l	Cd mg/l	Cr _{tot} mg/l	Cu mg/l	Fe mg/l	Hg mg/l	Mn mg/l	Ni mg/l	Pb mg/l	Sb mg/l	Se mg/l	Zn mg/l	S _{SO4} mg/l	CN _(liberi) mg/l	Fluoruri mg/l
1	0,00 - 3,40	8,331	< 0,0010	< 0,0005	< 0,005	< 0,010	< 0,010	< 0,0005	0,045	0,005	0,092	< 0,0005	< 0,001	0,6210	191,95	< 0,050	0,24
2	3,40 - 8,40	8,632	< 0,0010	< 0,0005	< 0,005	< 0,010	< 0,010	< 0,0005	0,024	0,003	0,107	< 0,0005	< 0,001	0,2172	143,67	< 0,050	0,28
3	8,40 - 13,60	8,362	< 0,0010	0,001	< 0,005	< 0,010	< 0,010	< 0,0005	0,027	0,005	0,132	< 0,0005	< 0,001	0,5280	235,79	< 0,050	0,37



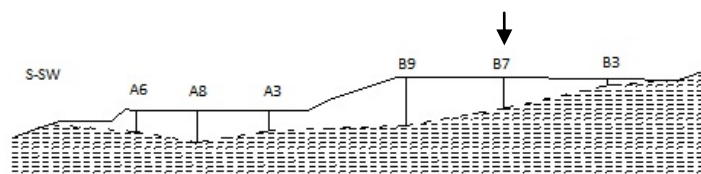
SONDAGGIO B7

Tabella 5.17: Analisi chimica del rifiuto.

Camp.	Quota di prelievo (m)	pH	As mg/kg	Cd mg/kg	Cr _{tot} mg/kg	Cu mg/kg	Fe ₂ O ₃ mg/kg	Hg mg/kg	Mn mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Sb mg/kg	Se mg/kg	Zn mg/kg	S _{SO4} mg/kg	S _{tot} mg/kg	CN _(liberi) mg/kg	Fluoruri mg/kg
1	0,00 - 9,60	7,140	6,49	109	5,76	38	14460	3,08	1267	7,74	2543	< 1	1,59	12834	n.d.	n.d.	< 0,1	3,74
2	9,60 - 21,60	8,411	6,30	76	7,26	30	9104	1,54	897	6,90	2125	< 1	1,15	6331	n.d.	n.d.	< 0,1	4,02
3	21,60 - 34,20	8,261	4,25	54	7,86	23	6955	1,23	970	6,73	1491	< 1	1,51	4008	n.d.	n.d.	< 0,1	4,97

Tabella 5.18: Analisi chimica dell'eluato.

Camp.	Quota di prelievo (m)	pH	As mg/l	Cd mg/l	Cr _{tot} mg/l	Cu mg/l	Fe mg/l	Hg mg/l	Mn mg/l	Ni mg/l	Pb mg/l	Sb mg/l	Se mg/l	Zn mg/l	S _{SO4} mg/l	CN _(liberi) mg/l	Fluoruri mg/l
1	0,00 - 9,60	8,612	< 0,0010	< 0,0005	< 0,005	< 0,010	< 0,010	< 0,0005	0,028	0,003	0,096	< 0,0005	< 0,001	0,255	0,23	< 0,050	122,60
2	9,60 - 21,60	8,480	< 0,0010	0,001	< 0,005	< 0,010	< 0,010	< 0,0005	0,024	0,003	0,117	< 0,0005	< 0,001	0,300	0,26	< 0,050	170,49
3	21,60 - 34,20	8,609	< 0,0010	< 0,0005	< 0,005	< 0,010	< 0,010	< 0,0005	0,019	< 0,0020	0,085	< 0,0005	0,002	0,139	0,33	< 0,050	83,81



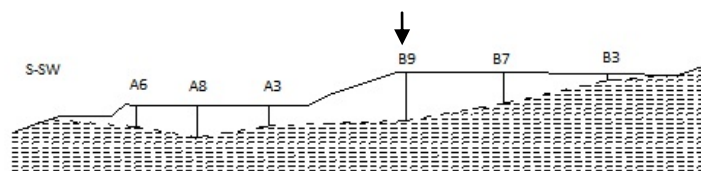
SONDAGGIO B9

Tabella 5.19: Analisi chimica del rifiuto.

Camp.	Quota di prelievo (m)	pH	As mg/kg	Cd mg/kg	Cr _{tot} mg/kg	Cu mg/kg	Fe ₂ O ₃ mg/kg	Hg mg/kg	Mn mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Sb mg/kg	Se mg/kg	Zn mg/kg	S _{SO4} mg/kg	S _{tot} mg/kg	CN _(liberi) mg/kg	Fluoruri mg/kg
1	0,00 - 10,60	8,547	6,63	120	3,18	30	14038	3,64	1171	6,17	2198	< 1	1,89	14495	< 0,1	n.d.	n.d.	2,07
2	10,60 - 28,60	8,602	5,81	83	4,33	26	8919	2,18	901	4,09	2092	< 1	1,62	7435	< 0,1	n.d.	n.d.	2,25
3	28,60 - 42,20	8,606	5,85	66	5,59	26	5567	1,59	840	4,43	1442	< 1	1,35	4578	< 0,1	n.d.	n.d.	2,33

Tabella 5.20: Analisi chimica dell'eluato.

Camp.	Quota di prelievo (m)	pH	As mg/l	Cd mg/l	Cr _{tot} mg/l	Cu mg/l	Fe mg/l	Hg mg/l	Mn mg/l	Ni mg/l	Pb mg/l	Sb mg/l	Se mg/l	Zn mg/l	S _{SO4} mg/l	CN _(liberi) mg/l	Fluoruri mg/l
1	0,00 - 10,60	8,698	< 0,0010	0,001	< 0,005	< 0,010	< 0,010	< 0,0005	0,123	0,004	0,168	< 0,0005	< 0,001	0,304	0,20	< 0,050	53,39
2	10,60 - 28,60	8,671	< 0,0010	< 0,0005	< 0,005	< 0,010	< 0,010	< 0,0005	0,017	< 0,002	0,103	< 0,0005	< 0,001	0,134	0,24	< 0,050	82,54
3	28,60 - 42,20	8,769	< 0,0010	< 0,0005	< 0,005	< 0,010	< 0,010	< 0,0005	0,014	0,003	0,079	< 0,0005	< 0,001	0,092	0,29	< 0,050	65,43



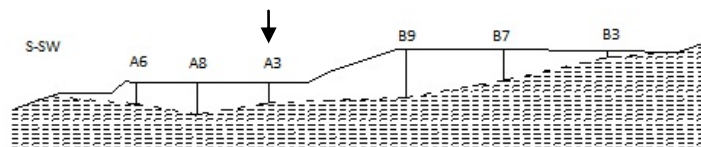
SONDAGGIO A3

Tabella 5.21: Analisi chimica del rifiuto.

Camp.	Quota di prelievo (m)	pH	As mg/kg	Cd mg/kg	Cr _{tot} mg/kg	Cu mg/kg	Fe ₂ O ₃ mg/kg	Hg mg/kg	Mn mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Sb mg/kg	Se mg/kg	Zn mg/kg	S _{SO4} mg/kg	S _{tot} mg/kg	CN _(liberi) mg/kg	Fluoruri mg/kg
1	0,00 - 11,80	8,454	5,44	59	3,55	16,70	5953	1,94	752	4,05	1746	< 1	1,26	6324	n.d.	n.d.	< 0,1	2,19
2	11,80 - 20,20	8,621	1,24	29	1,16	8,30	3928	0,67	636	2,77	1069	< 1	0,58	2864	n.d.	n.d.	< 0,1	2,14
3A	20,20 - 27,00	8,552	5,95	67	7,91	20,74	11031	2,61	958	9,43	2759	< 1	0,39	10214	n.d.	n.d.	< 0,1	3,62
3B1	21,40 - 22,00	8,831	3,44	29	14,43	17,73	10728	1,45	592	10,34	1058	<1	0,92	2029	n.d.	n.d.	< 0,1	2,90
3B2	22,00 - 22,60	8,705	42,33	273	11,73	56,14	40802	10,43	1980	17,92	8149	12	1,95	49710	n.d.	n.d.	< 0,1	3,67

Tabella 5.22: Analisi chimica dell'eluato.

Camp.	Quota di prelievo (m)	pH	As mg/l	Cd mg/l	Cr _{tot} mg/l	Cu mg/l	Fe mg/l	Hg mg/l	Mn mg/l	Ni mg/l	Pb mg/l	Sb mg/l	Se mg/l	Zn mg/l	S _{SO4} mg/l	CN _(liberi) mg/l	Fluoruri mg/l
1	0,00 - 11,80	8,738	< 0,0010	< 0,0005	< 0,005	< 0,010	< 0,010	< 0,0005	0,014	< 0,002	0,083	< 0,0005	< 0,001	0,089	57,04	< 0,050	0,23
2	11,80 - 20,20	8,883	< 0,0010	< 0,0005	< 0,005	< 0,010	< 0,010	< 0,0005	0,008	< 0,002	0,054	< 0,0005	< 0,001	0,045	47,42	< 0,050	0,27
3 A	20,20 - 27,00	8,722	< 0,0010	< 0,0005	< 0,005	< 0,010	< 0,010	< 0,0005	0,075	< 0,002	0,070	< 0,0005	< 0,001	0,058	39,48	< 0,050	0,42



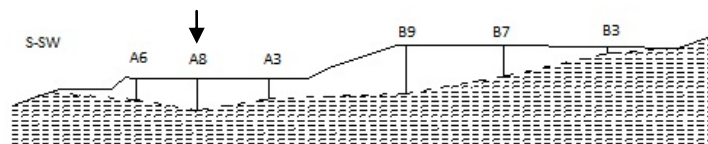
SONDAGGIO A8

Tabella 5.23: Analisi chimica del rifiuto

Camp.	Quota di prelievo (m)	pH	As mg/kg	Cd mg/kg	Cr _{tot} mg/kg	Cu mg/kg	Fe ₂ O ₃ mg/kg	Hg mg/kg	Mn mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Sb mg/kg	Se mg/kg	Zn mg/kg	S _{SO4} mg/kg	S _{tot} mg/kg	CN _(liberi) mg/kg	Fluoruri mg/kg
1	0,00 - 10,60	8,341	6,18	72	4,72	20,92	5702	n.d.	672	6,28	1435	< 1	0,60	7662	n.d.	n.d.	< 0,1	3,71
2 A	10,60 - 26,20	8,637	1,32	41	4,25	12,85	6097	n.d.	670	6,04	1370	< 1	0,28	4984	n.d.	n.d.	< 0,1	3,31
2 B	21,40 - 22,60	8,792	2,66	31	11,18	10,44	11542	n.d.	628	6,23	750	< 1	0,71	2513	n.d.	n.d.	< 0,1	3,31
2 C	26,20 - 27,40	8,709	4,73	83	23,11	31,47	15661	n.d.	935	13,51	4678	3,40	0,38	7657	n.d.	n.d.	< 0,1	8,07
3	27,40 - 35,00	9,129	54,92	391	24,55	70,75	78354	n.d.	1607	22,42	7515	9,03	0,26	64117	n.d.	n.d.	< 0,1	4,10

Tabella 5.24: Analisi chimica dell'eluato.

Camp.	Quota di prelievo (m)	pH	As mg/l	Cd mg/l	Cr _{tot} mg/l	Cu mg/l	Fe mg/l	Hg mg/l	Mn mg/l	Ni mg/l	Pb mg/l	Sb mg/l	Se mg/l	Zn mg/l	S _{SO4} mg/l	CN _(liberi) mg/l	Fluoruri mg/l
1	0,00 - 10,60	8,565	< 0,0010	< 0,0005	< 0,005	< 0,010	< 0,010	< 0,0005	0,025	0,006	0,050	< 0,0005	< 0,001	0,201	122,67	< 0,050	0,34
2 A	10,60 - 26,20	8,912	< 0,0010	< 0,0005	< 0,005	< 0,010	< 0,010	< 0,0005	0,011	< 0,002	0,039	< 0,0005	< 0,001	0,062	51,89	< 0,050	0,51
2 B	21,40 - 22,60	9,104	< 0,0010	< 0,0005	< 0,005	< 0,010	< 0,010	< 0,0005	< 0,005	< 0,002	0,020	< 0,0005	< 0,001	0,027	37,11	< 0,050	0,28
2 C	26,20 - 27,40	8,816	< 0,0010	< 0,0005	< 0,005	< 0,010	< 0,010	< 0,0005	0,023	< 0,002	0,059	< 0,0005	< 0,001	0,027	59,94	< 0,050	0,77
3	27,40 - 35,00	9,328	< 0,0010	0,0028	< 0,005	< 0,010	< 0,010	< 0,0005	0,070	0,019	0,192	< 0,0005	0,002	3,076	139,52	< 0,050	0,44



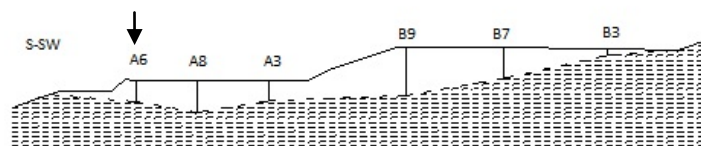
SONDAGGIO A6

Tabella 5.25: Analisi chimica del rifiuto.

Camp.	Quota di prelievo (m)	pH	As mg/kg	Cd mg/kg	Cr _{tot} mg/kg	Cu mg/kg	Fe ₂ O ₃ mg/kg	Hg mg/kg	Mn mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Sb mg/kg	Se mg/kg	Zn mg/kg	S _{SO4} mg/kg	S _{tot} mg/kg	CN _(liberi) mg/kg	Fluoruri mg/kg
1	0,00 - 15,40	8,421	6,25	71	2,41	35,08	6992	3,39	738	3,84	1864	< 1	0,85	11614	n.d.	n.d.	< 0,1	1,85
2 A	15,40 - 25,00	8,714	1,61	42	2,63	8,29	6432	1,40	773	3,21	1296	< 1	0,60	4923	n.d.	n.d.	< 0,1	1,83
3 A	25,00 - 31,00	8,580	11,99	107	7,15	18,73	21001	3,76	1021	7,18	2957	2,00	0,90	18295	n.d.	n.d.	< 0,1	2,69
3 B	31,00 - 34,60	8,941	69,47	425	24,39	70,92	85261	25,45	1857	22,23	8499	12,92	2,36	80238	n.d.	n.d.	< 0,1	2,42

Tabella 5.26: Analisi chimica dell'eluato.

Camp.	Quota di prelievo (m)	pH	As mg/l	Cd mg/l	Cr _{tot} mg/l	Cu mg/l	Fe mg/l	Hg mg/l	Mn mg/l	Ni mg/l	Pb mg/l	Sb mg/l	Se mg/l	Zn mg/l	S _{SO4} mg/l	CN _(liberi) mg/l	Fluoruri mg/l
1	0,00 - 15,40	8,681	< 0,0010	< 0,0005	< 0,005	< 0,010	0,010	< 0,0005	0,018	< 0,0020	0,100	< 0,0005	< 0,001	0,263	77,00	< 0,050	0,20
2 A	15,40 - 25,00	8,972	< 0,0010	< 0,0005	< 0,005	< 0,010	0,010	< 0,0005	0,012	< 0,0020	0,055	< 0,0005	< 0,001	0,063	34,17	< 0,050	0,25
3 A	25,00 - 31,00	8,727	< 0,0010	< 0,0005	< 0,005	< 0,010	0,010	< 0,0005	0,068	< 0,0020	0,110	< 0,0005	< 0,001	0,093	41,82	< 0,050	0,35
3 B	31,00 - 34,60	9,152	< 0,0010	< 0,0005	< 0,005	< 0,010	0,010	< 0,0005	0,032	< 0,0020	0,104	< 0,0005	< 0,001	0,411	160,70	< 0,050	0,25



Capitolo 6 Prove di stabilizzazione

6.1 Introduzione

La prima fase sperimentale consiste nello studio dell'interazione chimica tra lo sterile mineralurgico di Masua ed una serie di additivi, comprendenti sia i leganti idraulici che i diversi componenti delle miscele, adottati per incrementare le efficienze del trattamento di S/S.

I risultati ottenuti dalle prove di stabilizzazione hanno consentito, come verrà illustrato in seguito, di indirizzare la scelta dei rapporti, in termini di proporzioni, tra rifiuto-leganti-additivi da utilizzare nella fase successiva di solidificazione.

Lo schema operativo di questa fase sperimentale è sintetizzato in Figura 6.1.

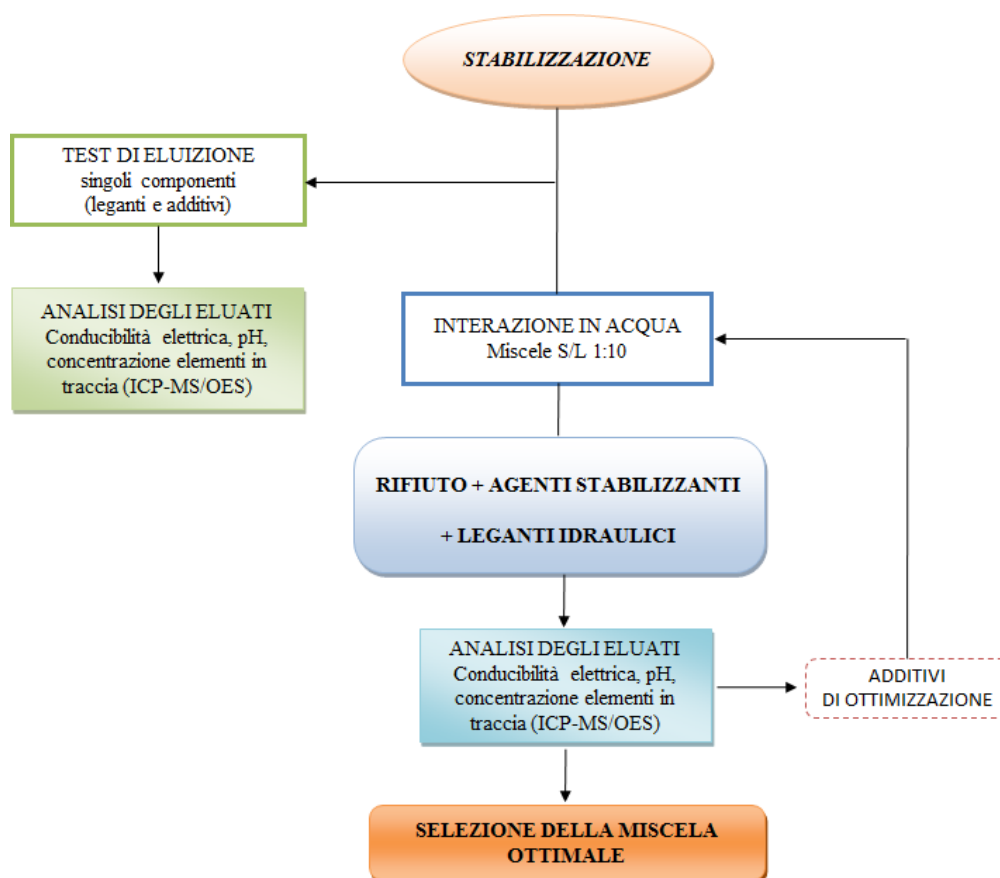


Figura 6.1: schema operativo delle prove di stabilizzazione.

I componenti delle miscele sono elencati in Tabella 6.1, in cui si riporta la sigla con la quale ognuno di essi verrà identificato nel corso della trattazione.

Tabella 6.1: componenti delle miscele di stabilizzazione.

TIPOLOGIA	DENOMINAZIONE	SIGLA
Leganti idraulici	Cemento pozzolanico EN 197-1 – CEM IV/B 32,5 R (Duracem, Italcementi)	C32
	Cemento pozzolanico EN 197-1 – CEM IV/A 42,5 R (Duracem, Italcementi)	C42
	Calce CL70 (Calcidrata)	CA
Additivi di stabilizzazione	Bentonite	B
	Argilla montmorillonitica K100 (SVI.MI.SA S.p.A.)	K
	Fly Ash (ceneri della centrale elettrica Grazia Deledda)	F
	Fosfato monobasico di potassio (Carlo Erba Reagenti)	KH ₂ PO ₄
	Bauxsol (Virotec Italia S.r.l)	-
Additivi di ottimizzazione	Cloruro ferrico esaidrato (Acros Organics)	FeCl ₃

Ogni prova è stata effettuata utilizzando miscele con rapporto liquido/solido (L/S) pari a 10 (50g di solido e 500 ml di acqua distillata).

I componenti della miscela sono stati disposti all'interno di becher in vetro, di capacità pari a 1000 ml. A seguito di una iniziale miscelazione manuale a secco dei componenti, è stata versata l'acqua distillata.

La miscela è stata quindi mantenuta in agitazione a velocità costante di 110 rpm, per 24 ore, mediante dispositivo di agitazione a palette (Jar-Test) (Figura 6.2). Trascorso questo

intervallo di tempo, è stato prelevato un campione che, una volta filtrato con membrana filtrante (0,45 µm), è stato conservato in ambiente refrigerato e sottoposto alle analisi chimiche mediante ICP-MS. Un'altra porzione di campione filtrato invece è stata utilizzata per la determinazione dei parametri chimici di base (pH, conducibilità elettrica (CE)).



Figura 6.2: dispositivo di agitazione utilizzato per le prove di stabilizzazione.

6.2 Caratterizzazione dei leganti

I leganti sono stati analizzati mediante test di cessione, secondo la norma UNI 10802 (UNI, 2005) al fine di valutare la presenza di eventuali contaminanti negli eluati. La composizione dei cementi è riportata nella seguente tabella .

Tipi principali	Denominazione dei 27 prodotti (tipi di cemento comune)	UNI EN 197/1:2001 - Composizione (Percentuale in massa) ^a											Costituenti secondari
		Costituenti principali											
		Clinker	Loppa di altoforno	Fumi di silice	Pozzolana		Cenere volante		Scisto calcinato	Calcare			
					Naturale	Naturale calcinata	Silicea	Calcica					
K	S	D ^b	P	Q	V	W	T	L	LL				
CEM IV	Cemento pozzolanico ^c	CEM IV/A	65-89	-	11-35	11-35	11-35	11-35	11-35	-	-	-	0-5
		CEM IV/B	45-64	-	36-55	36-55	36-55	36-55	36-55	-	-	-	0-5

Figura 6.3: composizioni dei cementi. (UNI EN 197/1:2001).

Tabella 6.2: risultati analitici dei test di cessione effettuati sui leganti idraulici.

Legante idraulico	pH	As	Cd	Cr _{tot}	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	Zn	SO4	CN _{lib}
		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
C32	13,2	< 0,001	< 0,0005	0,058	< 0,01	0,052	< 0,0005	< 0,005	0,015	0,006	< 0,0005	< 0,001	0,012	42,92	< 0,05
C42	12,9	< 0,001	< 0,0005	0,009	< 0,01	< 0,01	< 0,0005	< 0,005	0,022	0,008	< 0,0005	< 0,001	0,029	78,44	< 0,05
CA	8,8	< 0,001	< 0,0005	0,026	< 0,01	0,067	< 0,0005	< 0,005	< 0,002	0,008	0,088	< 0,001	0,038	319,27	< 0,05

6.3 Caratterizzazione degli additivi

Gli additivi impiegati per inertizzare il rifiuto mineralurgico di Masua sono stati anch'essi sottoposti a prove di eluizione, secondo la Norma UNI 10802 (UNI, 2005), per valutare l'eventuale rilascio di inquinanti.

Gli additivi usati sono: le fly ash provenienti dalla linea fumi della sezione a polverino di carbone dell'impianto di produzione di energia elettrica della centrale ENEL Grazia Deledda (classificate come rifiuto speciale non pericoloso); bentonite commerciale ed una argilla montmorillonitica siglata come K100, derivante dal processo di ciclonatura di sabbie feldspatiche, di proprietà della Società SVI.MI.SA S.p.A.; Bauxsol, derivante dal trattamento dei residui di lavorazione della bauxite; fosfato monobasico di potassio KH₂PO₄ (Carlo Erba reagenti); cloruro ferrico esaidrato FeCl₃·6H₂O (Acros Organics).

Gli ultimi due additivi non sono stati caratterizzati in quanto son reattivi chimici di laboratorio certificati.

Gli additivi utilizzati presentano concentrazioni di metalli pesanti negli eluati, inferiori ai limiti indicati per l'accettabilità in discarica per rifiuti inerti (D.M. 3/08/2005, Tabella 2 (G.U.R.I., 2010 a)).

Tabella 6.3: composizione chimica dei maggiori (tenori espressi in %). (*: Desogus et al., 2011).

Additivo	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	LOI	Tot
P_I	17,8	1,9	4,7	0,6	3,6	0,1	2,8	0,1	54,5	0,5	12,5	99,0
K_A(*)	21,3	1,7	2,4	2,5	2,5	0,0	1,3	0,1	60,0	0,7	7,7	100,1
b	30,7	3,5	8,0	1,0	0,9	0,4	0,5	0,3	47,5	1,8	3,8	98,4

e

Tabella 6.4: composizione chimica del Bauxsol (Hanahan et al., 2004).

Bauxsol			
Composto	%	Composto	%
Al ₂ O ₃	<0.1	Fe ₂ O ₃	30.0 – 35.0
γ-AlOOH	5.0 – 10.0	Fe ₃ O ₇ (OH)·4H ₂ O	0.2 – 1.0
Al(OH) ₃	10.0 – 15.0	Na ₄ Al ₃ Si ₃ O ₁₂ Cl	1.7 – 2.3
TiO ₂	2.5 – 6.0	Na ₆ Ca ₂ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ (CO ₃) ₂	0.3 – 0.4
SiO ₂	<10.0	CaCO ₃	2.0 – 5.0
LOI	5.0- 10.0	Ca ₂ Al(OH) ₇ ·3H ₂ O	2.0 – 3.0
P ₂ O ₅	0.7	CaAl ₂ (CO ₃) ₂ (OH) ₄ ·3H ₂ O	2.0 – 3.0
V ₂ O ₅		CaC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	<0.5
MnO		Ca(OH) ₂	<0.1
Cr ₂ O ₃		CaF ₂	<0.1
ZrO ₂		Mg ₆ Al ₂ CO ₃ (OH) ₁₆ ·4H ₂ O	2.5 – 4.0
Ga ₂ O ₃		Mg ₃ (OH) ₆	0.5 – 2.0

Tabella 6.5: risultati analitici dei test di cessione effettuati sugli additivi di stabilizzazione. (*: Desogus et al., 2011). Limite I: CSC per le acque sotterranee Tab. 2, all. 5, Titolo V del D.Lgs. 152/2006 (G.U.R.I., 2006); Limite II: limite di concentrazione nell'eluato per l'accettabilità in discarica per rifiuti inerti, Tabella 2, D.M. 27/09/2010 (G.U.R.I., 2010 a); Limite III: limiti di concentrazione nell'eluato per l'accettabilità in discarica per rifiuti non pericolosi, Tabella 5, D.M. 27/09/2010 (G.U.R.I., 2010 a).

Additivo	pH	As	Cd	Cr _{tot}	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	Zn	SO ₄	CN _{lib}
		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Limite I		0,01	0,005	-	0,02	0,05	0,005	0,05	0,2	0,01	3	0,01	1	0,01	250
Limite II		0,05	0,004	0,05	0,2	-	0,001	-	0,04	0,05	0,006	0,01	0,4	100	-
Limite III		0,2	0,02	1	5	-	0,005	-	1	1	0,07	0,05	5	2000	0,5
B	8,9	<0,001	0,001	0,011	<0,010	<0,010	<0,0005	0,016	<0,002	0,005	0,0032	<0,001	0,115	172,57	<0,05
K(*)	8,8	<0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	0,058	<0,0005	<0,005	<0,002	0,006	<0,0005	0,008	<0,010	<10	<0,05
F	11,6	0,019	<0,0005	0,292	<0,010	1,71	<0,0005	<0,005	0,006	<0,001	<0,0005	0,068	<0,010	536,76	<0,05
Bauxsol	9,0	<0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	<0,010	<0,0005	<0,005	<0,002	0,006	0,005	0,009	<0,010	<10	<0,05

6.4 Prove di stabilizzazione mediante cemento

In prima istanza sono state effettuate alcune prove di eluizione finalizzate ad identificare il ruolo dei singoli componenti delle miscele nel processo di stabilizzazione dei contaminanti metallici, in particolare del piombo. Le argille e le fly ash sono state quindi utilizzate singolarmente, miscelandole al rifiuto. E' stato inoltre analizzato l'effetto del cemento Portland. Oltre alla prove di stabilizzazione con l'uso dei singoli componenti, sono state realizzate due miscele in cui si è studiato l'effetto combinato del cemento e delle argille.

Si precisa che, in questa fase, i risultati relativi alle due tipologie di cemento sono del tutto analoghi. Pertanto di seguito verranno esposti unicamente quelli ottenuti con il cemento Portland 32,5R.

La composizione delle miscele a base di cemento e argille è riportata in Tabella 6.6.

La percentuale di legante è stata mantenuta costante e pari al 5% del peso solido. Il contenuto di legante è stato selezionato in funzione delle successive prove di solidificazione mediate cementi e suggerito dalle composizioni usuali delle miscele di backfill minerario, che, come illustrato nel Capitolo 2, sono caratterizzate da contenuti di legante assai limitato, generalmente non superiori al 6%.

Ulteriori prove sono state effettuate con analoghe composizioni ma con l'utilizzo delle fly ash in percentuali pari al 2% (Tabella 6.7).

Tabella 6.6: composizione delle miscele di stabilizzazione. Componenti: cemento 32,5 e argille.

Prova	C32 %	B %	K %
1	-	-	-
2	-	2	-
3	-	-	2
4	5	-	-
5	5	2	-
6	5	-	2

Tabella 6.7: composizione delle miscele di stabilizzazione. Componenti: cemento 32,5R, fly ash e argille.

Prova	C32 %	F %	B %	K %
7	-	2	-	-
8	-	2	2	-
9	-	2	-	2
10	5	2	2	-
11	5	2	-	2
12	5	2	-	-

I grafici seguenti (Figura 6.4 e 6.5) mostrano il pH e le concentrazioni di piombo rilevate negli eluati di ogni singola miscela.

Si può osservare come le concentrazioni del Pb seguano l'andamento del pH. Le sole argille non alterano il pH che mantiene valori prossimi ad 8, come per il rifiuto tal quale (R).

Le argille danno luogo ad una lieve riduzione delle cessioni, per effetto dei processi di adsorbimento dei contaminanti metallici sulle loro superfici. L'uso del cemento determina un incremento notevole del pH, che raggiunge valori compresi tra 12 e 13. L'ambiente estremamente alcalino dà luogo ad un forte incremento delle cessioni dei contaminanti, che entrano in un campo di elevata solubilità.

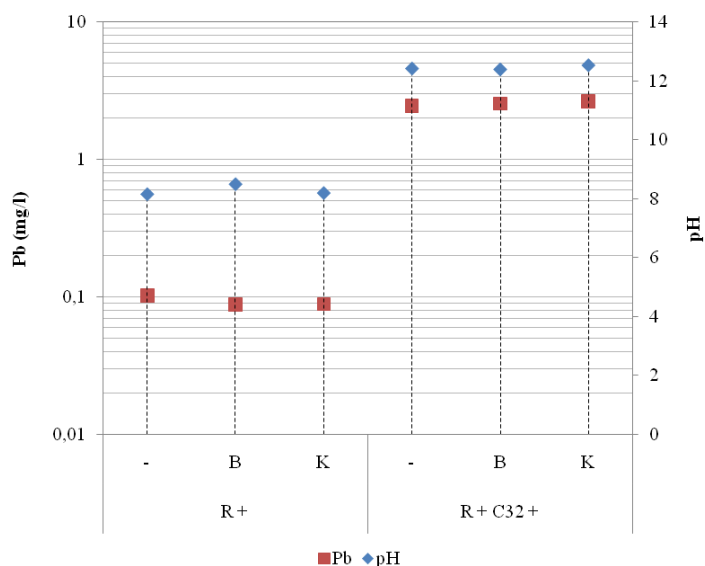


Figura 6.4: concentrazione del Pb (scala logaritmica) e pH misurati negli eluati delle miscele di stabilizzazione a base di cemento Portland 32,5R e argille.

L'utilizzo delle fly ash, in percentuali così ridotte, non da luogo a sostanziali variazioni, rispetto ai casi precedenti, in termini di pH e delle cessioni di piombo.

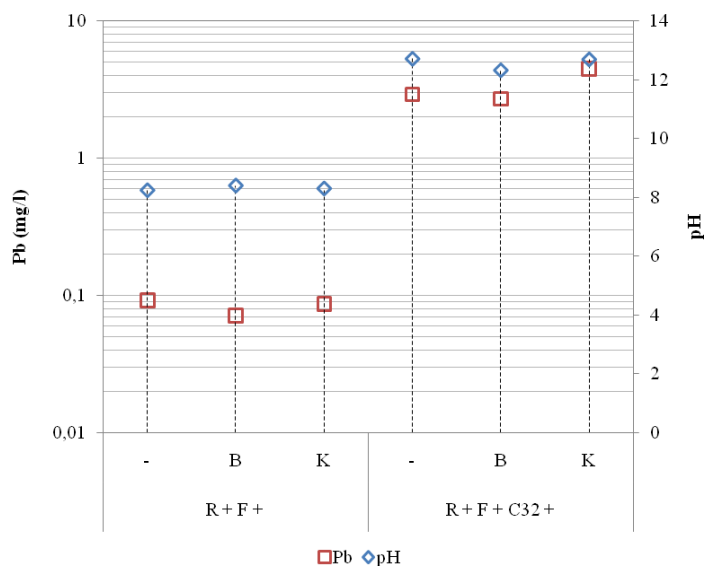


Figura 6.5: concentrazione del Pb (scala logaritmica) e pH misurati negli eluati delle miscele di stabilizzazione a base di cemento Portland 32,5R, argille e fly ash.

Le fly ash, come affermato nel Capitolo 1, possiedono capacità adsorbenti che consentono di ridurre la mobilità dei contaminanti metallici. Questo aspetto è stato dunque indagato attraverso prove di eluizione con contenuti di ceneri volanti crescenti, dal 10% al 30% (Tabella 6.8).

All'aumentare del contenuto di fly ash si osserva un graduale incremento del pH e la riduzione dei valori di concentrazione del Pb in soluzione, senza tuttavia arrivare al di sotto delle CSC per le acque sotterranee per tale elemento, pari a 0,010 mg/l.

I risultati analitici riportati in Tabella 6.11, mostrano un effetto simile per lo Zn, mentre si osserva un comportamento opposto per Cr, Fe, Sb, Se e SO_4^{2-} , le cui concentrazioni aumentano per contenuti crescenti di ceneri, responsabili esse stesse del rilascio di questi contaminanti.

Anche in questo caso, le argille determinano la riduzione delle concentrazioni del piombo, esplicando le loro capacità adsorbenti.

Tabella 6.8: prove di stabilizzazione mediante fly ash ed argille.

Prova	F %	B %	K %
13	10	-	-
14	10	2	-
15	10	-	2
16	20	-	-
17	20	2	-
18	20	-	2
19	30	-	-
20	30	2	-
21	30	-	2

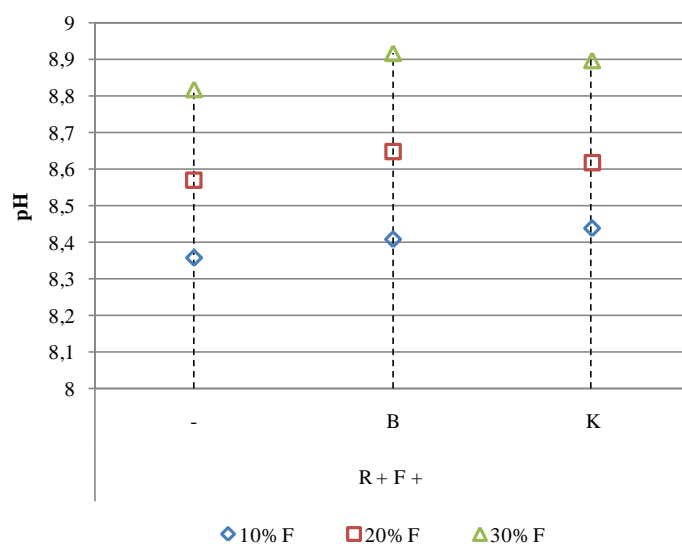


Figura 6.6: variazione del pH in funzione della percentuale di fly ash.

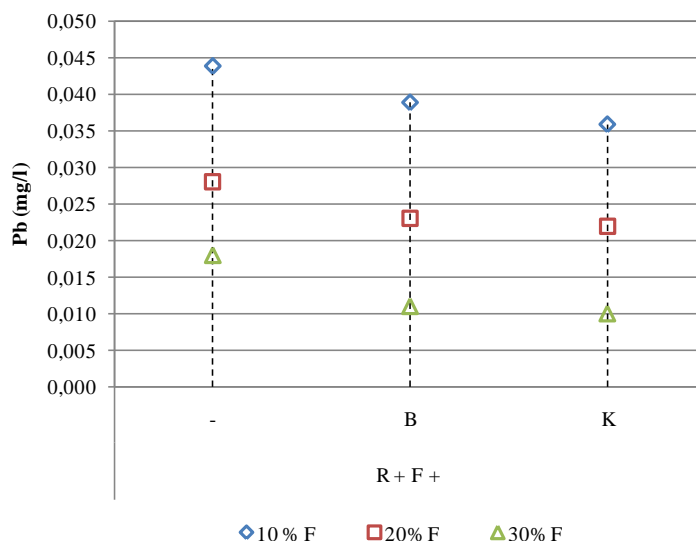


Figura 6.7: variazione delle concentrazione di Pb in soluzione in funzione della percentuale di fly ash.

6.5 Prove di stabilizzazione mediante calce e fly ash

L'utilizzo combinato di calce e fly ash è stato studiato nell'ottica di un successivo impiego negli studi di solidificazione.

Il grafico in Figura 6.8 illustra i valori di pH e le concentrazioni di piombo in soluzione per le miscele sperimentate, le cui composizioni sono riportate in Tabella 6.9.

Le percentuali di calce e fly ash sono state mantenute costanti e pari a 5 e 10% rispettivamente. La scelta dei contenuti di questi due componenti è subordinata, anche in questo caso, alla composizione delle miscele da adottare nelle prove di solidificazione ed all'esigenza di attivare la reazione pozzolanica tra calce e ceneri volanti.

Tabella 6.9: composizione delle miscele realizzate con calce, fly ash e argille.

Prova	CA %	F %	B %	K %
22	5	10	-	-
23	5	10	2	-
24	5	10	-	2

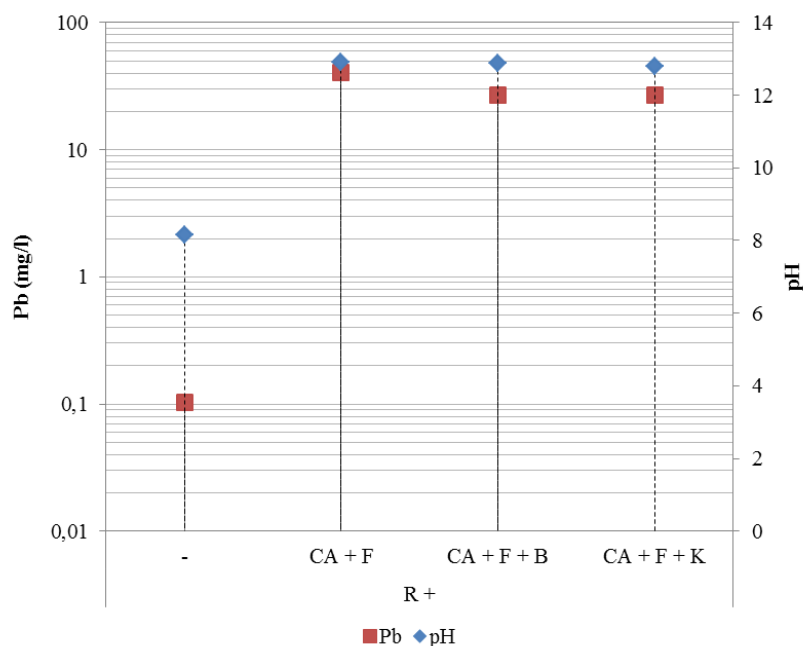


Figura 6.8: concentrazione del Pb (scala logaritmica) e pH misurati negli eluati delle miscele di stabilizzazione a base di calce, fly ash e argille.

I risultati ottenuti sono analoghi a quelli riscontrati nelle miscele a base di cemento: è infatti ancora evidente il ruolo importante svolto dalle argille, che determinano un sensibile decremento delle concentrazioni del piombo negli eluati. Si riscontra inoltre la forte dipendenza che sussiste tra le concentrazioni del contaminante e gli elevati valori di pH, che si instaurano a seguito della solubilizzazione della calce.

Quanto riscontrato tramite le prove di stabilizzazione, è stato fonte di preziose informazioni che hanno indirizzato lo studio dei processi di solidificazione, suggerendo, ad esempio, l'impiego delle argille, sia con l'utilizzo del cemento che della calce e fly ash quali leganti idraulici.

Nelle tabelle seguenti vengono esposti i risultati analitici per le prove di stabilizzazione finora illustrate.

Tabella 6.10: risultati analitici per le prove di stabilizzazione mediante cemento e argille.

Prova	pH	As mg/l	Cd mg/l	Cr _{tot} mg/l	Cu mg/l	Fe mg/l	Hg mg/l	Mn mg/l	Ni mg/l	Pb mg/l	Sb mg/l	Se mg/l	Zn mg/l	SO ₄ mg/l	CN _{lib} mg/l
1	8,2	<0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	0,229	<0,0005	0,061	<0,002	0,103	<0,0005	<0,001	0,376	98,9	<0,05
2	8,5	<0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	0,201	<0,0005	0,025	<0,002	0,088	<0,0005	<0,001	0,181	64,6	<0,05
3	8,2	<0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	0,214	<0,0005	0,057	<0,002	0,089	<0,0005	<0,001	0,270	90,7	<0,05
4	12,4	<0,001	<0,0005	0,032	<0,010	2,46	<0,0005	<0,005	0,007	2,47	<0,0005	<0,001	0,444	82,5	<0,05
5	12,4	<0,001	<0,0005	0,028	<0,010	1,88	<0,0005	<0,005	0,009	2,56	<0,0005	<0,001	0,358	110,7	<0,05
6	12,5	<0,001	<0,0005	0,027	<0,010	1,90	<0,0005	<0,005	0,009	2,67	<0,0005	<0,001	0,372	95,0	<0,05

Tabella 6.11: risultati analitici per le prove di stabilizzazione mediante cemento, argille e fly ash.

Prova	pH	As mg/l	Cd mg/l	Cr _{tot} mg/l	Cu mg/l	Fe mg/l	Hg mg/l	Mn mg/l	Ni mg/l	Pb mg/l	Sb mg/l	Se mg/l	Zn mg/l	SO ₄ mg/l	CN _{lib} mg/l
7	8,3	<0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	0,261	<0,0005	0,062	<0,002	0,092	<0,0005	<0,001	0,272	113,4	<0,05
8	8,4	<0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	<0,010	<0,0005	0,022	<0,002	0,071	<0,0005	<0,001	0,129	145,4	<0,05
9	8,3	<0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	<0,010	<0,0005	0,047	<0,002	0,087	<0,0005	<0,001	0,231	126,1	<0,05
10	12,7	<0,001	<0,0005	0,033	<0,010	1,9	<0,0005	<0,005	0,010	2,94	<0,0005	<0,001	0,482	135,4	<0,05
11	12,3	<0,001	<0,0005	0,005	<0,010	2,6	<0,0005	<0,005	0,004	2,72	<0,0005	<0,001	0,161	132,2	<0,05
12	12,7	<0,001	<0,0005	0,037	<0,010	3,7	<0,0005	<0,0050	0,011	4,54	<0,0005	<0,001	0,803	68,3	<0,05

Tabella 6.12: risultati analitici per le prove di stabilizzazione mediante fly ash e argille.

Prova	pH	As mg/l	Cd mg/l	Cr _{tot} mg/l	Cu mg/l	Fe mg/l	Hg mg/l	Mn mg/l	Ni mg/l	Pb mg/l	Sb mg/l	Se mg/l	Zn mg/l	SO ₄ mg/l	CN _{lib} mg/l
13	8,4	<0,001	0,0011	0,012	<0,010	0,382	<0,0005	0,023	0,0030	0,044	0,0052	<0,001	0,086	187,68	<0,05
14	8,4	<0,001	0,0010	0,011	<0,010	0,436	<0,0005	0,0125	0,0026	0,039	0,0058	0,003	0,050	137,25	<0,05
15	8,4	<0,001	0,0012	0,015	<0,010	0,579	<0,0005	0,013	0,0031	0,036	0,0053	0,003	0,053	150,89	<0,05
16	8,6	<0,001	0,0012	0,047	<0,010	0,888	<0,0005	<0,0050	0,0040	0,028	0,0121	0,009	0,031	213,42	<0,05
17	8,7	<0,001	0,0011	0,045	<0,010	0,651	<0,0005	<0,0050	0,0031	0,023	0,0104	0,011	0,020	231,55	<0,05
18	8,6	<0,001	0,0012	0,038	<0,010	0,737	<0,0005	<0,0050	0,0035	0,022	0,01	0,012	0,026	220,22	<0,05
19	8,8	<0,001	0,0013	0,101	<0,010	1,07	<0,0005	<0,0050	0,0050	0,018	0,0122	0,019	0,015	301,89	<0,05
20	8,9	<0,001	0,0013	0,088	<0,010	0,851	<0,0005	<0,0050	0,0039	0,011	0,015	0,024	0,010	312,21	<0,05
21	8,9	<0,001	0,0012	0,098	<0,010	0,958	<0,0005	<0,0050	0,0041	0,010	0,0132	0,024	0,010	263,23	<0,05

Tabella 6.13: risultati analitici per le prove di stabilizzazione mediante calce, fly ash e argille.

Prova	pH	As mg/l	Cd mg/l	Cr _{tot} mg/l	Cu mg/l	Fe mg/l	Hg mg/l	Mn mg/l	Ni mg/l	Pb mg/l	Sb mg/l	Se mg/l	Zn mg/l	SO ₄ mg/l	CN _{lib} mg/l
22	12,9	<0,001	<0,0005	0,029	0,014	7,67	<0,0005	<0,0005	0,026	40,39	<0,0005	<0,001	3,5	144,72	<0,05
23	12,9	<0,001	<0,0005	0,030	0,012	7,37	<0,0005	<0,0005	0,027	26,95	<0,0005	<0,001	3,34	168,72	<0,05
24	12,8	<0,001	<0,0005	0,024	<0,01	2,93	<0,0005	<0,0005	0,015	26,83	<0,0005	<0,001	2,11	168,64	<0,05

Tabella 6.14: valori di concentrazione soglia di contaminazione per acque sotterranee (G.U.R.I., 2006).

Limite	As	Cd	Cr _{tot}	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	Zn	SO ₄	CN _{lib}
	0,01	0,005	0,05	1	0,200	0,001	0,050	0,02	0,01	0,01	0,005	0,01	3	250

6.6 Prove di stabilizzazione mediante fosfato monobasico di potassio e Bauxsol

Il rifiuto mineralurgico di Masua è stato sottoposto ad alcune prove di stabilizzazione utilizzando inizialmente due tipologie di additivi chimici: un sale solubile di fosfato, in particolare il fosfato monobasico di potassio (KH_2PO_4) ed il Bauxsol.

A questi si aggiunge il cloruro ferrico esaidrato ($\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), quale additivo di ottimizzazione per ridurre il rilascio di fosforo e arsenico, ed incrementare le efficienze di immobilizzazione del piombo.

Il trattamento mediante fosfato di potassio è finalizzato a ridurre la cessione del piombo, in quanto principale contaminante, mediante la trasformazione nella sua forma meno solubile delle piromorfite (Capitolo 1).

Con l'uso del Bauxsol invece, si vuole raggiungere la stessa finalità, attraverso meccanismi di adsorbimento chimico che si instaurano sulle superfici altamente reattive del fango rosso trattato.

Sono state definite due modalità di stabilizzazione dello sterile:

1. Trattamento del rifiuto tal quale mediante miscelazione degli additivi chimici (KH_2PO_4 ; Bauxsol; KH_2PO_4 ed FeCl_3);
2. Trattamento di stabilizzazione del rifiuto in condizioni basiche, nell'ottica del successivo studio del processo di solidificazione con cemento Portland 32,5R e gli additivi sopracitati.

6.6.1 Prove di stabilizzazione sul rifiuto tal quale

Sono state condotte 8 prove di stabilizzazione del rifiuto minerario utilizzando Fosfato monobasico di Potassio e Bauxsol.

Le prime 5 prove sono relative all'utilizzo di fosfato monobasico di potassio in percentuali crescenti e riferite alla massa di rifiuto presente nelle miscele.

Tabella 6.15: prove di stabilizzazione mediante fosfato monobasico di potassio. La percentuale dell'additivo è relativa alla massa di rifiuto (50 g) utilizzata nelle singole prove.

Limite I: CSC nelle acque sotterranee Tab. 2, All. 5, Titolo V del D.Lgs. 152/2006 (G.U.R.I., 2006);

Limite II: valori limite di emissione in acque superficiali Tab. 3, All.5 alla Parte Terza del D.Lgs. 156/2006 (G.U.R.I., 2006).

Prova	KH ₂ PO ₄ (%)	pH	CE μS/cm	As mg/l	Cd mg/l	Cr mg/l	Cu mg/l	Fe mg/l	Ni mg/l	Pb mg/l	Zn mg/l	P mg/l
Limite I				0,01	0,005	0,05	1		0,02	0,01	3	-
Limite II				0,5	0,02	2	0,1	2	2	0,2	0,5	10
1	0	8,0	46,3	<0,0010	0,0017	<0,005	<0,010	<0,010	0,006	0,104	0,382	< 0,08
2	0,5	6,9	1560	0,019	<0,0005	<0,010	<0,005	<0,010	0,008	0,022	0,043	63,6
3	1	6,6	1751	0,025	<0,0005	<0,010	<0,005	<0,010	0,009	0,008	0,097	167
4	2	6,3	2749	0,025	0,006	0,011	0,005	<0,010	0,01	0,011	0,189	259
5	4	5,8	2876	0,026	0,009	0,013	<0,005	0,130	0,025	0,067	0,566	445

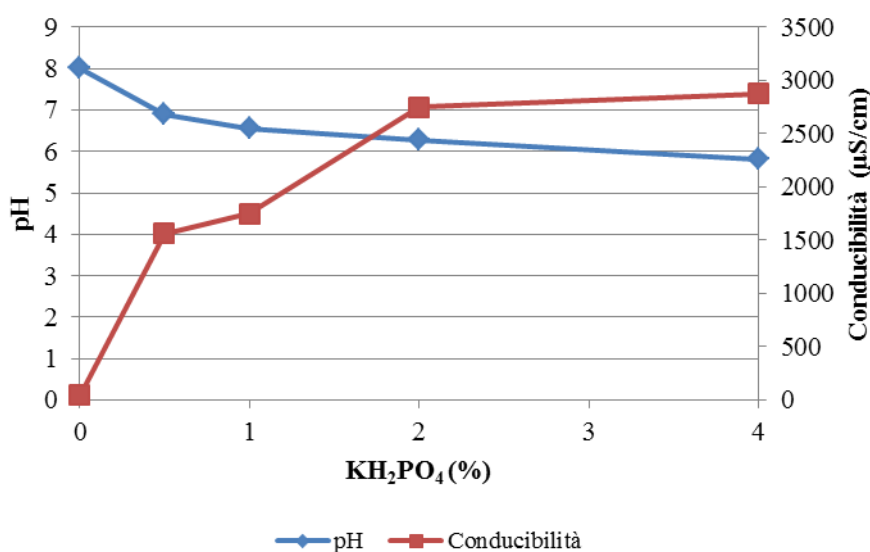


Figura 6.9 andamento del pH e CE (μS/cm) al variare del contenuto di fosfato di potassio utilizzato nella miscela.

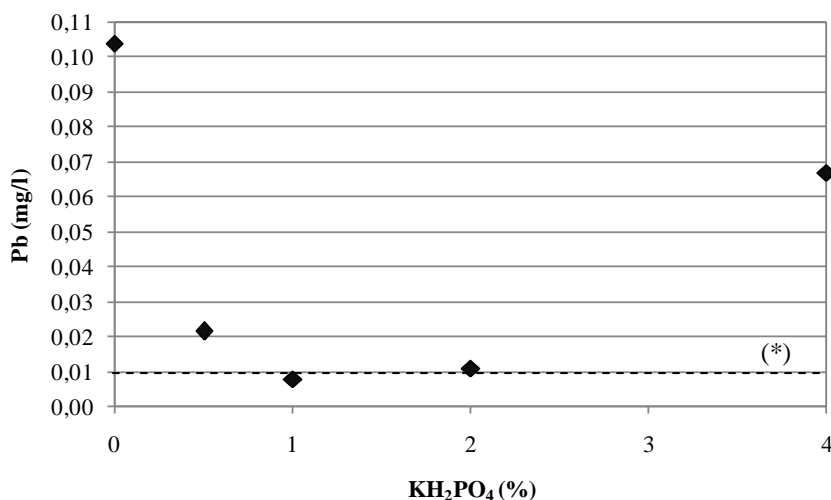


Figura 6.10: andamento della concentrazione del Pb in soluzione (mg/l) al variare del contenuto di fosfato di potassio utilizzato nella miscela (*: CSC acque sotterranee (G.U.R.I., 2006).

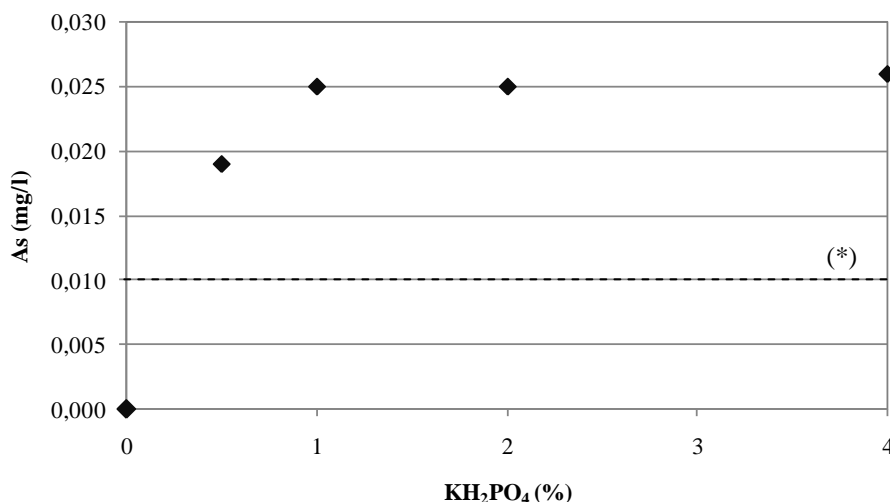


Figura 6.11: andamento della concentrazione di As in soluzione (mg/l) al variare del contenuto di fosfato di potassio utilizzato nella miscela (*: CSC acque sotterranee (G.U.R.I., 2006)).

Il pH delle miscele, come si osserva nel grafico in Figura 6.9, diminuisce all'aumentare del contenuto del fosfato di potassio, passando da valori pari a 8,02, propri della miscela senza additivo, a valori debolmente acidi (5,8) nella miscela contenente il 4% di KH_2PO_4 . Contemporaneamente si registra l'incremento della conducibilità elettrica degli eluati per effetto di contenuti crescenti di ioni K^+ , rilasciati per solubilizzazione del sale fosfatico.

Le cessioni dei metalli pesanti sono particolarmente legate al pH della miscela: per quantità di additivo pari al 4% si registra un pH debolmente acido che determina l'incremento della concentrazione di Pb e Zn. La concentrazione dell'arsenico invece, per contenuti di additivo superiori all'1%, segue un andamento costante.

Tale aspetto, non indagato approfonditamente, è da ricondurre verosimilmente all'adsorbimento competitivo tra fosfati e arseniati (Peryea e Kammereck 1997; Boisson et al. 1999).

Un ulteriore elemento critico è il rilascio di fosforo in soluzione, che può comportare gravi fenomeni di eutrofizzazione delle acque superficiali, con il deterioramento di tutto l'ecosistema acquatico.

Quantità ridotte di fosfato di potassio e pari a 0,5%, sono sufficienti a rendere il rifiuto conforme ai requisiti definiti per l'accettabilità in discarica per rifiuti inerti del D.M 27/09/2010 (G.U.R.I., 2010). Analoghe prove sono state effettuate utilizzando il Bauxsol come additivo di stabilizzazione, dosato in percentuali crescenti (2, 4 e 8 %).

Tabella 6.16: prove di stabilizzazione mediante Bauxsol. La percentuale dell'additivo è relativa alla massa di rifiuto (50 g) utilizzata nelle singole prove.

Limite I: CSC nelle acque sotterranee Tab 2, All. 5, Titolo V del D.Lgs. 152/2006 (G.U.R.I., 2006); Limite II: limiti di concentrazione nell'eluato per l'accettabilità in discarica per rifiuti inerti, Tabella 2, D.M 27/09/2010 (G.U.R.I., 2010).

Prova	Bauxsol (%)	pH	CE (µS/cm)	As (mg/l)	Cd (mg/l)	Cr (mg/l)	Cu (mg/l)	Fe (mg/l)	Ni (mg/l)	Pb (mg/l)	Zn (mg/l)
Limite I				0,01	0,005	0,05	1		0,02	0,01	3
Limite II				0,05	0,004	0,05	0,2		0,04	0,05	0,4
6	2	7,7	152,7	<0,0010	<0,0005	<0,010	<0,005	0,019	<0,002	0,045	0,135
7	4	7,7	156,0	<0,0010	<0,0005	<0,010	<0,005	0,027	<0,002	0,022	0,063
8	8	7,8	194,6	<0,0010	<0,0005	<0,010	<0,005	0,031	<0,002	0,007	0,025

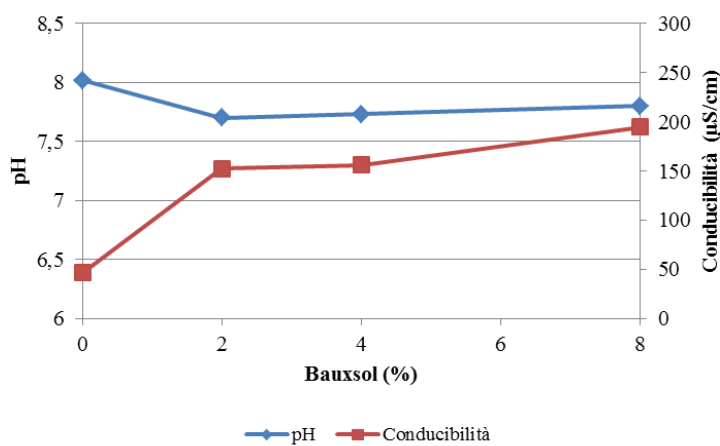


Figura 6.12: andamento del pH e CE (µS/cm) al variare del contenuto di Bauxsol utilizzato nella miscela.

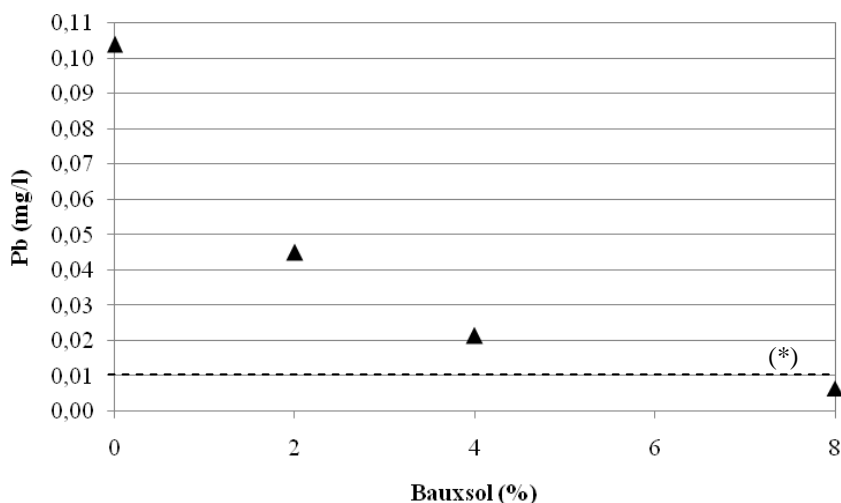


Figura 6.13: andamento della concentrazione del Pb in soluzione (mg/l) al variare del contenuto di Bauxsol utilizzato nella miscela (*: CSC acque sotterranee (G.U.R.I., 2006)).

Sono necessari quantità pari all'8% di Bauxsol affinché la concentrazione di Pb in soluzione sia al di sotto della CSC per acque sotterranee. Il Bauxsol, pertanto, risulta un

additivo meno efficace rispetto al fosfato di potassio. Tuttavia, un dato rilevante è che non si riscontra il rilascio di As in soluzione.

6.6.2 Test di eluizione in condizioni basiche - Studio preliminare

Come ampiamente trattato nel Capitolo 1, è noto che durante il processo di idratazione e maturazione del cemento Portland si verifica la formazione di importanti composti tra i quali l'idrossido di Calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Questo è responsabile della formazione di un ambiente fortemente alcalino ($\text{pH} = 12 \div 13$), che comporta l'elevata solubilità dei contaminanti metallici, in quanto strettamente dipendente dalle condizioni di pH.

Al fine di simulare l'ambiente di reazione proprio del processo di idratazione del cemento Portland, sono state effettuate prove di cessione utilizzando miscele aventi contenuti crescenti di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (reagente di laboratorio), la cui composizione è riportata in Tabella 6.17. Tutte le miscele sono state realizzate secondo la metodica descritta nel paragrafo 6.1.

Tabella 6.17: prove di eluizione mediante contenuti crescenti di idrossido di Calcio.
Limite I: CSC nelle acque sotterranee Tab. 2, All. 5, Titolo V del D.Lgs. 152/2006 (G.U.R.I., 2006);

Prova	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (%)	pH	CE $\mu\text{S}/\text{cm}$	As mg/l	Cd mg/l	Cr mg/l	Cu mg/l	Fe mg/l	Ni mg/l	Pb mg/l	Zn mg/l
Limite I				0,01	0,005	0,05	1	0,200	0,02	0,01	3
1	0	8,0	46,3	<0,0010	<0,0005	<0,005	<0,010	<0,010	0,006	0,104	0,382
2	0,15	8,3	46,0	<0,0010	<0,0005	<0,005	<0,010	<0,010	0,004	0,213	0,045
3	0,25	8,9	45,2	<0,0010	<0,0005	<0,005	<0,010	<0,010	0,003	1,661	0,012
4	0,5	11,4	56,6	<0,0010	<0,0005	<0,005	0,013	<0,010	0,004	4,132	0,014
5	0,7	12,2	110,8	<0,0010	<0,0005	<0,005	0,026	0,091	0,009	82,43	0,333
6	1	12,4	158,0	<0,0010	<0,0005	<0,005	0,041	0,040	0,015	139,9	0,474
7	2	12,4	163,5	<0,0010	<0,0005	<0,005	0,042	0,029	0,016	140,1	0,482
8	3	12,4	164,3	<0,0010	<0,0005	<0,005	0,039	0,036	0,017	140,0	0,610

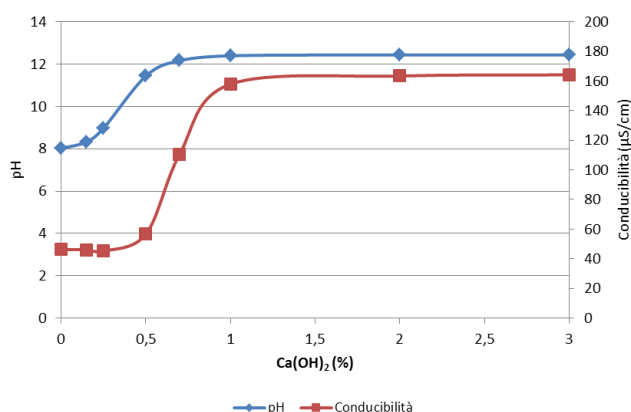


Figura 6.14: andamento di pH e conducibilità elettrica in relazione al contenuto di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presente nella miscela.

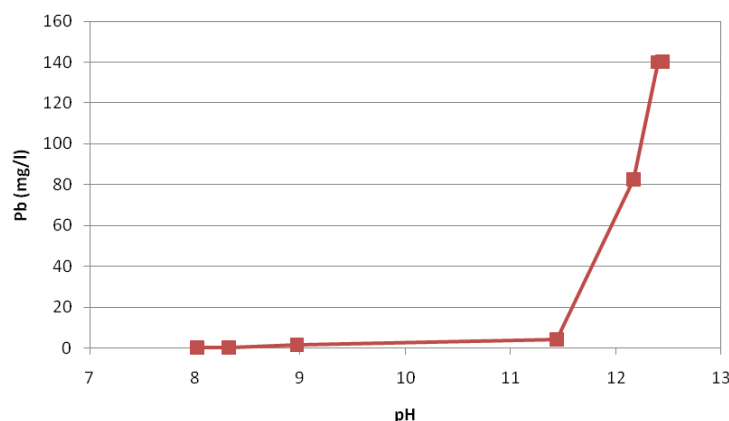


Figura 6.15: curva di solubilità del piombo.

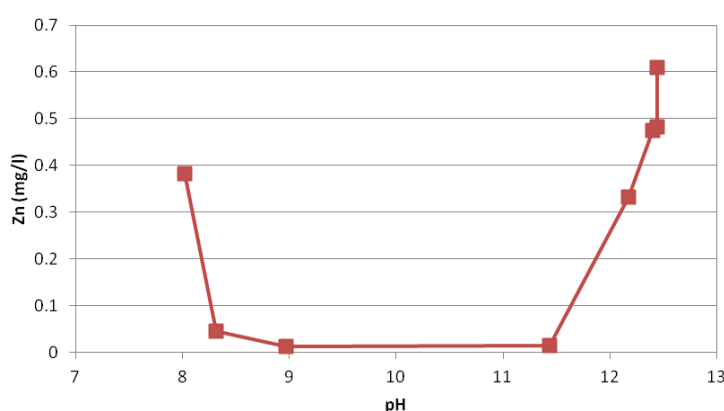


Figura 6.16: curva di solubilità dello zinco.

Il grafico in Figura 6.14 mostra l'andamento del pH e della conducibilità elettrica in relazione alla percentuale di Ca(OH)_2 presente nella miscela, ed espressa rispetto al contenuto di rifiuto. Si osserva come entrambi i parametri, a seguito di un iniziale rapido incremento, seguono un andamento costante. Il rifiuto tal quale presenta un pH pari ad 8,0 e conducibilità di $46,3 \mu\text{S/cm}$. La cessione del Pb e Zn, in questo caso, è pari $0,104 \text{ mg/l}$ e $0,382 \text{ mg/l}$ rispettivamente. Per contenuti di Ca(OH)_2 pari o superiori all'1%, e valori di pH fortemente basici (12,4), le cessioni del Pb incrementa sostanzialmente, raggiungendo valori prossimi a 140 mg/l , circa tre ordini di grandezza superiore al piombo ceduto dal rifiuto tal quale.

Altri elementi come arsenico, rame e nichel seguono un andamento delle concentrazioni simile a quello descritto per il piombo: anch'essi risultano condizionati dalla variazione del pH e le concentrazioni maggiori si riscontrano in ambiente fortemente basico.

Le curve di solubilità riportate in Figura 6.13 e 6.14 mostrano la concentrazione di Pb e Zn in relazione al pH dell'ambiente di reazione. Entrambi i metalli presentano un range di stabilità per pH compresi tra 8,3 e 11,4, mentre si registra un forte incremento delle cessioni per pH superiori a 12.

Il contenuto di idrossido di calcio pari all'1%, corrispondente all'inizio del plateau nel grafico in Figura 6.14, è stato considerato come quello da adottare nelle successive prove di stabilizzazione, al fine di simulare l'ambiente di reazione del processo di idratazione del cemento. In tali condizioni si registra un valore di pH=12,4 e massima mobilità dei metalli pesanti, definendo pertanto delle condizioni particolarmente critiche.

6.6.3 Prove di stabilizzazione mediante fosfato monobasico di potassio e Bauxsol in condizioni basiche

Sono state realizzate 12 miscele di rifiuto e additivi, utilizzando percentuali crescenti di questi ultimi e mantenendo costante sia il rapporto liquido-solido (L/S=10), sia la percentuale di idrossido di calcio (1%), stabilita sulla base dei risultati precedentemente illustrati.

Le prime sette prove, riportate in Tabella 6.18, sono state effettuate utilizzando percentuali di fosfato monobasico di potassio che vanno dallo 0,25% al 4%. Le restanti 5 prove sono quelle relative all'utilizzo del Bauxsol, come additivo di stabilizzazione, in percentuali crescenti dallo 0,5% al 20% come riportato in Tabella 6.19.

Tabella 6.18: prove di stabilizzazione mediante fosfato monobasico di potassio. Tutte le prove sono realizzate con 0,5 g Ca(OH)₂, pari all'1% della massa di rifiuto.

Limite I: CSC nelle acque sotterranee Tab. 2, All. 5, Titolo V del D.Lgs. 152/2006 (G.U.R.I., 2006);

Limite II: valori limite di emissione in acque superficiali Tab. 3, All.5 alla Parte Terza del D.Lgs. 156/2006 (G.U.R.I., 2006).

Prova	KH ₂ PO ₄ (%)	pH	CE mS/cm	As mg/l	Cd mg/l	Cr mg/l	Cu mg/l	Fe mg/l	Ni mg/l	Pb mg/l	Zn mg/l	P mg/l
Limite I				0,01	0,005	0,05	1	-	0,02	0,01	3	-
Limite II				0,5	0,02	2	0,1	2	2	0,2	0,5	10
Rifiuto + 1% Ca(OH) ₂ Prova 6 tab. 6.15	-	12,4	0,16	<0,001	<0,0005	<0,005	0,041	0,040	0,015	139,9	0,474	< 0,08
1	0,25	12,2	0,56	0,001	<0,0005	<0,005	0,015	0,024	0,005	36,62	0,298	0,295
2	0,5	11,9	0,73	0,002	<0,0005	<0,005	<0,010	<0,010	<0,002	7,92	0,293	3,75
3	0,7	11,6	0,78	0,002	<0,0005	<0,005	0,022	<0,010	<0,002	0,440	0,278	27,1
4	1	10,8	0,81	0,010	<0,0005	<0,005	0,020	<0,010	<0,002	0,166	0,033	70,8
5	2	8,4	1,16	0,015	<0,0005	<0,005	<0,010	<0,010	<0,002	0,021	<0,010	223
6	3	8,1	1,82	0,017	0,002	0,011	0,007	<0,010	<0,002	0,010	0,011	317
7	4	7,2	2,17	0,017	0,003	0,017	0,013	<0,010	<0,002,	0,024	0,259	398

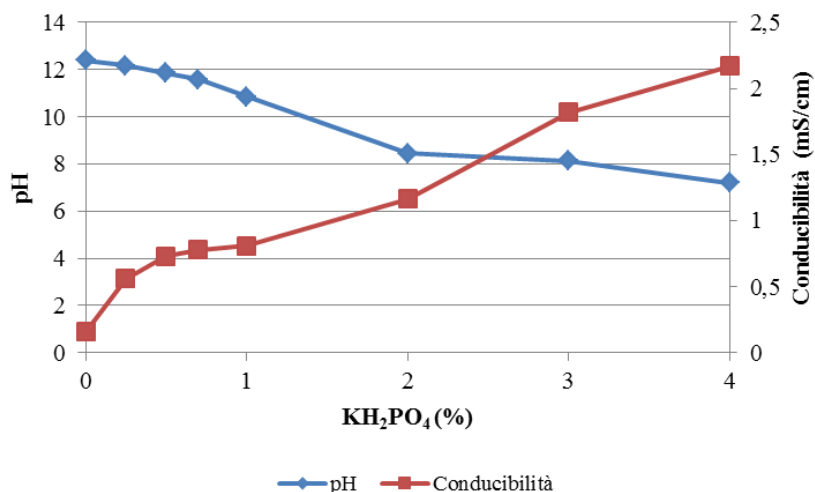


Figura 6.17: andamento del pH e CE (mS/cm) al variare del contenuto di fosfato di potassio utilizzato nella miscela.

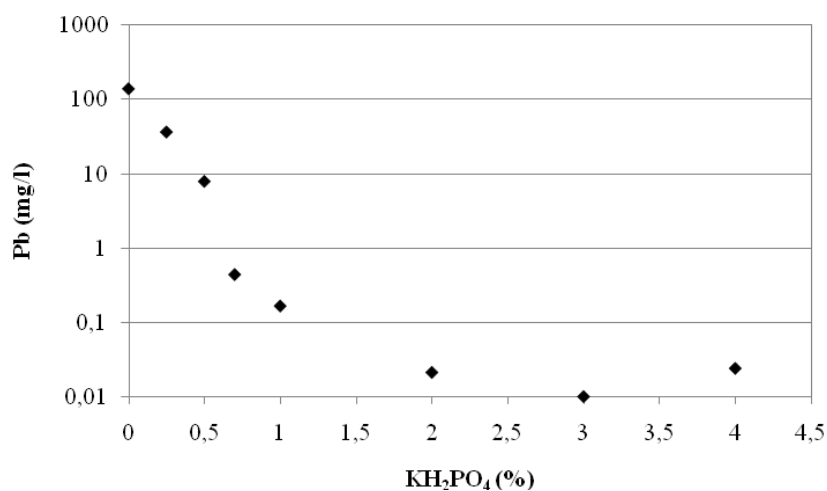


Figura 6.18: andamento della concentrazione del Pb in soluzione (mg/l) al variare del contenuto di fosfato di potassio utilizzato nella miscela.

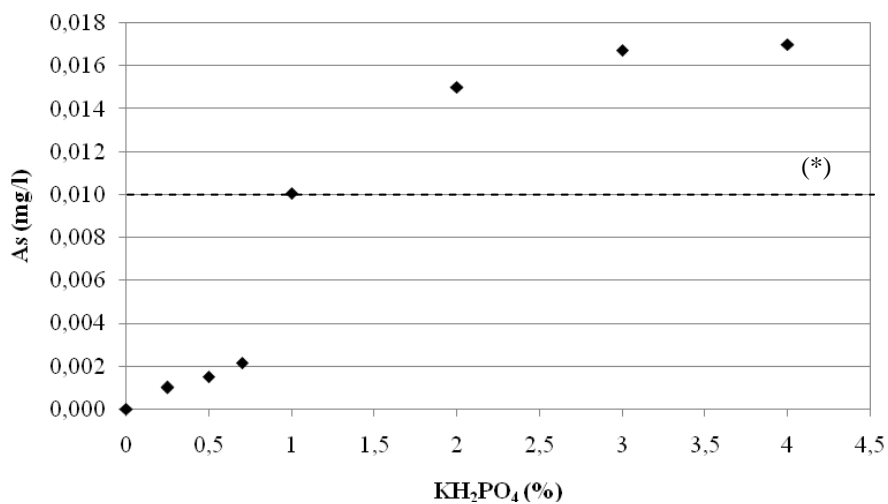


Figura 6.19: andamento della concentrazione di As in soluzione (mg/l) al variare del contenuto di fosfato di potassio utilizzato nella miscela (*: CSC acque sotterranee (G.U.R.I., 2006)).

Dal grafico in Figura 6.17 si osserva che la variazione del pH segue un andamento decrescente per contenuti crescenti di additivo. Percentuali di fosfato di potassio pari o superiori al 2% danno luogo a valori di pH debolmente alcalini, prossimi al valore di pH che caratterizza il rifiuto tal quale. La conducibilità elettrica, invece, risente della presenza di ioni K^+ in soluzione derivanti dalla solubilizzazione del fosfato: valori elevati di conducibilità si registrano per percentuali maggiori del sale fosfatico.

La concentrazione di Pb decresce per contenuti crescenti dell'additivo, definendo un punto di minimo in corrispondenza della miscela contenente il 3% di fosfato e per valori di pH pari a 8,1. Per contenuti superiori dell'additivo (4%) si registra l'incremento delle cessioni dei metalli, in particolare dello zinco.

La concentrazione dell'arsenico presenta invece un rapido incremento per percentuali superiori allo 0,5%.

Tabella 6.19: prove di stabilizzazione mediante Bauxsol. Tutte le prove sono realizzate con 0,5 g $Ca(OH)_2$, pari all'1% della massa di rifiuto.

Limite I: CSC nelle acque sotterranee Tab 2, All. 5, Titolo V del D.Lgs. 152/2006 (G.U.R.I., 2006);.

Prova	Bauxsol (%)	pH	CE ($\mu S/cm$)	As (mg/l)	Cd (mg/l)	Cr (mg/l)	Cu (mg/l)	Fe (mg/l)	Ni (mg/l)	Pb (mg/l)	Zn (mg/l)
Limite I				0,01	0,005	0,05	1		0,02	0,01	3
Rifiuto + 1% $Ca(OH)_2$ Prova 6 tab. 6.15	-	12,4	158,0	<0,001	<0,0005	<0,005	0,041	0,040	0,015	139,9	0,47
8	0,5	12,4	158,3	<0,001	0,0010	<0,005	0,034	0,021	0,015	123,37	0,50
9	1	12,3	158,8	<0,001	0,0011	<0,005	0,032	0,035	0,015	110,42	0,47
10	5	12,3	151,8	0,001	<0,0005	<0,005	0,023	0,023	0,011	40,82	0,36
11	10	12,2	166,3	0,002	<0,0005	<0,005	0,023	0,014	0,011	12,25	0,35
12	20	12,0	200,8	0,005	<0,0005	<0,005	0,023	0,014	0,011	2,41	0,34

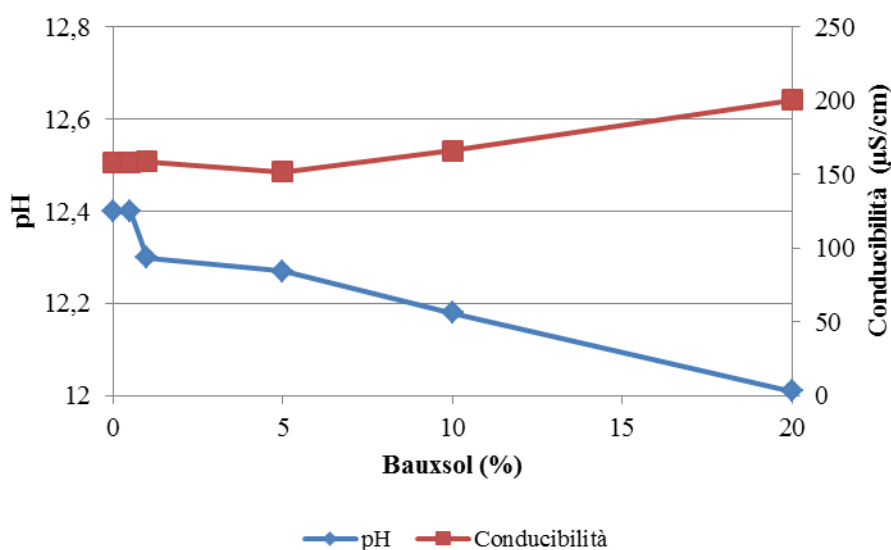


Figura 6.20: andamento del pH e CE ($\mu S/cm$) al variare del contenuto di Bauxsol utilizzato nella miscela.

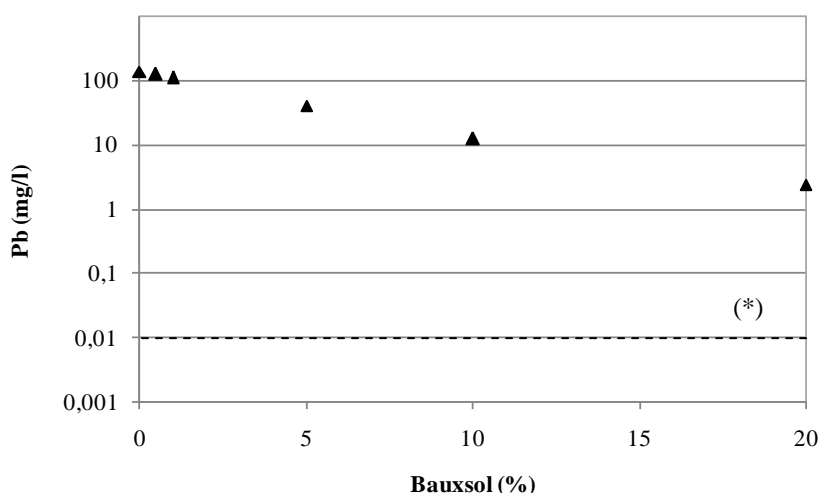


Figura 6.21: andamento della concentrazione del Pb in soluzione (mg/l) al variare del contenuto di Bauxsol utilizzato nella miscela (*: CSC acque sotterranee (G.U.R.I., 2006)).

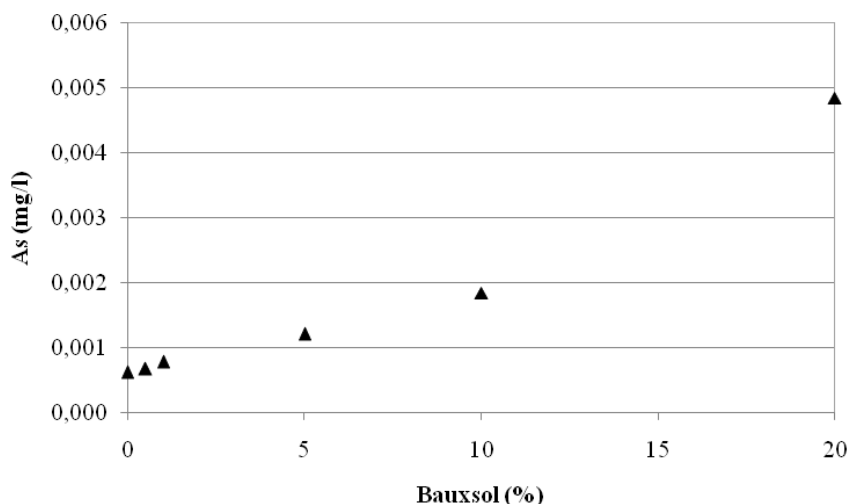


Figura 6.22: andamento della concentrazione del As in soluzione (mg/l) al variare del contenuto di Bauxsol utilizzato nella miscela.

Il Bauxsol presenta un'efficienza di stabilizzazione nettamente inferiore rispetto a quella del fosfato di potassio. Utilizzando il 20% di Bauxsol, e dunque una concentrazione particolarmente elevata, il Pb raggiunge una concentrazione pari a 2,4 mg/l con un pH = 12,0, ben lontana dal limite previsto dal limite normativo di riferimento pari a 0.010 mg/l.

Alla luce di questi risultati si può affermare che il Bauxsol risulta inadatto per un trattamento di stabilizzazione/solidificazione che preveda l'utilizzo combinato di tale additivo con un legante idraulico del tipo cemento Portland.

Considerazioni

Nell'ottica di un trattamento di stabilizzazione mediante gli additivi sperimentati, combinato con un processo di solidificazione per miscelazione con legante idraulico tipo Cemento Portland, l'utilizzo del sale solubile KH_2PO_4 in concentrazioni non superiori al 3% si

rivela la soluzione più adatta per il conseguimento degli obiettivi predefiniti. Risulta tuttavia necessario identificare una strategia operativa che fornisca la soluzione al problema del rilascio di As e all'eccesso di P in soluzione, riscontrato con l'utilizzo del sale fosfatico.

Non risulta invece percorribile il trattamento di stabilizzazione/solidificazione mediante Bauxsol, poiché di esso sarebbero necessari quantitativi estremamente elevati, pari o superiori al 20%.

6.6.4 Prove di stabilizzazione mediante fosfato monobasico di potassio e cloruro ferrico

Da quanto emerso finora dallo studio su esposto, l'aspetto critico che caratterizza il trattamento di stabilizzazione mediante sali solubili di fosfato è costituito dal rilascio del fosforo in eccesso. Inoltre, come riscontrato dalle prove effettuate, l'utilizzo di composti fosfatici può dar luogo al rilascio di As negli eluati, per effetto dell'adsorbimento competitivo tra Arseniati e Fosfati.

A tal proposito è stata valutata la possibilità di migliorare il trattamento di stabilizzazione e superare le criticità riscontrate, attraverso l'utilizzo combinato di KH_2PO_4 e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Il cloruro ferrico è tra i composti maggiormente impiegati per la rimozione di arsenico dalle acque destinate all'uso potabile, attraverso meccanismi di adsorbimento e coagulazione. Queste tecniche, tra tutti i metodi di rimozione dell'arsenico (precipitazione per coagulazione, separazione mediante filtrazione, scambio ionico, adsorbimento), sono considerate le più economiche ed efficaci. La US. EPA include i meccanismi di coagulazione tra le migliori tecniche disponibili (BAT: best available technologies) per il risanamento delle acque contaminate da arsenico (Wickramasinghe et al., 2004) con efficienze di rimozione del 95%.

In letteratura si trovano numerosi studi che attestano le elevate efficienze di trattamento con l'uso dei sali di ferro (Gulledge et al., 1973, Edwards et al., 1994, Hering et al., 1996).

Nelle acque superficiali l'arsenico si presenta generalmente sotto forma di arseniato (As(V)), più stabile e meno tossico della forma trivalente (arsenito). Quest'ultimo è presente prevalentemente in condizioni anaerobiche o in acque sotterranee (Donmez, 2011). In particolare, nel range di pH compreso tra 6 e 9, gli arseniati sono presenti come acidi (H_2AsO_4^- o HAsO_4^{2-}).

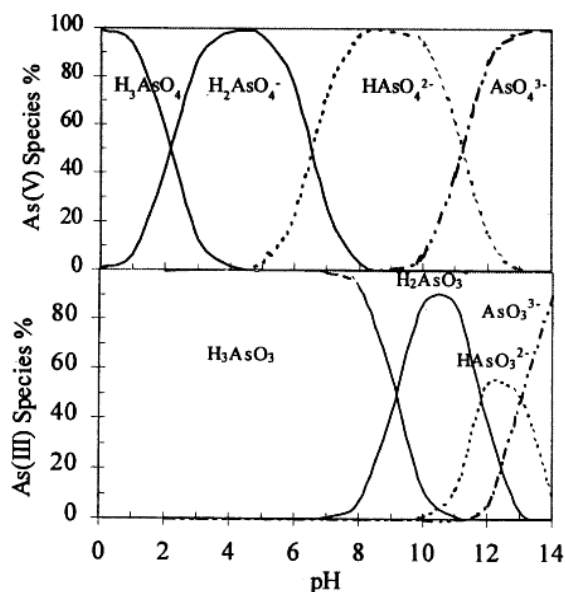


Figura 6.23: distribuzione dell'As(V) e As(III) in funzione del pH (Meng et al., 2000).

Nel processo di coagulazione, i contaminanti inorganici in traccia, vengono rimossi attraverso l'adsorbimento sulle superfici di neoformazione di idrossidi o ossi-idrossidi di metalli ($M_x(OH)_y^+$) che si formano con l'aggiunta di un coagulante. Uno studio condotto da Stumm (1992) riporta come gli anioni $H_2AsO_4^-$ interagiscano con gli idrossidi metallici, sostituendo due idrossidi e costituendo un legame bidentato con le superfici di ossi-idrossidi.

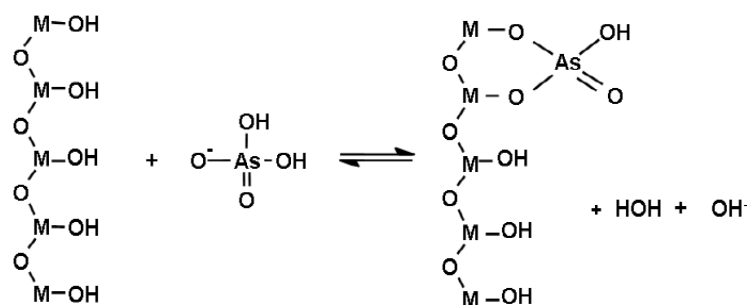
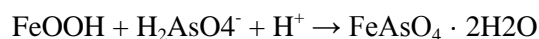
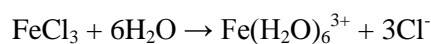


Figura 6.24: meccanismo di interazione dell'acido arsenico con idrossidi metallici (es., $M = \text{FeOOH}$) (AWWA, 2008).

La reazione riportata in Figura 6.24 è favorita in ambienti a pH bassi ed in eccesso di ioni idrogeno, i quali consumano gli idrossidi che si formano durante la reazione di adsorbimento. Silicati, carbonati, solfati (Meng et al., 2000) fosfati sono i maggiori competitori di questo processo.

Tra i reattivi più utilizzati vi è il cloruro ferrico (FeCl_3), in quanto sono sufficienti bassi dosaggi per ottenere buone efficienze di rimozione dell'arsenico, oltre ad essere un additivo economico. Nello specifico, il cloruro ferrico permette di ridurre il rilascio di As in quanto,

attraverso l'interazione tra Fe(III) e As (V), viene favorita la formazione di precipitati stabili di Arseniato Ferrico ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$):



Nel caso in esame il Cloro, assieme al fosfato, costituisce l'elemento fondamentale per la formazione di Cloropiromorfite, che si caratterizza per il più basso grado di solubilità tra le piromorfite. Viene così incrementata ulteriormente l'efficacia della riduzione della mobilità del Pb. Ciò consente inoltre di diminuire la percentuale di fosfato di potassio da impiegare nella miscela e dunque limitare il rilascio di fosforo in soluzione.

Le prove di stabilizzazione sono state realizzate secondo le metodiche descritte in precedenza, variando in maniera sistematica i contenuti dei due additivi.

Tabella 6.20: prove di stabilizzazione mediante fosfato monobasico di potassio (0,15 %) e cloruro ferrico.

Prova	KH_2PO_4 (%)	FeCl_3 (%)	pH -	CE $\mu\text{S}/\text{cm}$	As mg/l	Cd mg/l	Cr mg/l	Cu mg/l	Fe mg/l	Pb mg/l	Zn mg/l	P mg/l
Limite I					0,01	0,005	0,05	1	-	0,01	3	-
Limite II					0,5	0,02	2	0,1	2	0,2	0,5	10
1	0,15	0,15	7,41	1053	0,007	0,001	<0,005	<0,010	<0,010	<0,0010	0,048	7,948
2	0,15	0,3	7,58	1107	0,005	0,001	<0,005	<0,010	<0,010	<0,0010	0,033	3,543
3	0,15	0,5	7,71	1228	0,003	<0,001	<0,005	<0,010	<0,010	<0,0010	0,043	0,302
4	0,15	0,7	7,89	1399	0,001	0,001	<0,005	<0,010	<0,010	<0,0010	0,069	0,151

Tabella 6.21: prove di stabilizzazione mediante fosfato monobasico di potassio (0,25 %) e cloruro ferrico.

Prova	KH_2PO_4 (%)	FeCl_3 (%)	pH -	CE $\mu\text{S}/\text{cm}$	As mg/l	Cd mg/l	Cr mg/l	Cu mg/l	Fe mg/l	Pb mg/l	Zn mg/l	P mg/l
Limite I					0,01	0,005	0,05	1	-	0,01	3	-
Limite II					0,5	0,02	2	0,1	2	0,2	0,5	10
5	0,25	0,15	7,16	1104	0,011	<0,001	<0,005	<0,010	<0,010	0,008	0,162	27,03
6	0,25	0,3	7,29	1189	0,009	<0,001	<0,005	<0,010	<0,010	<0,0010	0,083	16,69
7	0,25	0,5	7,42	1278	0,005	<0,001	<0,005	<0,010	<0,010	<0,0010	0,043	7,524
8	0,25	0,7	7,65	1380	0,001	<0,001	<0,005	<0,010	<0,010	<0,0010	0,040	2,379

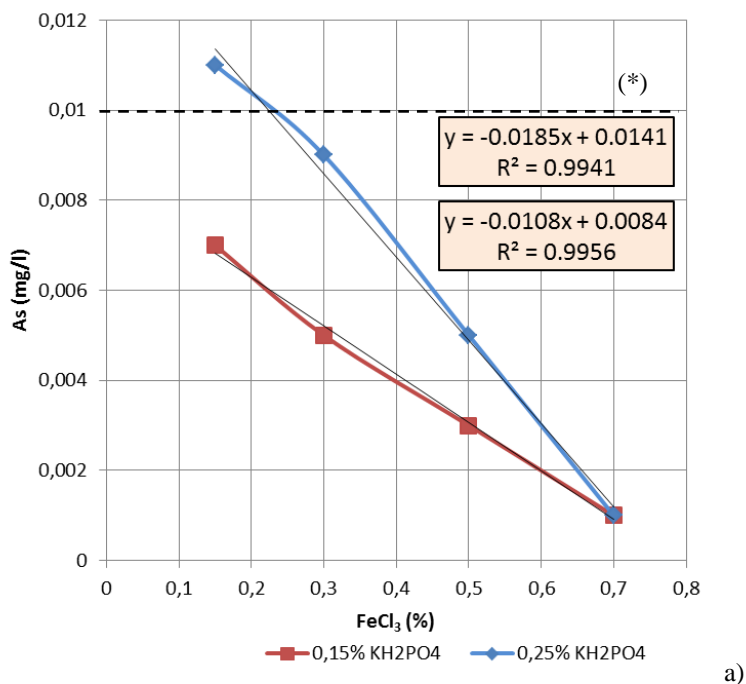


Figura 6.25: concentrazione dell'arsenico negli eluati per le prove realizzate con 0,15% (rosso) e 0,25% (blu) di KH_2PO_4 , al variare della percentuale di FeCl_3 . (*): CSC per acque sotterranee (G.U.R.I., 2006).

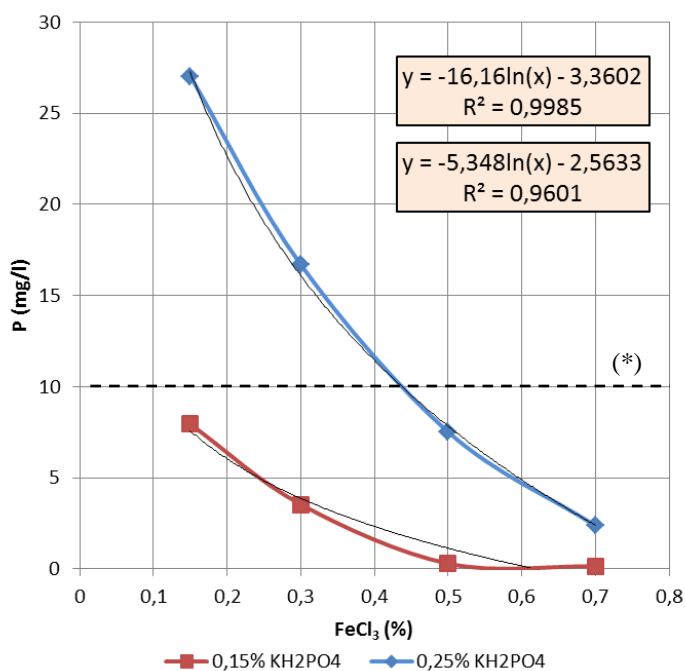


Figura 6.26: concentrazione del Fosforo negli eluati per le prove realizzate con 0,15% (rosso) e 0,25% (blu) di KH_2PO_4 , al variare della percentuale di FeCl_3 . (*): concentrazione limite per acque superficiali (G.U.R.I., 2006).

Una volta fissata la percentuale di fosfato di potassio ai valori di 0,15% e 0,25%, è stato variato il contenuto del secondo additivo, secondo quanto riportato nelle Tabelle 6.20 e 6.21. All'aumentare del contenuto di FeCl_3 si osserva una rapida riduzione del fosforo in soluzione, che segue un andamento di tipo logaritmico (Figura 6.26), ed una decrescita costante dell'As (Figura 6.25).

Il rilascio di Pb in soluzione è sempre inferiore a 0,010 mg/l e generalmente al di sotto del limite di rilevabilità strumentale.

Selezionata la miscela con 0,15% di KH_2PO_4 e 0,5% di FeCl_3 , per cui sono state registrate condizioni ottimali e sufficientemente cautelative, si è proceduto alla variazione della percentuale di fosfato monobasico di potassio, secondo quanto riportato in Tabella 6.22.

Tabella 6.22: prove di stabilizzazione mediante fosfato monobasico di potassio e cloruro ferrico.

Prova	KH_2PO_4 (%)	FeCl_3 (%)	pH -	CE $\mu\text{S/cm}$	As mg/l	Cd mg/l	Cr mg/l	Cu mg/l	Fe mg/l	Pb mg/l	Zn mg/l	P mg/l
Limite I					0,01	0,005	0,05	1	-	0,01	3	-
Limite II					0,5	0,02	2	0,1	2	0,2	0,5	10
9	0,07	0,5	7,89	1101	0,002	<0,001	<0,005	<0,010	<0,010	0,011	0,136	0,057
(3)	0,15	0,5	7,71	1228	0,003	<0,001	<0,005	<0,010	<0,010	<0,0010	0,043	0,302
10	0,25	0,5	7,42	1278	0,005	<0,001	<0,005	<0,010	<0,010	<0,0010	0,051	7,524
11	0,5	0,5	6,71	1359	0,008	<0,001	<0,005	<0,010	<0,010	<0,0010	0,215	51,01
12	1	0,5	6,33	1499	0,016	<0,001	<0,005	<0,010	<0,010	0,003	0,333	123,6

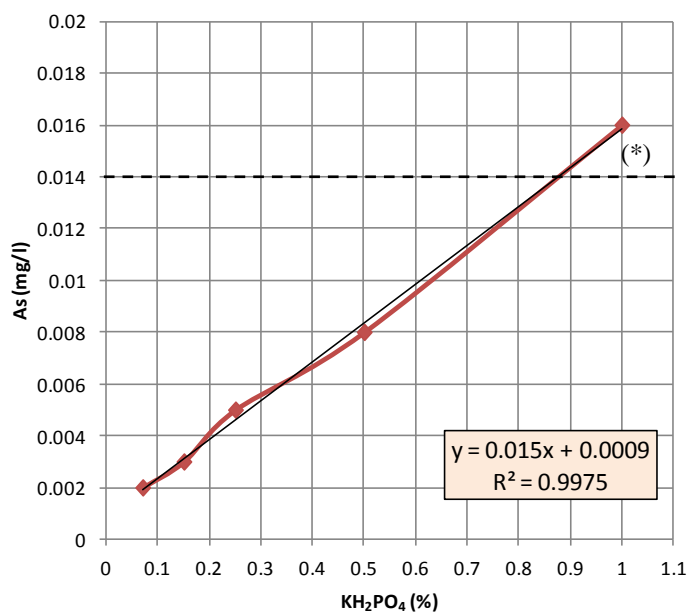


Figura 6.27: concentrazione dell'arsenico negli eluati per le prove realizzate con 0,5% FeCl_3 , al variare della percentuale di KH_2PO_4 (*): concentrazione soglia di contaminazione per acque sotterranee (G.U.R.I., 2006).

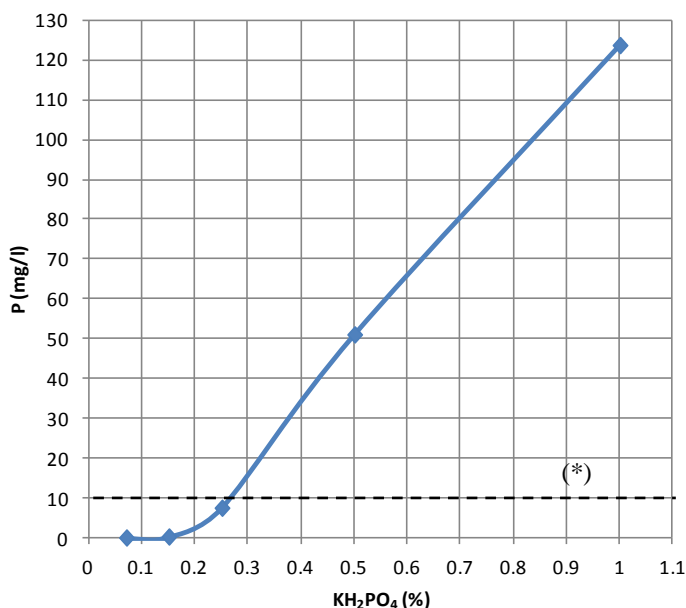


Figura 6.28: Concentrazione del Fosforo negli eluati per le prove realizzate con 0,5% FeCl₃, al variare della percentuale di KH₂PO₄. (*): concentrazione limite per acque superficiali (G.U.R.I., 2006).

La riduzione del contenuto di sale fosfatico da 0,15% a 0,07% determina la diminuzione della concentrazione di P ed As, tuttavia si riscontra una minore efficienza di stabilizzazione del Pb, per il quale si registra una concentrazione pari a 0,011 mg/l. Per contenuti superiori allo 0,25% dell'additivo in esame si osserva invece un forte rilascio di fosforo e arsenico.

Pertanto, alla luce di quanto emerso, si può affermare che la miscela costituita da 0,15 % di KH₂PO₄ e 0,5 % di FeCl₃, risulta la combinazione ottimale dei due additivi.

Al fine di ottenere una prova dell'efficienza del trattamento realizzato mediante la miscela selezionata, il rifiuto trattato è stato sottoposto ad un secondo test di cessione ed i risultati sono stati confrontati con il rifiuto tal quale, anch'esso soggetto ad un doppio test di eluizione.

Tabella 6.23: verifica dell'efficienza del trattamento di stabilizzazione.

Prova		KH ₂ PO ₄ (%)	FeCl ₃ (%)	pH	CE μS/cm	As mg/l	Cd mg/l	Cr mg/l	Cu mg/l	Fe mg/l	Pb mg/l	Zn mg/l	P mg/l
1° TEST	Rifiuto	-	-	7,84	1027	<0,001	<0,001	<0,005	0,016	<0,010	0,102	0,571	<0,08
	Prova 3 tab.6.20	0,15	0,5	7,71	1128	0,002	<0,001	<0,005	<0,010	<0,010	<0,0010	0,043	0,302
2° TEST	Rifiuto	-	-	7,83	717	<0,001	<0,001,	<0,005	<0,010	<0,010	0,091	0,268	<0,08
	Rifiuto stabilizzato	-	-	7,75	677	<0,001	<0,001,	<0,005	<0,010	<0,010	<0,0010	0,030	<0,08

I risultati riportati in Tabella 6.23 dimostrano l'efficacia del trattamento effettuato: il rifiuto tal quale mostra elevate concentrazioni di Pb sia nel primo che nel secondo test di cessione, diversamente dal rifiuto trattato che si mantiene stabile.

6.6.5 Effetto dell'incremento del pH sul trattamento di stabilizzazione mediante fosfato monobasico di potassio e cloruro ferrico

Considerata l'efficacia del trattamento del rifiuto tal quale con l'utilizzo combinato del sale di fosfato e del cloruro ferrico, si è proceduto allo studio del processo di stabilizzazione incrementando il pH delle miscele mediante aggiunta di percentuali crescenti di idrossido di Calcio (0,05 – 0,1 – 1 – 2 %).

Sono state così realizzate sedici prove di stabilizzazione variando il contenuto di fosfato di potassio (0,15 – 0,25 – 0,5 – 1 %) e mantenendo costante la percentuale del secondo additivo (1%). La composizione delle miscele ed i risultati analitici sono esposti nelle tabelle seguenti.

Tabella 6.24: prove di stabilizzazione mediante fosfato monobasico di potassio (0,15%), cloruro ferrico (1%) e percentuali crescenti di idrossido di calcio.

Prova	KH ₂ PO ₄ (%)	FeCl ₃ (%)	Ca(OH) ₂ (%)	pH -	CE μS/cm	As mg/l	Cd mg/l	Cr mg/l	Cu mg/l	Fe mg/l	Pb mg/l	Zn mg/l	P mg/l
Limite I						0,01	0,005	0,05	1	-	0,01	3	-
Limite II						0,5	0,02	2	0,1	2	0,2	0,5	10
1	0,15	1	0,05	7,66	1631	<0,001	<0,001	<0,005	<0,010	<0,010	0,004	0,032	0,495
2	0,15	1	0,1	7,85	1651	<0,001	<0,001	<0,005	<0,010	<0,010	0,009	0,063	0,451
3	0,15	1	1	11,21	2819	<0,001	<0,001	<0,005	<0,010	<0,010	0,275	1,551	0,024
4	0,15	1	2	12,06	5670	<0,001	<0,001	<0,005	<0,010	<0,010	24,21	1,581	0,012

Tabella 6.25: prove di stabilizzazione mediante fosfato monobasico di potassio (0,25%), cloruro ferrico (1%) e percentuali crescenti di idrossido di calcio.

Prova	KH ₂ PO ₄ (%)	FeCl ₃ (%)	Ca(OH) ₂ (%)	pH -	CE μS/cm	As mg/l	Cd mg/l	Cr mg/l	Cu mg/l	Fe mg/l	Pb mg/l	Zn mg/l	P mg/l
Limite I						0,01	0,005	0,05	1	-	0,01	3	-
Limite II						0,5	0,02	2	0,1	2	0,2	0,5	10
5	0,25	1	0,05	7,64	1741	<0,001	<0,001	<0,005	<0,010	<0,010	0,003	0,043	1,253
6	0,25	1	0,1	7,81	1755	<0,001	<0,001	<0,005	<0,010	<0,010	0,006	0,055	0,818
7	0,25	1	1	10,57	1992	<0,001	<0,001	<0,005	<0,010	<0,010	0,075	0,239	0,029
8	0,25	1	2	11,9	4660	<0,001	<0,001	<0,005	<0,010	<0,010	9,207	1,264	0,014

Tabella 6.26: prove di stabilizzazione mediante fosfato monobasico di potassio (0,5%), cloruro ferrico (1%) e percentuali crescenti di idrossido di calcio.

Prova	KH ₂ PO ₄ (%)	FeCl ₃ (%)	Ca(OH) ₂ (%)	pH	CE μS/cm	As mg/l	Cd mg/l	Cr mg/l	Cu mg/l	Fe mg/l	Pb mg/l	Zn mg/l	P mg/l
Limite I						0,01	0,005	0,05	1	-	0,01	3	-
Limite II						0,5	0,02	2	0,1	2	0,2	0,5	10
9	0,5	1	0,05	7,12	1773	0,005	<0,001	<0,005	<0,010	<0,010	0,001	0,055	10,96
10	0,5	1	0,1	7,37	1789	0,001	<0,001	<0,005	<0,010	<0,010	0,001	0,031	7,255
11	0,5	1	1	9,65	1794	0,002	<0,001	<0,005	<0,010	<0,010	0,006	0,012	0,035
12	0,5	1	2	11,68	3580	0,003	<0,001	<0,005	<0,010	<0,010	2,598	1,984	0,014

Tabella 6.27: prove di stabilizzazione mediante fosfato monobasico di potassio (1%), cloruro ferrico (1%) e percentuali crescenti di idrossido di calcio.

Prova	KH ₂ PO ₄ (%)	FeCl ₃ (%)	Ca(OH) ₂ (%)	pH	CE μS/cm	As mg/l	Cd mg/l	Cr mg/l	Cu mg/l	Fe mg/l	Pb mg/l	Zn mg/l	P mg/l
Limite I						0,01	0,005	0,05	1	-	0,01	3	-
Limite II						0,5	0,02	2	0,1	2	0,2	0,5	10
13	1	1	0,05	6,97	1783	0,002	<0,001	<0,005	<0,010	<0,010	0,001	0,055	59,96
14	1	1	0,1	7,12	1795	0,003	<0,001	<0,005	<0,010	<0,010	0,001	0,031	38,64
15	1	1	1	9,31	1816	0,002	<0,001	<0,005	<0,010	<0,010	0,002	0,012	0,058
16	1	1	2	11,23	2257	0,004	<0,001	<0,005	<0,010	<0,010	0,157	1,984	0,024

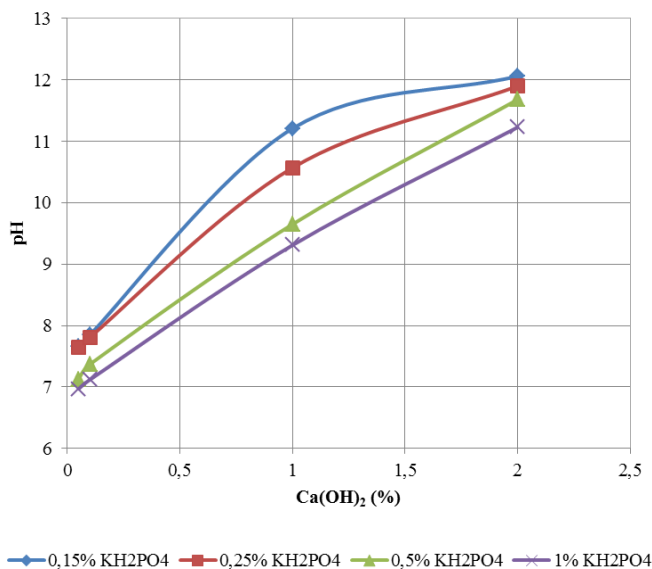


Figura 6.29: variazione del pH per contenuti crescenti di fosfato di KH₂PO₄ e Ca(OH)₂.

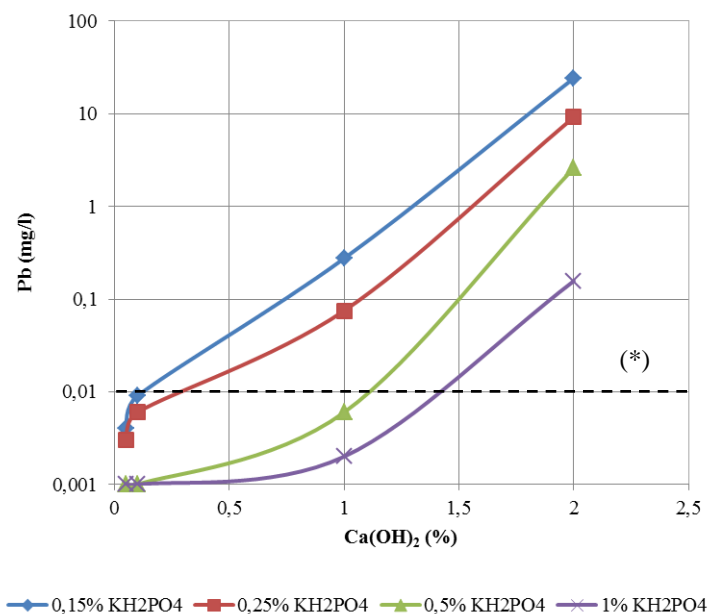


Figura 6.30: concentrazione del piombo in soluzione per contenuti crescenti di fosfato di KH_2PO_4 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$. (*): concentrazione soglia di contaminazione per acque sotterranee.

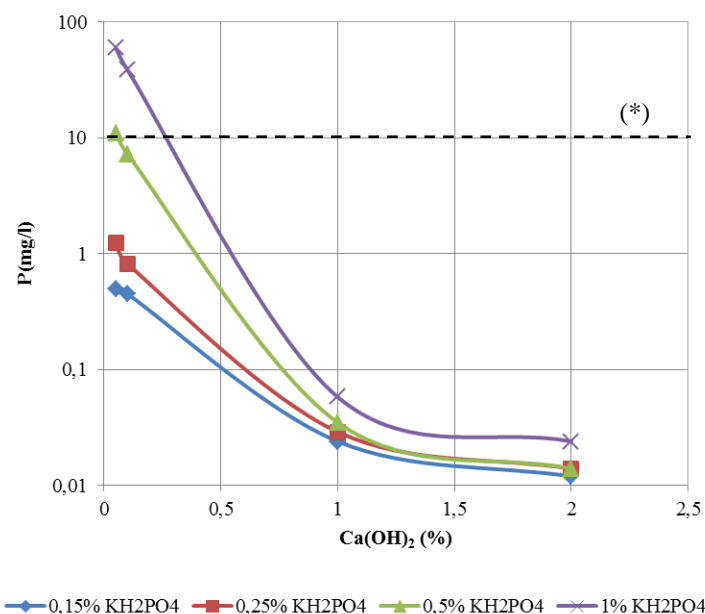


Figura 6.31: concentrazione del piombo in soluzione per contenuti crescenti di fosfato di KH_2PO_4 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$. (*): concentrazione limite per acque superficiali.

All'aumentare della percentuale di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ si osserva l'incremento progressivo del pH e della concentrazione del piombo in soluzione. Per percentuali di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pari al 2%, tutti i valori di concentrazione di tale contaminante sono al di sopra della concentrazione soglia di contaminazione per acque sotterranee, mentre per percentuali pari all'1%, sono necessari contenuti di fosfato di potassio non inferiori allo 0,5% per poter rispettare il limite normativo. La concentrazione del fosforo mostra un rapido decremento attestando con ciò la reazione dei

fosfati con il Calcio liberato dalla idrolisi della calce, costituendo così prodotti a bassa solubilità, quali: fosfato bicalcico (CaHPO_4), fosfato tricalcico ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), idrossiapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$).

Percentuali crescenti del sale fosfatico determinano la riduzione del pH e della concentrazione di piombo in soluzione, mentre danno luogo all'incremento della concentrazione di Fosforo.

Uno studio analogo è stato effettuato utilizzando, al posto dell'idrossido di Calcio, il cemento Portland 32,5R in percentuali pari al 5%, così da simulare le effettive condizioni che si instaurano durante la fase di idratazione di una miscela di solidificazione.

Tabella 6.28: prove di stabilizzazione mediante fosfato monobasico di potassio, cloruro ferrico (1%) e cemento Portland C32,5R (5%).

Prova	KH_2PO_4 (%)	FeCl_3 (%)	C32 (%)	pH	CE $\mu\text{S/cm}$	As mg/l	Cd mg/l	Cr mg/l	Cu mg/l	Fe Mg/l	Pb mg/l	Zn mg/l	P mg/l
Limite I						0,01	0,005	0,05	1	-	0,01	3	-
Limite II						0,5	0,02	2	0,1	2	0,2	0,5	10
1	0,15	1	5	11,72	3923	<0,001	<0,001	<0,005	<0,010	0,028	0,498	0,019	0,009
2	0,25	1	5	11,70	3740	<0,001	<0,001	<0,005	<0,010	0,022	0,240	0,017	0,013
3	0,5	1	5	11,64	3440	<0,001	<0,001	<0,005	<0,010	0,021	0,064	0,014	0,017
4	1	1	5	10,9	2155	0,003	<0,001	<0,005	<0,010	0,017	0,007	0,021	0,030

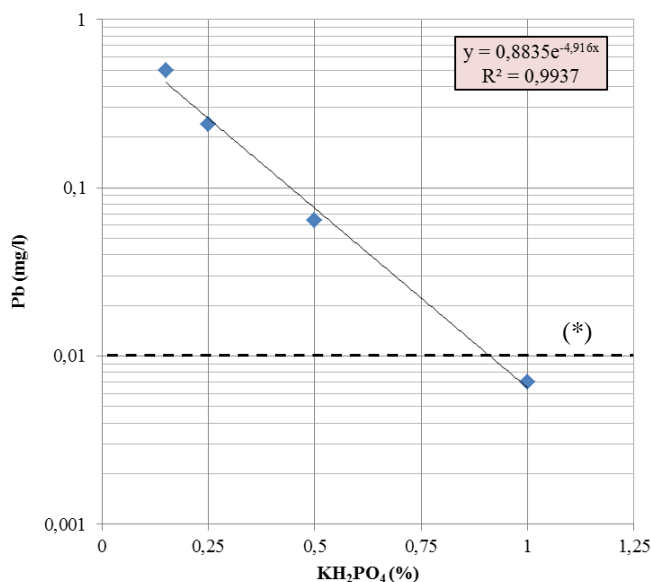


Figura 6.32: prove di stabilizzazione con additivi chimici e cemento Portland 32,5R. Concentrazione del Pb al variare del contenuto di KH_2PO_4 . (*): CSC per acque sotterranee (G.U.R.I., 2006).

Il grafico in Figura 6.32 mette in evidenza come, all'aumentare della percentuale del fosfato utilizzato nelle miscele, la concentrazione di Pb presente negli eluati segue un andamento esponenziale negativo, raggiungendo valori al di sotto del limite per le acque sotterranee, per contenuti di additivo pari all'1%.

Inoltre, non si osserva il rilascio di altri contaminanti. In particolare, le concentrazioni di arsenico risultano, in genere, al di sotto del limite di rilevabilità strumentale o, comunque sempre inferiori al limite per le acque sotterranee. Il fosforo raggiunge il valore massimo di 0,030 mg/l nella miscela realizzata con 1% di sale fosfatico, attestando dunque una concentrazione abbondantemente inferiore al limite di legge sulle acque superficiali (10 mg/l).

Alla luce di quanto emerso dalle prove sperimentali di stabilizzazione, l'uso combinato di fosfato monobasico di potassio e cloruro ferrico risolve i problemi di rilascio di arsenico e fosforo, emersi nel trattamento con il solo fosfato.

La miscela ottimale che si intende adottare nelle prove di solidificazione mediante cemento Portland 32,5R è costituita da: 1% di fosfato monobasico di potassio ed 1% di cloruro ferrico esaidrato.

Tale composizione infatti assicura l'assenza di rilascio di contaminati metallici (Pb, As, Zn ecc.) durante la fase critica di idratazione e maturazione del cemento. Inoltre, la concentrazione di fosforo è mantenuta abbondantemente al di sotto dei limiti previsti per le acque superficiali, evitando così l'insorgere di eventuali processi di eutrofizzazione.

Capitolo 7 Prove di solidificazione

7.1 Introduzione

Lo sterile mineralurgico di Masua è stato sottoposto ad un trattamento di solidificazione. Questo consiste nella costituzione di miscele composte da rifiuto-leganti-acqua e additivi, opportunamente confezionate per ottenere provini monolitici, a seguito di un periodo di maturazione a temperatura ed umidità costanti.

I campioni così ottenuti, sono stati caratterizzati mediante test di cessione, finalizzati a misurare la concentrazione dei contaminanti negli eluati.

La composizione ottimale delle miscele è stata identificata sulla base del dato puramente analitico, senza indagare dunque sulle proprietà meccaniche dei provini solidi.

Tale aspetto, sebbene costituisca un elemento importante da indagare ai fini di un possibile riutilizzo del rifiuto inertizzato per operazioni di backfill minerario, risulta subordinato alla condizione che il rifiuto inertizzato non sia più fonte di contaminazione ambientale.

Le prove effettuate possono essere suddivise in due categorie:

1. Prove a base di Calce e Fly Ash;
2. Prove a base di Cemento Portland;

Gli additivi utilizzati sono di diversa tipologia: argille, fly ash, fosfato monobasico di potassio, cloruro ferrico.

Tutte le prove sono state realizzate utilizzando una massa di solido costante, variando i componenti e le loro percentuali. Ogni miscela è stata confezionata secondo la seguente metodica:

1. Miscelazione dei componenti mediante impastatrice elettrica. La sequenza di utilizzo dei componenti della miscela è così definita: 1) acqua distillata; 2) additivo; 3) legante; 4) rifiuto;
2. Disposizione della miscela all'interno di un porta campione cilindrico in PEHD di altezza pari a 7 cm e diametro di 5 cm;
3. Alloggiamento del campione all'interno di una camera termostatica (Temperatura 20 °C, Umidità >95%).

Durante la prima settimana, arco di tempo critico per la fase di idratazione delle miscele, i campioni sono stati mantenuti avvolti con una pellicola di plastica, per evitare la traspirazione dell'acqua e quindi l'alterazione del rapporto acqua-legante.



Figura 7.1: a) provino cilindrico subito dopo il confezionamento della miscela; b) camera termostatica.

I campioni sono stati inseriti all'interno della camera termostatica per un periodo di tempo pari a 28 giorni, per le prove a base di cemento, e 3 mesi, per le prove a base di calce.

Trascorso il periodo di maturazione, i provini sono stati prelevati dalla camera e fatti asciugare fino a raggiungere la stabilizzazione del peso ed, infine, sottoposti al test di eluizione, secondo norma UNI 10802. (UNI, 2005).

Tabella 7.1: quadro di sintesi della composizione delle miscele di solidificazione.

Tipologia Prove	Tipologia Legante	Additivi
PROVE A BASE DI CALCE E FLY ASH	Calce (Carlo Erba Reagenti) + Fly Ash (Prove di orientamento)	-
	Calce idraulica CL70 (Calcidrata) + Fly Ash;	Bentonite Argilla montmorillonitica K100 (SVI.MI.SA S.p.A.)
PROVE A BASE DI CEMENTO PORTLAND	Cemento pozzolanico EN 197-1 – CEM IV/B 32,5 R (Duracem, Italcementi)	Bentonite
		Argilla montmorillonitica K100 (SVI.MI.SA S.p.A.)
	Cemento pozzolanico EN 197-1 – CEM IV/A 42,5 R (Duracem, Italcementi)	Fly Ash (ceneri della centrale elettrica Grazia Deledda)
		Fosfato monobasico di potassio (Carlo Erba Reagenti)
		Cloruro ferrico esaidrato Acros Organics

7.2 Prove di solidificazione a base di Calce e Fly Ash

7.2.1 Prove preliminari di orientamento

La prima fase sperimentale di solidificazione mediante calce e fly ash è finalizzata a costituire una base conoscitiva di orientamento. Sono state infatti condotte una serie di prove preliminari con l'obiettivo di stabilire l'ordine di grandezza della quantità di legante da utilizzare, così da determinare le condizioni più favorevoli per l'inertizzazione del rifiuto.

Le miscele sono state allestite utilizzando Ca(OH)_2 (reattivo da laboratorio) in percentuali pari a 1,25 – 2,5 – 5 e 10 % rispetto alla massa solida. Per ogni contenuto di calce è stato variato:

- La percentuale di fly ash: 10- 20 - 30 %;
- La percentuale d'acqua: 25 e 30 %.

La composizione delle miscele sperimentate è riportata nella tabella seguente.

Tabella 7.2: composizione delle miscele per le prove di orientamento mediante calce e fly ash.

Prova	CA (%)	F (%)	H ₂ O (%)
1	1,25	10	25
2	1,25	20	
3	1,25	30	
4	2,5	10	
5	2,5	20	
6	2,5	30	
7	5	10	
8	5	20	
9	5	30	
10	10	10	
11	10	20	
12	10	30	
13	1,25	10	30
14	1,25	20	
15	1,25	30	
16	2,5	10	
17	2,5	20	
18	2,5	30	
19	5	10	
20	5	20	
21	5	30	
22	10	10	
23	10	20	
24	10	30	

Il grafico in Figura 7.2, mostra l'andamento della concentrazione del piombo negli eluati e del pH, al variare del contenuto di calce e fly ash, e per percentuali d'acqua pari a 25% del peso solido.

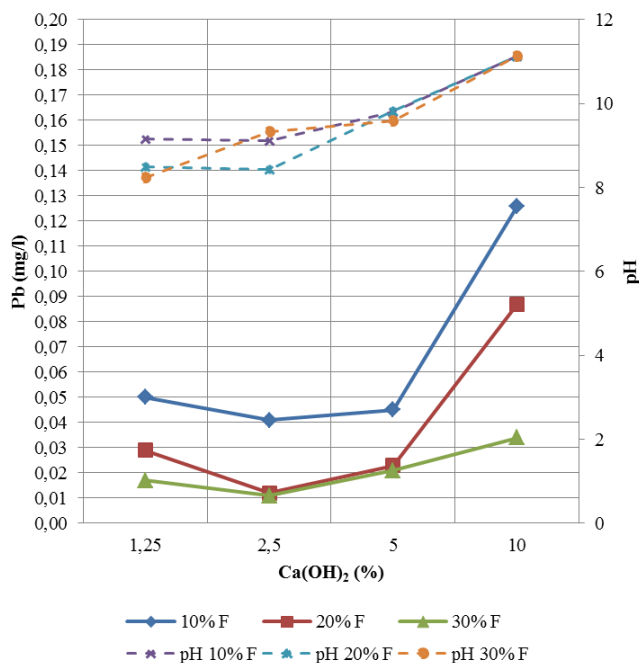


Figura 7.2: concentrazione del Pb negli eluati e pH per le prove di solidificazione con uso di calce, fly ash (10-20-30%) e acqua (25%).

Si osserva che contenuti di calce oltre il 5%, determinano il forte incremento del pH degli eluati, che raggiunge valori superiori ad 11, accompagnato all'aumento della concentrazione di piombo in soluzione. Percentuali via via superiori di fly ash migliorano le efficienze del trattamento, sia per effetto di processi di adsorbimento, che si sviluppano sulle superfici delle ceneri, sia per la costituzione di matrici solide più ricche di C-S-H, formatesi durante la reazione pozzolanica. I calcio silicati idrati, come illustrato nel Capitolo 1, sono responsabili dell'incapsulamento fisico e stabilizzazione chimica dei contaminanti.

Ulteriori prove sono state effettuate utilizzando un quantitativo d'acqua superiore, pari al 30% in peso rispetto alla massa di solido (Figura 7.3)

Si registra un andamento molto simile a quello riscontrato per le prove illustrate in precedenza. In generale si osserva che, per le miscele realizzate con percentuali di calce al di sopra del 5%, la concentrazione del contaminante in soluzione ed il pH degli eluati risultano leggermente superiori rispetto al caso precedente. L'utilizzo di maggiori quantitativi d'acqua da luogo ad una struttura solida più porosa, e dunque più permeabile, costituendo così una superficie specifica superiore che aumenta la possibilità di rilascio dei contaminanti nell'acqua interstiziale.

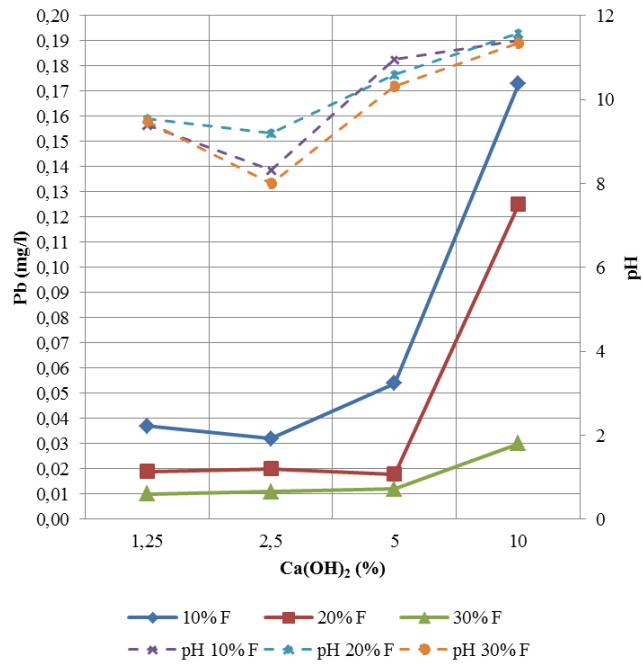


Figura 7.3: concentrazione del Pb negli eluati e pH per le prove di solidificazione con uso di calce, fly ash (10-20-30%) e acqua (30%).

Gli esiti sperimentali evidenziano che nessuna delle miscele studiate è risultata efficace ai fini del ottenimento di concentrazioni di piombo inferiori alle CSC per le acque sotterranee. Tuttavia, nella maggior parte dei casi, si è ottenuto un rifiuto trattato inerte, con riduzione del grado di pericolosità (Figura 7.4)

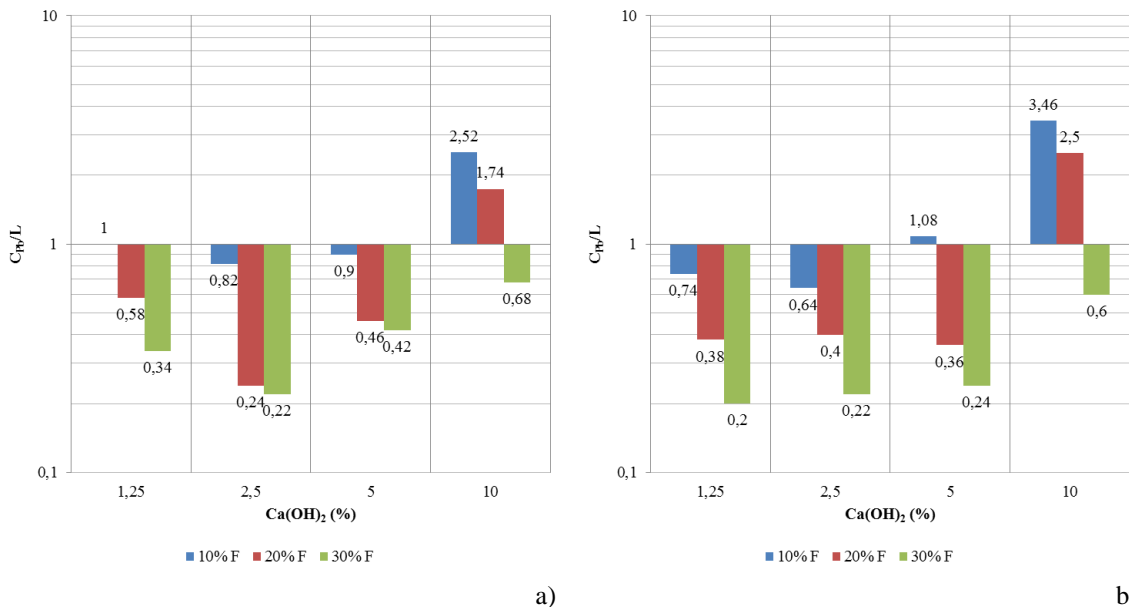


Figura 7.4: rapporto tra la concentrazione di piombo misurata negli eluati delle prove con calce e fly ash e la concentrazione limite per l'accettabilità in discarica di rifiuti inerti (L = 0,05 mg/l; G.U.R.I., 2010); miscele con a) 25% d'acqua; b) 30% d'acqua.

7.2.2 Prove a base di calce e fly ash con uso di argille

Sulla base delle indicazioni emerse dalle prove preliminari, è stato predisposto un piano sperimentale che prevede l'utilizzo della calce idraulica CL70 come legante, che è normalmente impiegata per usi civili, assieme alle fly ash ed argille (Bentonite (B) ed argilla K100 (K)), dosati secondo le modalità riportate nella tabella seguente.

Tabella 7.3: composizione delle miscele realizzate con calce, fly ash e argille. Contenuto d'acqua pari al 30% rispetto al peso della massa solida.

Prova	CA (%)	F (%)	B (%)	K (%)
1	2,5	10	-	-
2	2,5	10	2	-
3	2,5	10	-	2
4	2,5	20	-	-
5	2,5	20	2	-
6	2,5	20	-	2
7	5	10	-	-
8	5	10	2	-
9	5	10	-	2
10	5	20	-	-
11	5	20	2	-
12	5	20	-	2

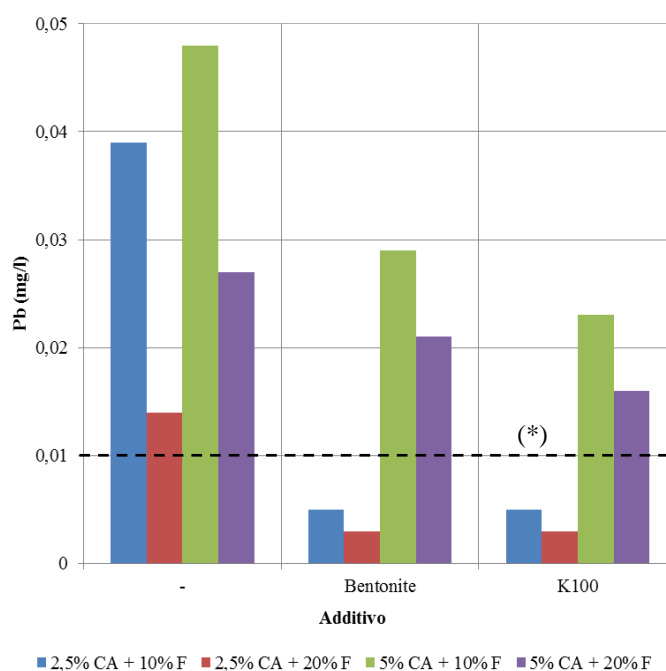


Figura 7.5: concentrazione del piombo negli eluati per le miscele realizzate con calce (2,5% - 5%), fly ash (10% - 20%) e argille (2%). (*) CSC acque sotterranee (G.U.R.I., 2006).

Dal grafico riportato in Figura 7.5 risulta evidente come l'uso di percentuali di calce pari al 5%, assieme con le fly ash e le argille, non abbia ridotto la concentrazione di Pb negli eluati al di sotto della CSC per le acque sotterranee. Si può tuttavia osservare che, in tutti i casi, il rifiuto trattato presenta valori di concentrazione del contaminante in oggetto inferiori a 0,05 mg/l, concentrazione limite del piombo per l'accettabilità in discariche per rifiuti inerti (G.U.R.I., 2010). Percentuali superiori di fly ash e l'utilizzo delle argille (in particolare l'argilla montmorillonitica K100), migliorano sostanzialmente le efficienze di trattamento.

Utilizzando invece quantità di calce pari a 2,5 % in peso, si ottengono risultati migliori rispetto al caso precedente. E' da sottolineare, però, che tali campioni non hanno raggiunto una condizione sufficiente di presa. Ciò ha determinato il parziale sfaldamento dei provini durante i test di cessione, una volta immersi in acqua. Sebbene vi sia stato l'incremento della superficie specifica esposta al processo di eluizione, e dunque condizioni più critiche per il rilascio dei contaminanti, le concentrazioni del piombo risultano al di sotto del limite normativo per le acque sotterranee.

7.3 Prove a base di cementi ed argille

7.3.1 Prove di orientamento

Oltre alle prove di solidificazione mediante calce e fly ash, sono stati confezionati dei provini monolitici utilizzando due tipologie di cemento Portland (Cemento Portland 32,5R e 42,5R) ed argille (Bentonite ed argilla K100).

Quanto descritto nel presente paragrafo rappresenta la prima fase sperimentale, che costituisce una base conoscitiva, finalizzata ad orientare un successivo piano d'indagine sistematico.

Le prime 6 prove, riportate in Tabella 7.4, sono caratterizzate da contenuti di leganti idraulici pari al 5% ed additivi in percentuale pari al 2%.

Altre 6 miscele sono state confezionate con quantitativi di cemento 32,5R superiori al 5% (10 e 20 %), al fine di indagare l'effetto dell'incremento del legante sulle efficienze del trattamento di S/S. Tutte le prove sono state effettuate con un contenuto d'acqua costante, pari al 25% in peso della massa solida.

Tabella 7.4: composizione delle miscele di solidificazione mediante cementi ed argille.

Prova	C32 (%)	C42 (%)	B (%)	K (%)
1	5	-	-	-
2	5	-	2	-
3	5	-	-	2
4	-	5	-	-
5	-	5	2	-
6	-	5	-	2

Tabella 7.5: composizione delle miscele di solidificazione cemento 32,5R ed argille.

Prova	C32 (%)	B (%)	K (%)
7	10	-	-
8	10	2	-
9	10	-	2
10	20	-	-
11	20	2	-
12	20	-	2

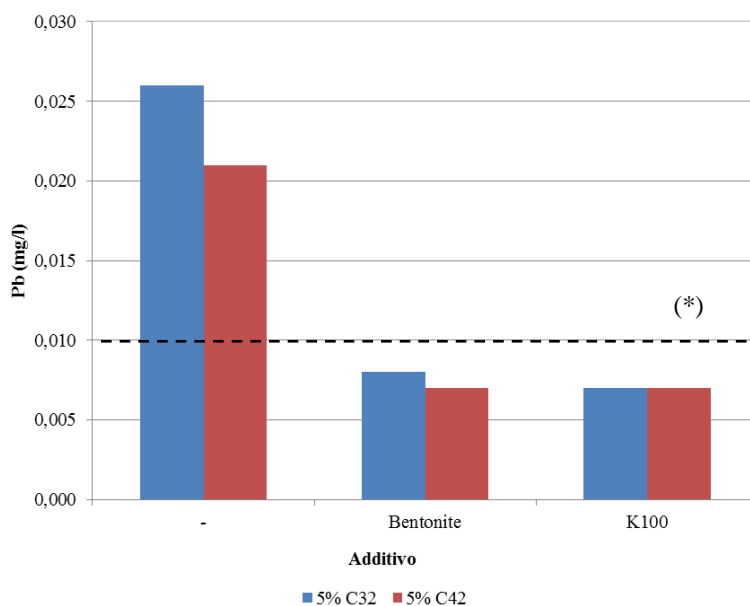


Figura 7.6: concentrazione del piombo misurato negli eluati per le prove di solidificazione con cementi (5%) e argille. (*) CSC acque sotterranee (G.U.R.I., 2006).

Il grafico in Figura 7.6 evidenzia l'importante ruolo che le argille hanno sulla riduzione della mobilità del piombo, attraverso i processi di adsorbimento che caratterizzano questi materiali. Inoltre, la presenza in esse di silicati ed allumina favorisce la formazione di C-S-H e C-A-H, che rappresenta un fattore positivo sia nei processi che regolano la stabilizzazione del rifiuto, sia per le proprietà fisiche della matrice solida.

Inoltre, con l'utilizzo delle argille si ottengono concentrazioni di Pb, così pure per gli altri elementi in traccia, al di sotto delle CSC per acque sotterranee (G.U.R.I., 2006).

Relativamente ai risultati finora esposti, non è possibile identificare una sostanziale differenza nell'uso delle due tipologie di leganti e di argille.

L'incremento del contenuto di legante determina, come atteso, efficienze di trattamento progressivamente superiori. L'uso del solo legante, come nel caso precedente, non consente di raggiungere concentrazioni del contaminante inferiori ai limiti previsti dalla norma. Si evidenzia ancora una volta il ruolo importante degli additivi (Figura 7.7).

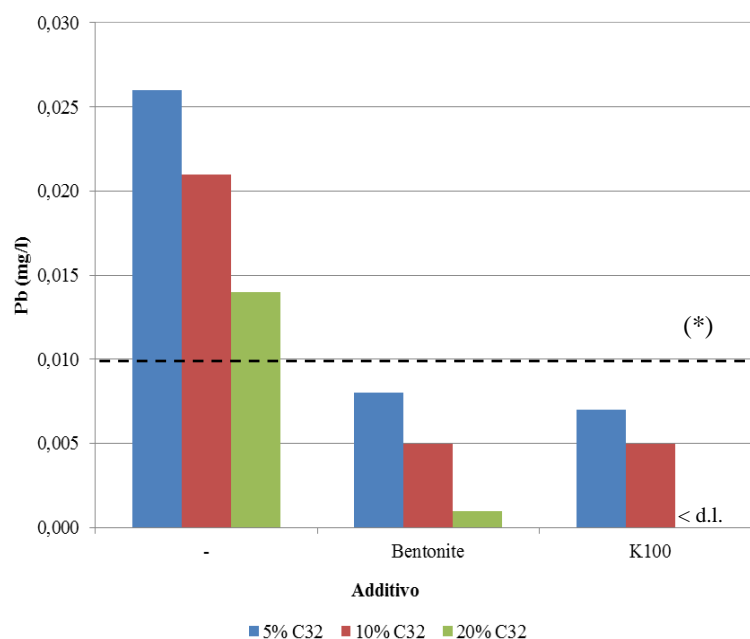


Figura 7.7: effetto dell'incremento della percentuale di legante sulla concentrazione del piombo misurato negli eluati. Prove di solidificazione con cementi (5% - 10% - 20%) e argille. (*) CSC acque sotterranee (G.U.R.I., 2006). (d.l.= detection limit).

7.3.1.1 Analisi mediante microscopio elettronico a scansione (SEM)

Al fine di analizzare alcune caratteristiche fisiche dei monoliti ottenuti con il processo di solidificazione, è stata effettuata una ricognizione morfologica mediante scansione al SEM e l'analisi delle specie mineralogiche presenti tramite spettroscopia EDX.

L'obiettivo era quello di ricercare eventuali particolari strutture formatesi con il processo di maturazione dei provini monolitici, ed individuare possibili differenze morfologiche tra i monoliti realizzati con le diverse miscele.

A causa del tenore limitato delle specie mineralogiche a cui sono associati i contaminanti, nonché per le ridotte percentuali di additivi-leganti utilizzati nelle miscele, non è stato possibile riscontrare delle differenze sostanziali tra i diversi campioni sottoposti ad analisi SEM.

Sono state individuate alcune specie mineralogiche (Cerussite $PbCO_3$, Smithsonite $ZnCO_3$, Barite $BaSO_4$, Blenda ZnS , Pirite FeS) incastonate in una matrice in cui si distinguono Calcite e Portlandite come fasi prevalenti.

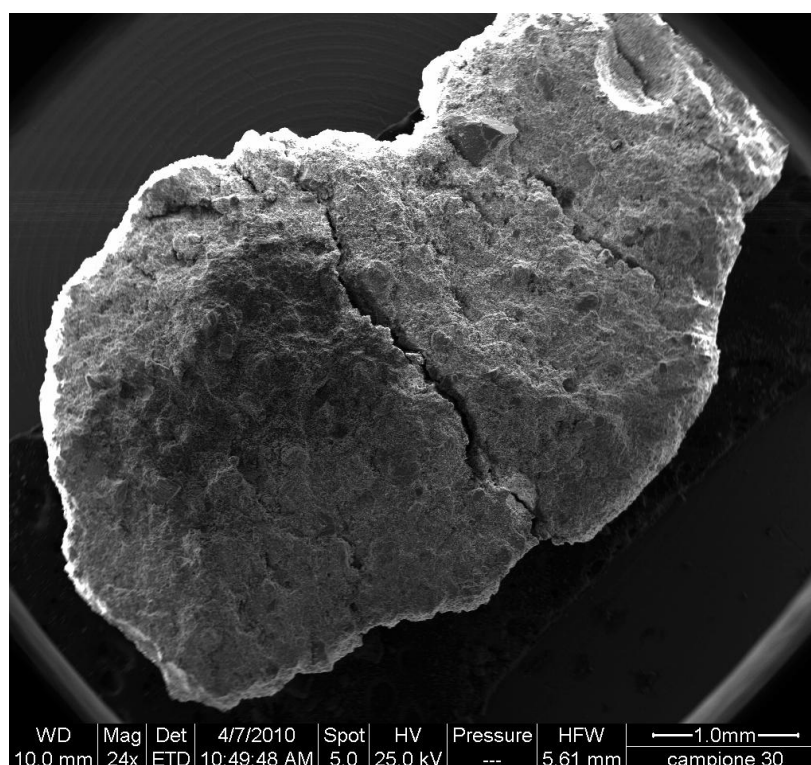


Figura 7.8: scansione al SEM relativa al campione realizzato con 10% di cemento 32,5R e 2% di bentonite. Superficie del campione metallizzata mediante oro.

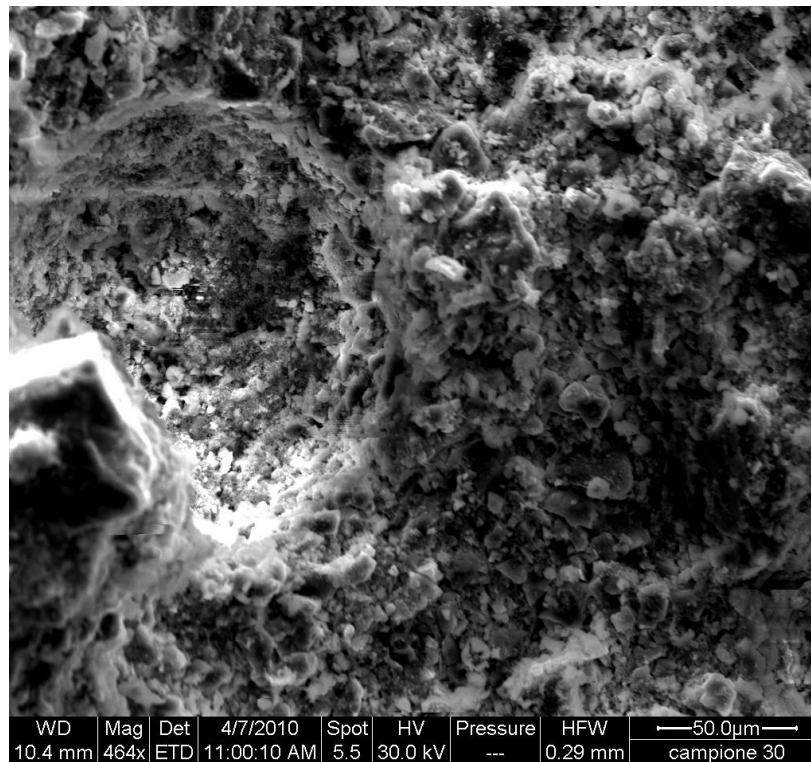


Figura 7.9: scansione al SEM relativa al campione realizzato con 10% di cemento 32,5R e 2% di bentonite. Superficie del campione metallizzata mediante oro.

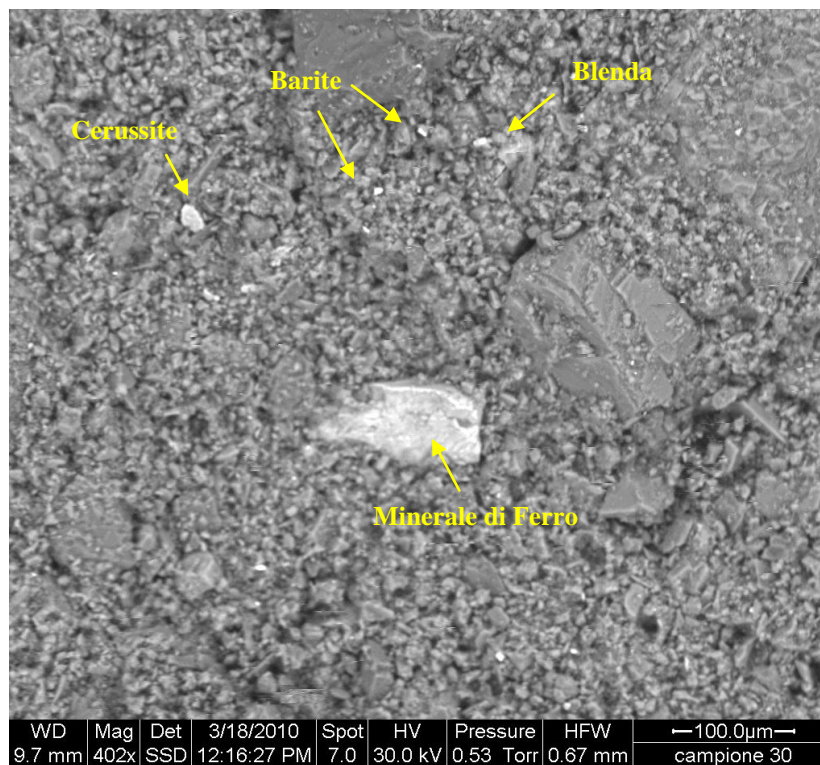


Figura 7.10: scansione al SEM relativa al campione realizzato con 10% di cemento 32,5R e 2% di bentonite. In evidenza le specie mineralogiche individuate all'interno della matrice calcitica – Portlanditica. Superficie del campione non metallizzata.

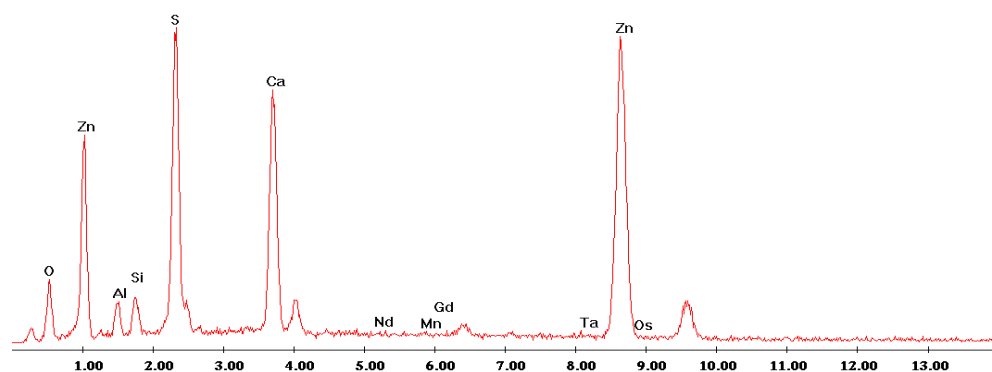


Figura 7.11 spettro EDX della Blenda, relativo al campione realizzato con 10% di cemento 32,5R e 2% fi bentonite.

7.3.2 Studio sistematico del trattamento di solidificazione mediante argille

Le precedenti prove di solidificazione hanno permesso di identificare alcune tipologie di miscele in grado di ridurre la mobilità dei contaminanti presenti nel rifiuto. In particolare, sono stati ottenuti buoni risultati con l'uso di miscele povere in cemento (contenuti pari al 5% in peso) e argille in quantità non superiori al 2%.

Si è voluto indagare il processo con maggior dettaglio mediante l'utilizzazione di quantitativi di leganti idraulici inferiori al 5% e percentuali crescenti di argille.

In particolare, le percentuali di leganti ed additivi utilizzate sono così espresse:

- Cemento Portland (32,5R – 42,5 R): 3 – 4 – 5 %;
- Argille (bentonite – argilla K100): 2 -4 -6 %.

Sono state dunque realizzate 36 tipologie di miscele, riportate nella Tabella 7.6, ognuna delle quali studiata in triplicato.

I campioni sono stati allestiti adottando la medesima procedura utilizzata nelle precedenti prove sperimentali, così anche per quanto concerne il campionamento e l'analisi degli eluati.

Per poter effettuare una lettura immediata della composizione delle miscele, nei grafici e nelle elaborazioni che seguono, è stato adottato un sistema di codifica delle prove, costituito da una stringa alfanumerica di 5 caratteri: il primo numero identifica la percentuale di cemento utilizzata (3-4-5 %); segue la tipologia di cemento Portland (C3= 32,5R, C4=42,5R); l'ultima coppia di caratteri identifica la tipologia di argilla (B=bentonite, K=K100) e la percentuale presente nella miscela (2-4-6 %). Ad esempio la stringa 5C3B2 identifica la miscela contenente 5% di Cemento 32.5R e 2% di bentonite.

Tabella 7.6: prove di solidificazione mediante leganti idraulici (cemento portland 32,5R (C32) e 42,5R (C42)) e argille (bentonite (B), argilla montmorillonitica (K100 (K)). Tutte le prove sono state realizzate utilizzando un contenuto d'acqua pari al 25% in peso della massa totale della miscela.

Prova	C32 %	C42 %	B %	K %
1	5	-	2	-
2	4	-	2	-
3	3	-	2	-
4	5	-	-	2
5	4	-	-	2
6	3	-	-	2
7	-	5	2	-
8	-	4	2	-
9	-	3	2	-
10	-	5	-	2
11	-	4	-	2
12	-	3	-	2
13	5	-	4	-
14	4	-	4	-
15	3	-	4	-
16	5	-	6	-
17	4	-	6	-
18	3	-	6	-
19	5	-	-	4
20	4	-	-	4
21	3	-	-	4
22	5	-	-	6
23	4	-	-	6
24	3	-	-	6
25	-	5	4	-
26	-	4	4	-
27	-	3	4	-
28	-	5	6	-
29	-	4	6	-
30	-	3	6	-
31	-	5	-	4
32	-	4	-	4
33	-	3	-	4
34	-	5	-	6
35	-	4	-	6
36	-	3	-	6

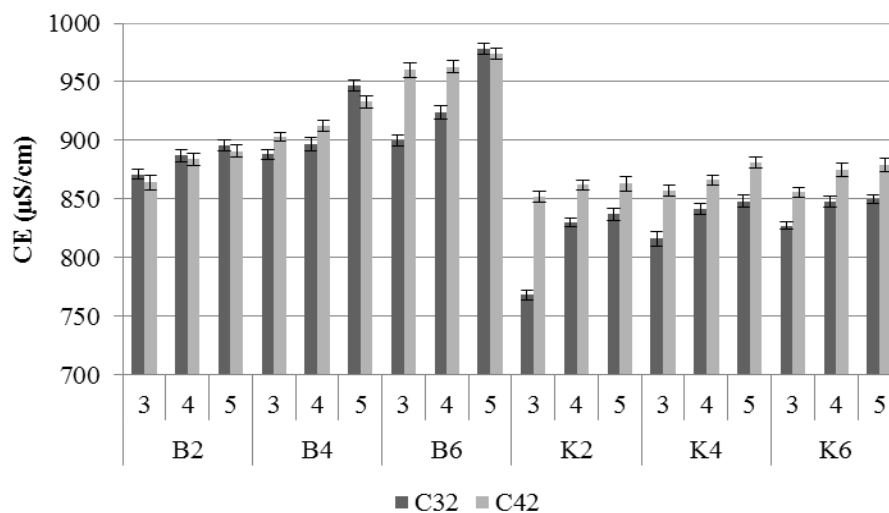


Figura 7.12: valori medi e deviazione standard della conducibilità elettrica (CE) misurata negli eluati per miscele realizzate con contenuti crescenti di cemento 32,5R e 42,5R (3-4-5%) e argille (Bentonite (B) e argilla montmorillonitica K100 (K)), (2-4-6%).

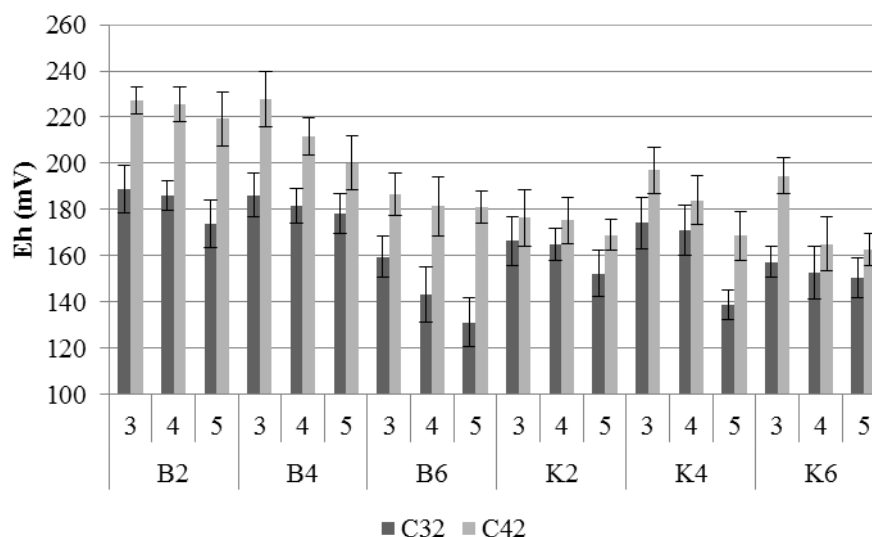


Figura 7.13: valori medi e deviazione standard del potenziale di ossido-riduzione (Eh) misurato negli eluati, per miscele realizzate con contenuti crescenti di cemento 32,5R e 42,5R (3-4-5%) e argille (Bentonite (B) e argilla montmorillonitica K100 (K)), (2-4-6%).

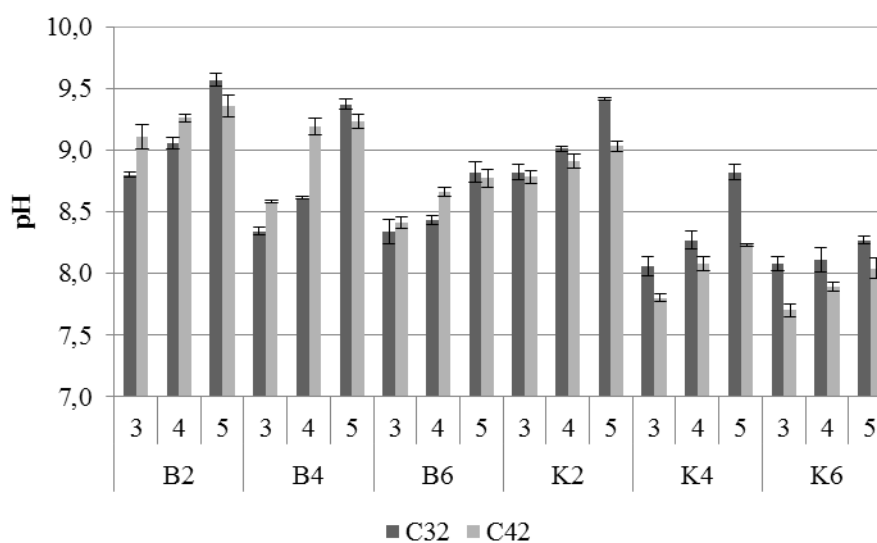


Figura 7.14: valori medi e deviazione standard del pH misurato negli eluati per miscele realizzate con contenuti crescenti di cemento 32,5R e 42,5R (3-4-5%) e argille (Bentonite (B) e argilla montmorillonitica K100 (K)), (2-4-6%).

I grafici in Figura 7.12 – 7.13 – 7.14 mettono a confronto i valori di conducibilità elettrica (CE), potenziale redox (Eh) e pH per le miscele realizzate con percentuali crescenti delle due diverse tipologie di legante idraulico e di argille.

Aumentando il contenuto di cemento si osserva:

- l'aumento della conducibilità elettrica (CE), per effetto del maggior numero di ioni in soluzione, in particolare di cationi Ca^{2+} , liberati durante la fase di idratazione del cemento. Ciò dà luogo inoltre alla formazione di Ca(OH)_2 , responsabile di un ambiente maggiormente alcalino. Si riscontra infatti un incremento del pH per contenuti crescenti di legante;
- la diminuzione del potenziale redox (Eh), imputabile alla concentrazione decrescente di ossianioni e idrossidi metallici presenti in soluzione, per effetto dei processi di adsorbimento e incapsulamento fisico nella matrice solida.

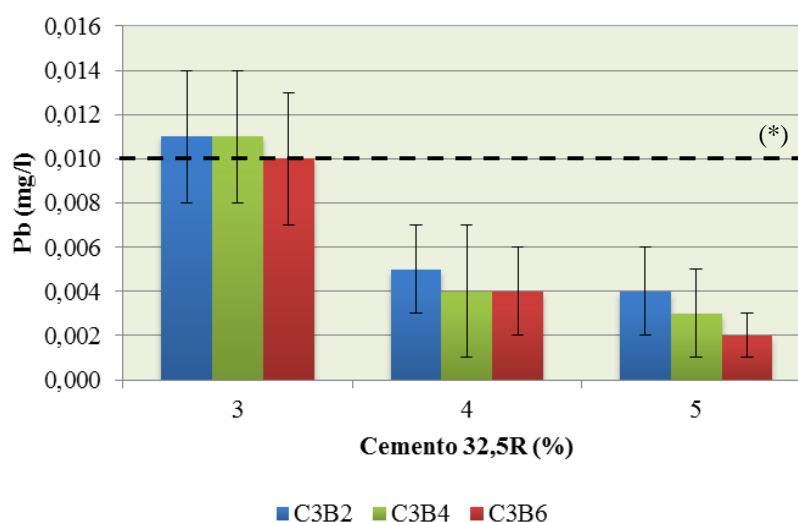


Figura 7.15: valori medi e deviazione standard della concentrazione del Pb nelle miscele realizzate con contenuti crescenti di cemento 32,5R e argille bentonitica. (*) CSC per le acque sotterranee (G.U.R.I., 2006).

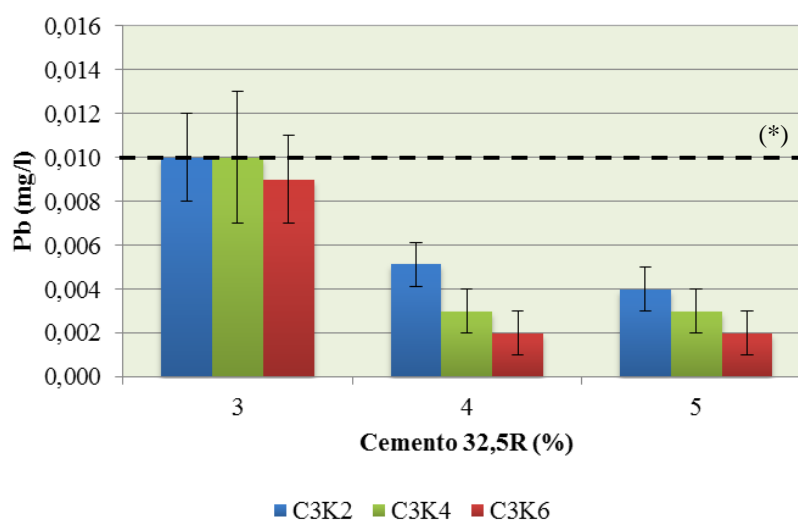


Figura 7.16: valori medi e deviazione standard della concentrazione del Pb nelle miscele realizzate con contenuti crescenti di cemento 32,5R ed argilla K100. (*) CSC per le acque sotterranee (G.U.R.I., 2006).

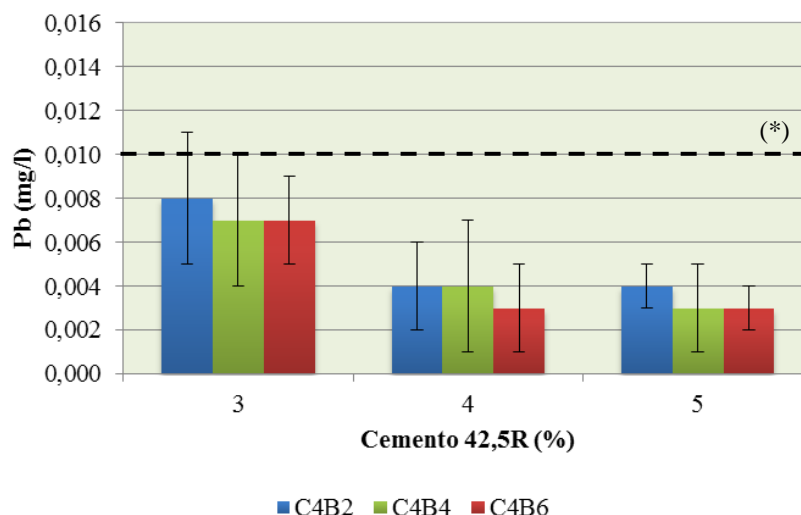


Figura 7.17: valori medi e deviazione standard della concentrazione del Pb nelle miscele realizzate con contenuti crescenti di cemento 42,5R e argille bentonitica. (*) CSC per le acque sotterranee (G.U.R.I., 2006).

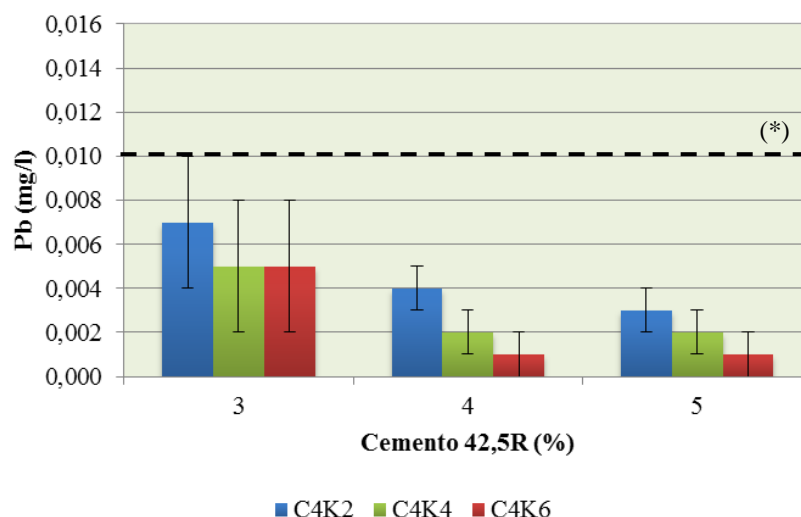


Figura 7.18: valori medi e deviazione standard della concentrazione del Pb nelle miscele realizzate con contenuti crescenti di cemento 42,5R ed argilla K100. (*) cscper le acque sotterranee (G.U.R.I., 2006).

I grafici in Figura 7.16- 7.17- 7.18 mettono in evidenza come, all'aumentare della percentuale di leganti idraulici presenti nella miscela, si verifici la riduzione della concentrazione di Pb in soluzione. Tale aspetto è più marcato passando dal 3% di legante idraulico a quantitativi superiori. Non sussiste inoltre una sostanziale differenza tra le miscele con 4 e 5% di legante idraulico. I campioni realizzati con cemento 45,5R presentano valori medi di concentrazione del Pb leggermente inferiori alle analoghe miscele con 32,5R. Tale differenza risulta compensata tuttavia dai valori elevati di deviazione standard per le miscele a basso contenuto di leganti.

L'incremento del contenuto di argille migliora, seppure in maniera limitata, l'efficienza di trattamento: quantitativi crescenti di bentonite o argilla K100 determinano la diminuzione

della concentrazione del piombo negli eluati, come osservato nelle prove di orientamento descritte nel precedente paragrafo.

E' da sottolineare il fatto che l'impiego di elevati quantitativi di argille, in miscele povere di cemento come quelle sperimentate, possono dar luogo all'isorgenza di fessurazioni della matrice solida quando questa viene a contatto con l'acqua. La ridotta percentuale di leganti, infatti, non consente di raggiungere resistenze tali da contrastare le tensioni interne che si sviluppano con l'idratazione delle argille ed il loro conseguente rigonfiamento.

7.3.2.1 *Analisi statistica dei risultati*

I dati ottenuti con le prove di solidificazione sono stati sottoposti ad una analisi di regressione lineare multipla, elaborata mediante il software Statgraphics Centurion v.15.2.05, ed un'analisi multivariata tramite il metodo PCA (Principal Component Analysis) elaborato mediante il software SIMCA P+ 12.0.1 (Umetrics). Lo studio statistico dei risultati si pone i seguenti obiettivi:

1. riconoscere i parametri principali che hanno maggior rilevanza nel processo di inertizzazione;
2. evidenziare eventuali similarità tra le diverse miscele raggruppandole in classi omogenee di osservazioni;
3. individuare le miscele ottimali sulla base di correlazioni multiple tra le variabili analizzate.

Analisi di regressione lineare multipla

Mediante l'analisi di regressione lineare multipla è possibile descrivere l'influenza dei fattori X su una variabile dipendente Y . In questo caso le variabili dipendenti sono le concentrazioni dei metalli As, Cr, Cu, Fe e Pb mentre le variabili indipendenti sono rappresentate dalle percentuali dei leganti idraulici e delle argille.

La forma generale del modello è del tipo:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i \cdot X_i \quad (\text{Eq. 7.1})$$

n = numero di variabili indipendenti.

Si riportano nella tabella seguente i coefficienti dell'Equazione 7.1 ed il parametro R^2 , che rappresenta la percentuale di variabilità di Y spiegata dal modello:

Tabella 7.7: coefficienti del modello di regressione lineare multipla ed R^2 , calcolati mediante il software Statgraphics Centurion v.15.2.05.

$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i \cdot X_i$						
Y	(β_0)	(β_1)	(β_2)	(β_3)	(β_4)	R^2
Analita	-	C32	C42	B	K	-
As	0,0123	-0,0017	-0,0018	-0,0004	-0,0007	78,9662
Cr	0,0222	-0,0019	-0,0024	-0,0016	-0,0013	77,8836
Cu	0,0224	-0,0022	-0,0020	-0,0014	-0,0019	84,0916
Fe	0,0089	-0,0020	-0,0018	-0,0009	-0,0003	80,7616
Pb	0,0176	-0,0026	-0,0029	-0,0003	-0,0006	76,0437

I coefficienti delle variabili indipendenti sono tutti negativi, pertanto l'incremento della percentuale dei componenti delle miscele da luogo ad una riduzione delle concentrazioni dei contaminanti.

Il contributo maggiore al trattamento di inertizzazione è dato dai leganti idraulici, per i quali si registrano coefficienti in valore assoluto superiori se confrontati a quelli delle argille. Sebbene le differenze tra le due classi di leganti siano assai modeste, il cemento 42,5R è caratterizzato da pesi superiori per As, Pb e Cr. Inoltre, l'argilla K100 da luogo a migliori risultati in termini di riduzione della mobilità dei contaminati per As, Cu e Pb.

Analisi delle componenti principali (PCA)

Gli aspetti emersi mediante l'analisi di regressione lineare multipla possono essere approfonditi attraverso lo studio delle componenti principali.

Si è proceduto alla realizzazione di un modello statistico attraverso l'elaborazione dell'intero set di dati. Successivamente sono stati prodotti due modelli distinti, in relazione alla tipologia di argilla utilizzata (bentonite e argilla montmorillonitica K100).

Il modello PCA può rivelare raggruppamenti tra i dati, visualizzati come punti, trends e outliers. E' possibile inoltre mettere in luce eventuali correlazioni tra le osservazioni (campioni) e le variabili (dati misurati).

Il modello genera due diagrammi: lo Score Plot, dove sono riportate le osservazioni, e il Loading Plot, dove sono presenti le variabili.

In entrambi i diagrammi, la vicinanza tra osservazioni o variabili indica un comportamento simile, ovvero una correlazione positiva, e vice versa.

Un altro elemento da considerare nell'interpretazione del modello è la distanza delle variabili dall'origine del grafico: le variabili più importanti sono collocate in periferia mentre quelle meno influenti sono in prossimità dell'origine.

Nello Score Plot è tracciata l'ellisse che rappresenta la regione con il 95% di confidenza (Hotelling T2 ellipse): un'osservazione fuori dall'ellisse può essere interpretato come un forte outlier.

Analisi delle Componenti Principali dell'intero set di dati

Il modello PCA, generato mediante 2 componenti spiega circa il 66% della variabilità dei dati ($R^2_{(cum)}=0,664$). Il *Loading plot* in Figura 7.19 mette in evidenza come tutte le variabili siano posizionate ai margini dei quadranti, eccetto il pH che invece si trova in prossimità dell'origine, attestando così una ridotta influenza di tale parametro sui dati osservati od una limitata variabilità. Le variabili As, Cu, Pb sono correlate negativamente con la conducibilità elettrica (CE) e positivamente con il potenziale di ossido-riduzione (Eh): un incremento delle concentrazioni di questi elementi è accompagnato dall'aumento del potenziale di ossido-riduzione e la diminuzione della conducibilità elettrica.

Attraverso lo Score Plot (Figura 7.20), si osserva che tutte le miscele con bentonite sono disposte nella porzione superiore del grafico, occupando i quadranti 1° e 2°. Viceversa le miscele realizzate con K100 si trovano nella parte sottostante del grafico. Questa macro-suddivisione è legata principalmente alle variabili Fe, CE, Eh e Cr, che si trovano agli estremi dei quadranti del Loading Plot. Pertanto le miscele contenenti bentonite sono caratterizzate, in linea generale, da concentrazioni metalli pesanti e valori di CE superiori alle miscele realizzate

con K100. Si sottolinea, tuttavia, che tale aspetto è correlato alla seconda componente principale che spiega solamente il 22% della variabilità dei dati.

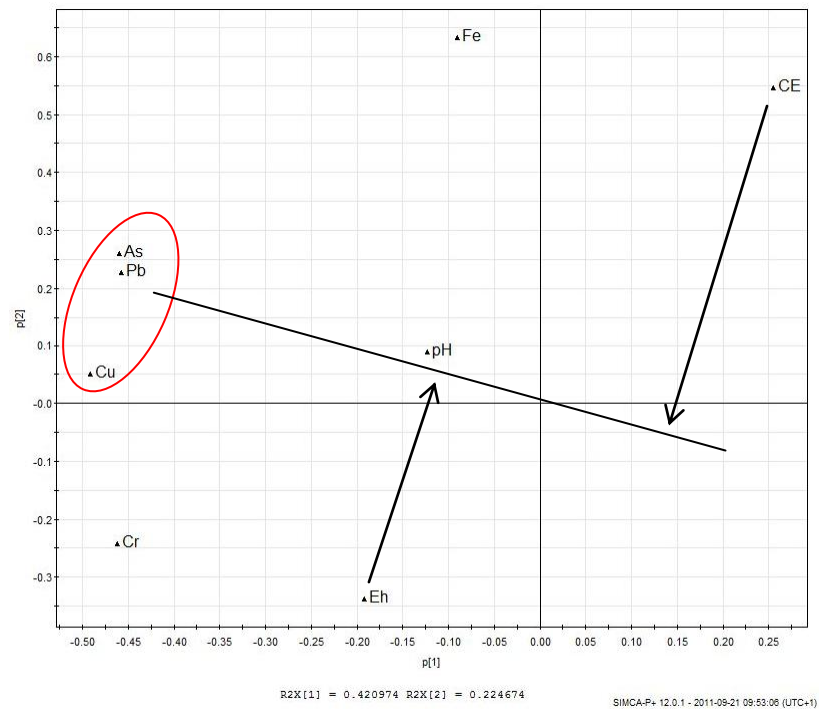


Figura 7.19: Loading Plot generato dalla Analisi delle Componenti Principali (PCA).

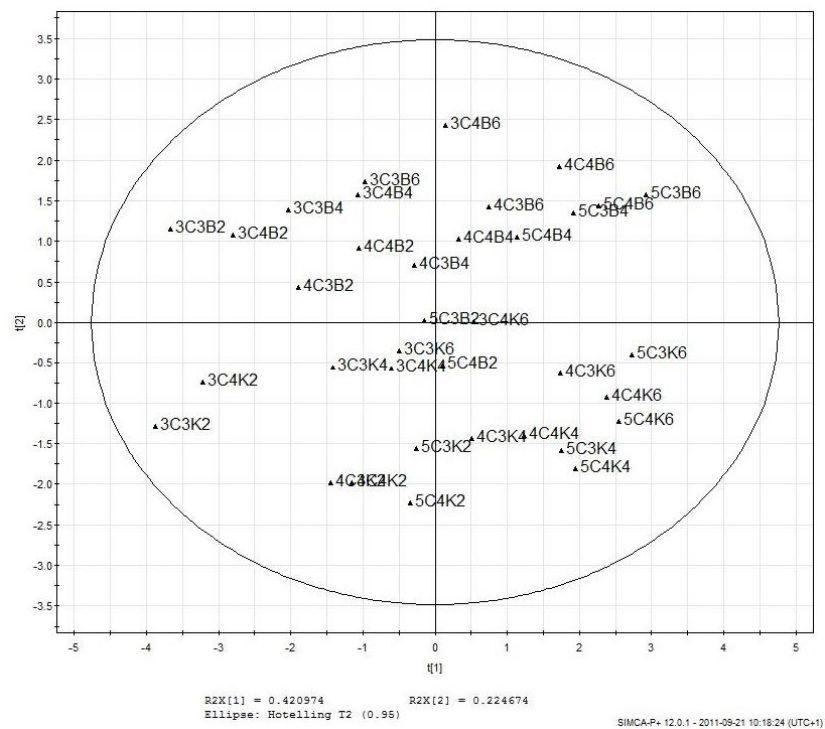


Figura 7.20: Score Plot (b) generati dalla Analisi delle Componenti Principali (PCA).

Per poter riconoscere degli insiemi omogenei di dati si può ricorrere alla Cluster Analysis che consente di definire una gerarchizzazione degli elementi, sulla base di un criterio di dissomiglianza. In questo caso è stato adottato il sistema della Ward Clustering, in cui la distanza tra le osservazioni viene calcolata da una funzione che misura l'errore incrementale del modello quando una coppia di cluster sono associati in un unico gruppo.

Il dendrogramma in Figura 7.21 mostra un primo livello di dissomiglianza, definito dal Gruppo 1 ed i restanti tre gruppi. A questo primo ramo appartengono le miscele contenenti il 3% di cemento (32,5R e 42,5R) e 2% di argille. Queste miscele sono collocate nel 2° e 3° quadrante dello Score Plot (Figura 7.22) e si discostano dalle restanti osservazioni per le elevate concentrazioni di As, Cr, Cu e Pb.

Questo aspetto è evidente anche attraverso il Contribution Plot (Figura 7.23): l'estensione delle barre identifica quanto le singole variabili condizionino la discriminazione dei due gruppi. La loro posizione, sopra o sotto l'asse delle ascisse, mostra invece il segno della disuguaglianza delle variabili. Questo caso, ad esempio, è descritto dal grafico in Figura 7.23(a), in cui il Gruppo 1 presenta valori di CE leggermente inferiori rispetto alle restanti miscele e concentrazioni superiori di tutti i contaminanti, se confrontati con le restanti miscele.

Il Gruppo 2 è costituito prevalentemente dalle miscele contenenti argilla bentonitica (4 - 6 %) e cemento (C32,5 R e C42,5R) al 5 e 4 %. Questo gruppo si distingue per contenuti di Fe e CE superiori rispetto ai Gruppi 3 e 4 (Figura 7.23 (b)).

Al 3° Gruppo appartengono le miscele realizzate con 5-4% di leganti e 4-6% di argilla K100. Esse sono collocate nel 4° quadrante dello Score Plot (Figura 7.22), dove sussiste una forte correlazione negativa con le variabili Pb, As, Cu. Non si riscontra, inoltre, una dissomiglianza tra le miscele realizzate con le due diverse tipologie di legante idraulico.

Al 4° Gruppo appartengono miscele realizzate con diverse percentuali di argilla K100 e leganti idraulici che presentano concentrazioni dei contaminanti, specialmente Pb e Cu, superiori rispetto a quelle del Gruppo 3. Di più, rispetto al Gruppo 3 sono caratterizzate da valori di CE leggermente inferiori (Figura 7.23 (d)).

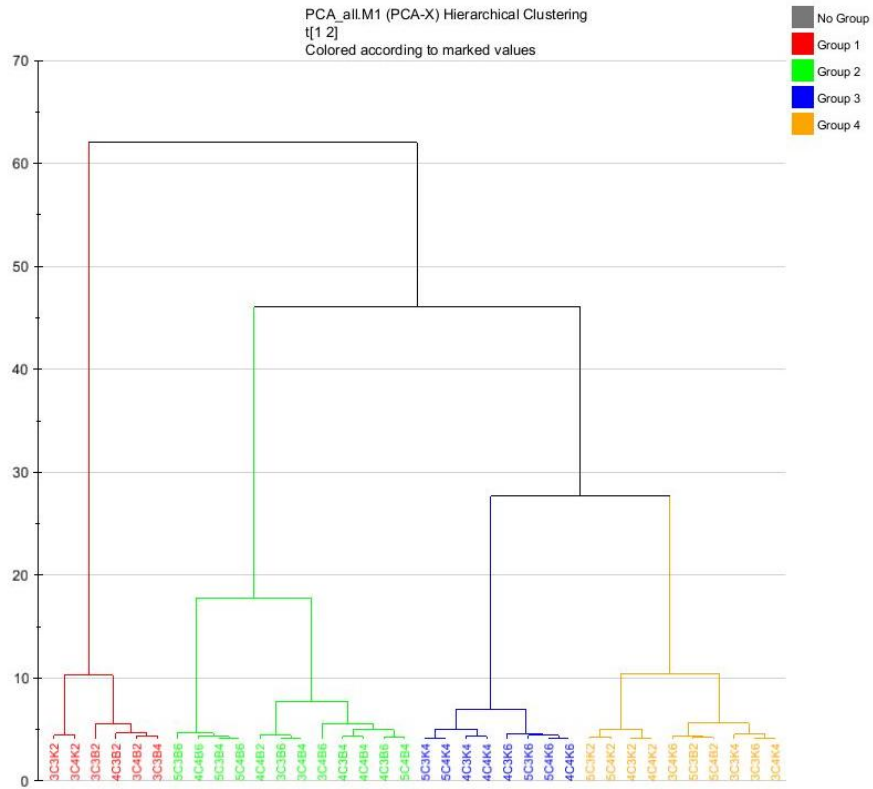


Figura 7.21: dendrogramma delle osservazioni e suddivisione dei dati in 4 gruppi principali.

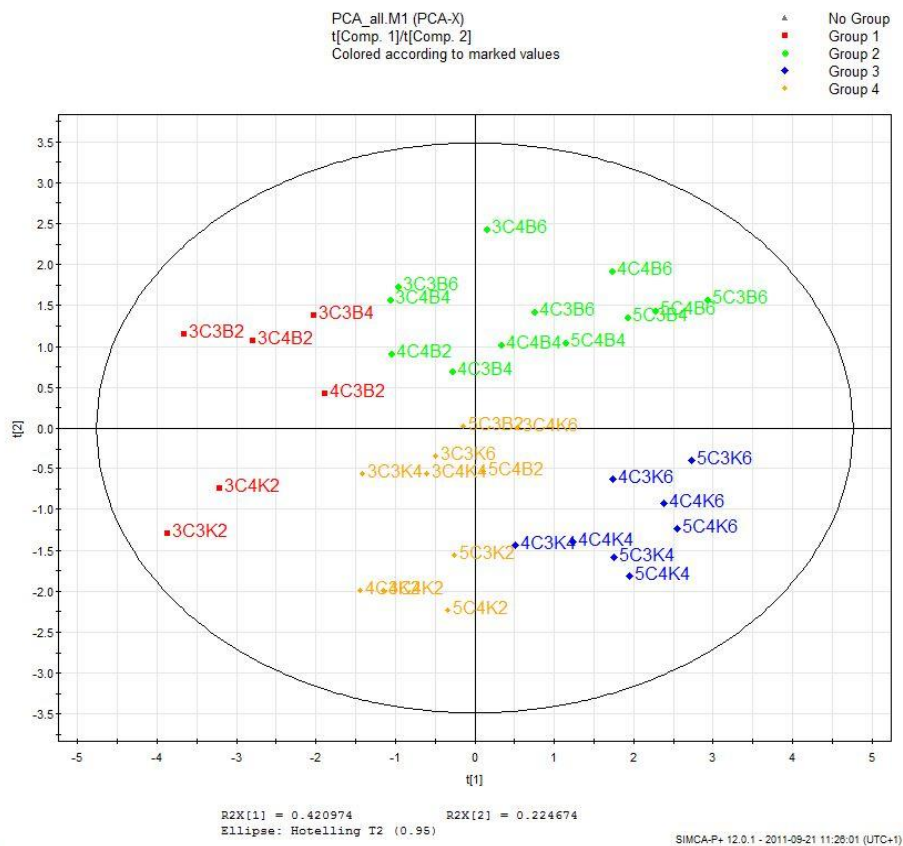


Figura 7.22: Score Plot con colorazione delle osservazioni secondo il raggruppamento definito dalla Cluster Analysis.

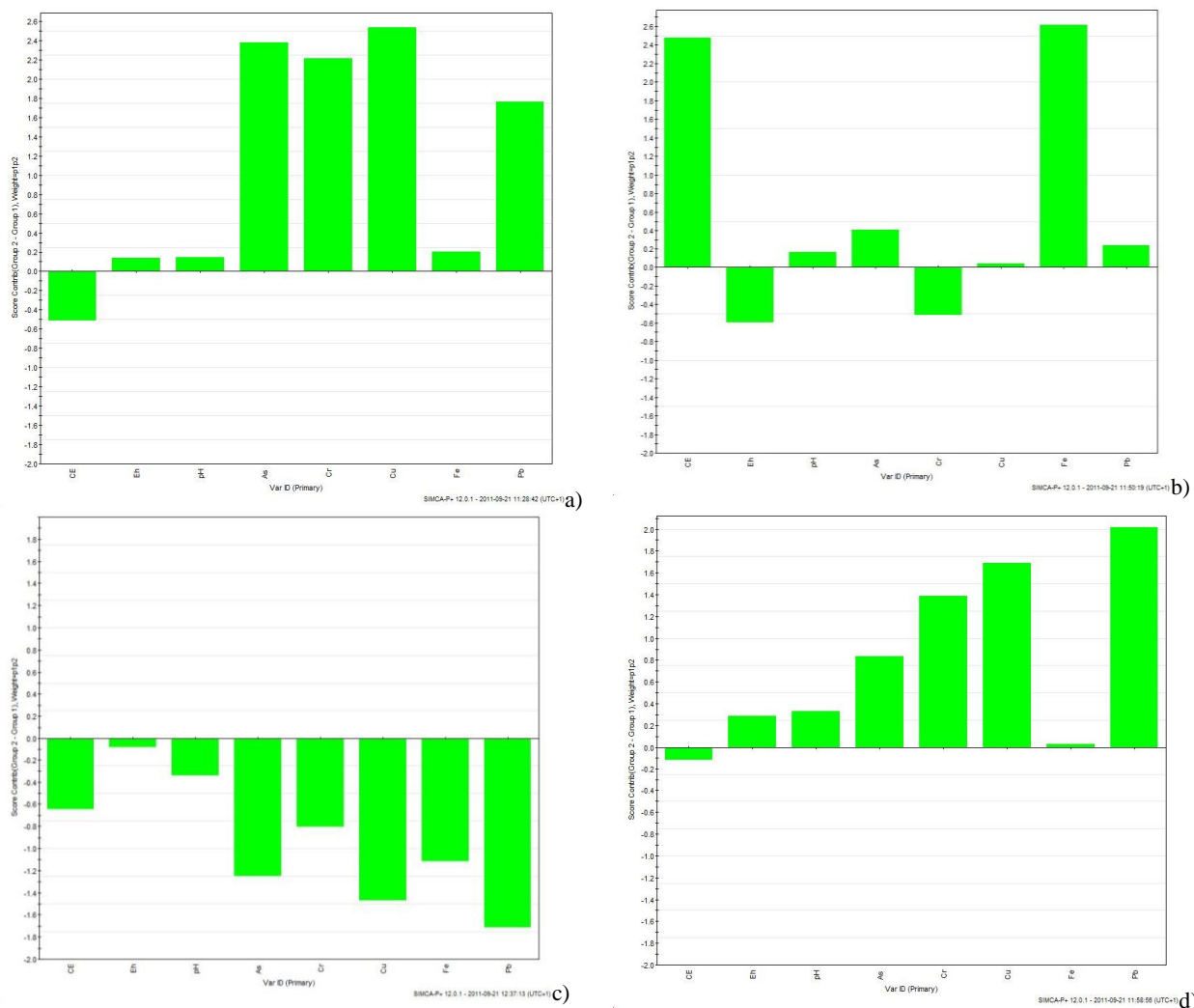


Figura 7.23: Contribution plots. Ogni grafico è stato generato considerando due diversi insiemi di dati in modo da mettere in luce le variabili che contribuiscono maggiormente alla distinzione tra due gruppi. In particolare sono stati messi a confronto: a) Gruppo 1 e le restanti osservazioni; b) Gruppo 2 e l'insieme dei dati del Gruppo 3 e Gruppo 4; c) Gruppo 3 e le restanti osservazioni; d) Gruppo 4 e Gruppo 3.

OSSERVAZIONI

Il modello generato mette in luce alcuni aspetti:

Non vi è sostanziale differenza tra i risultati sperimentali ottenuti con le due diverse tipologie di legante idraulico. Infatti non è presente un raggruppamento di osservazioni che evidenzia la diversità tra le due classi di miscele. E' stato invece riscontrato un raggruppamento in funzione della tipologia di argille presenti nei campioni.

Le miscele che danno luogo alla migliore efficienza di inertizzazione sono quelle realizzate con 4 e 5% di cemento e 4-6% di argilla K100.

I risultati meno favorevoli, in termini di riduzione della mobilità dei contaminanti, si ottengono per contenuti di cemento pari al 3% e argilla bentonitica al 2%.

Alla luce di quanto evidenziato nel punto 1, e tenendo conto della debolezza del modello statistico, sottolineata peraltro da un basso valore del coefficiente R^2 , si è proceduto alla studio separato del set di dati, generando due modelli distinti in relazione alle tipologie di argilla adottata nelle miscele, con l'intento di individuare eventuali peculiarità delle due diverse classi di miscele.

Analisi delle Componenti Principali delle miscele realizzate con bentonite

Il modello PCA, generato mediante i risultati sperimentali relativi al gruppo di miscele contenenti bentonite, spiega circa l'91% ($R^2_{(cum)} = 0,907$) della variabilità dei dati, attraverso 3 componenti principali.

Dall'analisi del Loading Plot (Figura 7.24) si osserva come il Pb, As, Cu e Cr siano correlati negativamente con la conducibilità elettrica (CE) e positivamente con il potenziale redox. Il Fe è correlato negativamente con il pH.

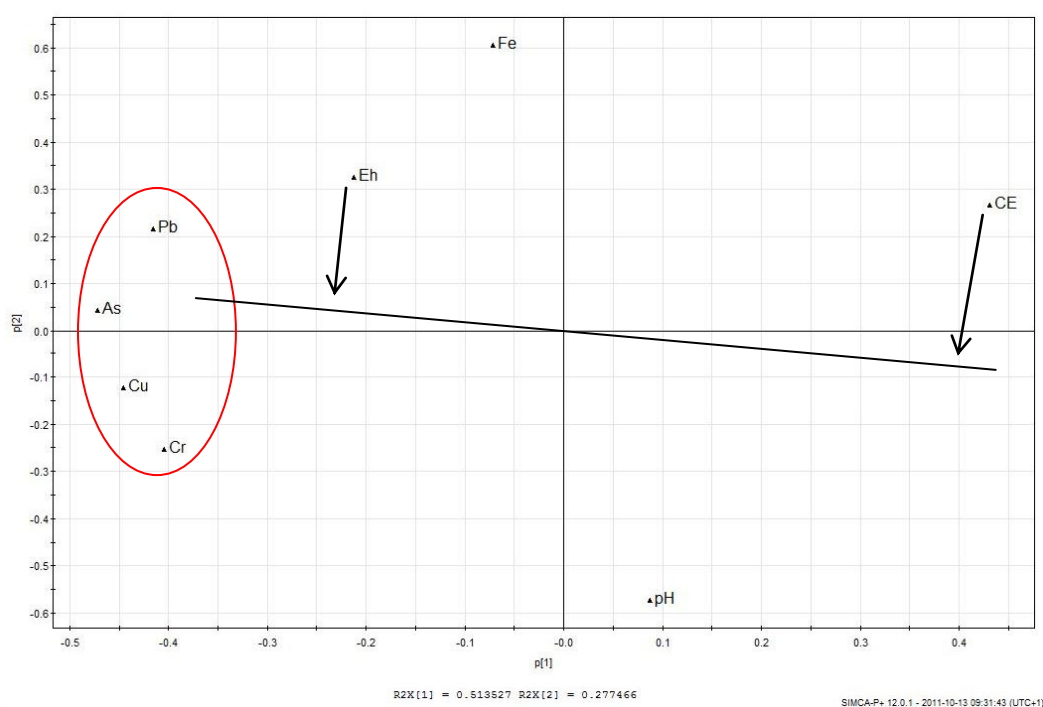


Figura 7.24: Loading plot generato dalla analisi delle componenti principali (PCA).

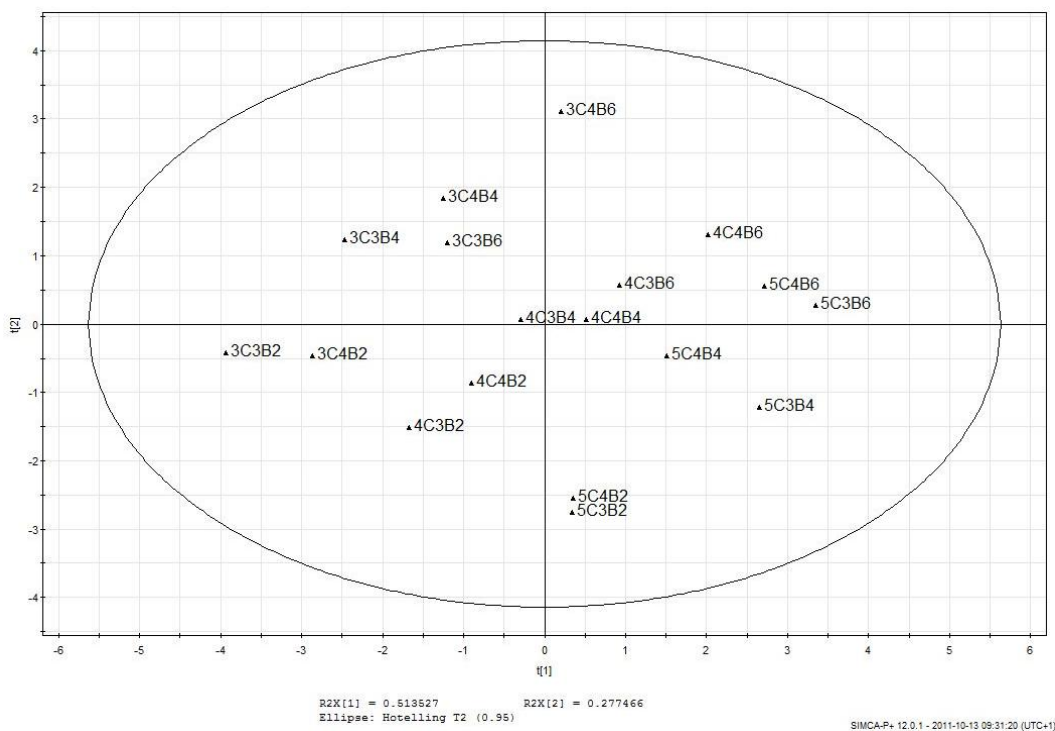


Figura 7.25: Score plot generato dall'analisi delle componenti principali (PCA).

Al fine di riconoscere la costituzione di gruppi di osservazioni aventi caratteristiche simili, è possibile realizzare il dendrogramma in Figura 7.26, che mette in evidenza 3 gruppi principali.

Al Gruppo 1 appartengono prevalentemente le miscele realizzate con il 3% di cemento. Queste sono collocate nel 2° e 3° quadrante dello Score Plot (Figura 7.27), pertanto sono caratterizzate da concentrazioni di metalli pesanti superiori a quelle del Gruppo 2 e 3. Per queste miscele si registrano valori di CE e pH inferiori e potenziale redox superiori rispetto alle restanti osservazioni. Tale aspetto lo si può osservare anche dal grafico in Figura 7.28.

Il Gruppo 2 contiene le miscele con 4-5% di legante idraulico e 2% di bentonite, mentre al Gruppo 3 appartengono le miscele con 4-5% di legante ma con quantitativi di argille pari al 4-6%. Come si osserva dal grafico in Figura 7.29, il Gruppo 2 differisce dal Gruppo 3 principalmente per valori di CE e concentrazione di Fe inferiori e valori di pH superiori.

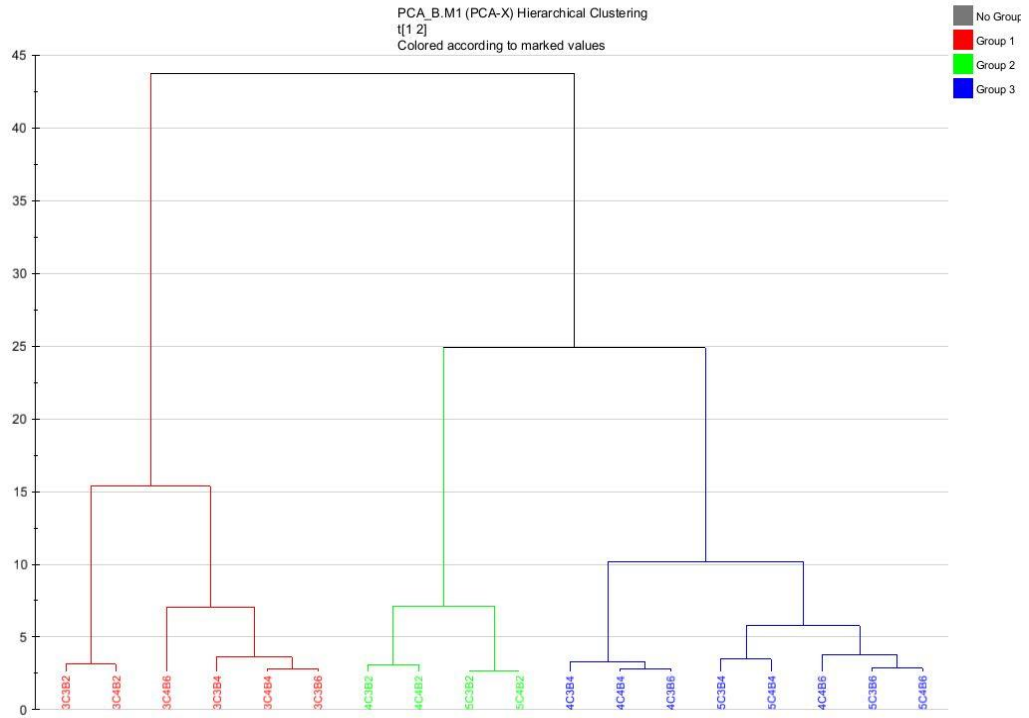


Figura 7.26: dendrogramma delle osservazioni e suddivisione dei dati in 3 gruppi principali.

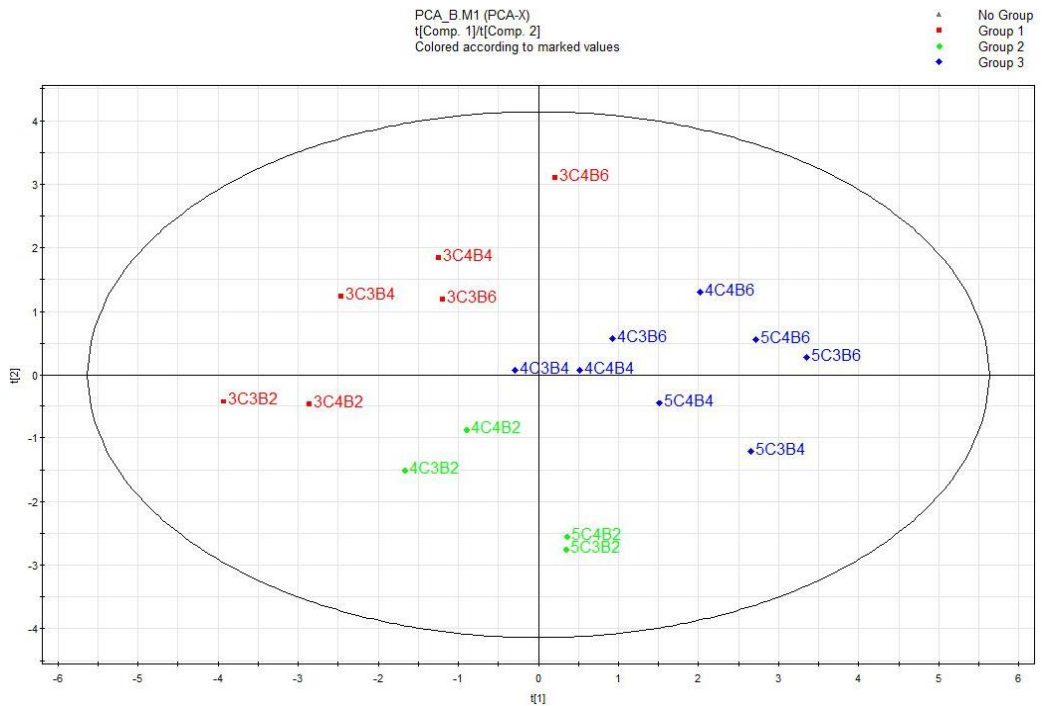


Figura 7.27: Score Plot con colorazione delle osservazioni secondo il raggruppamento definito dalla Cluster Analysis.

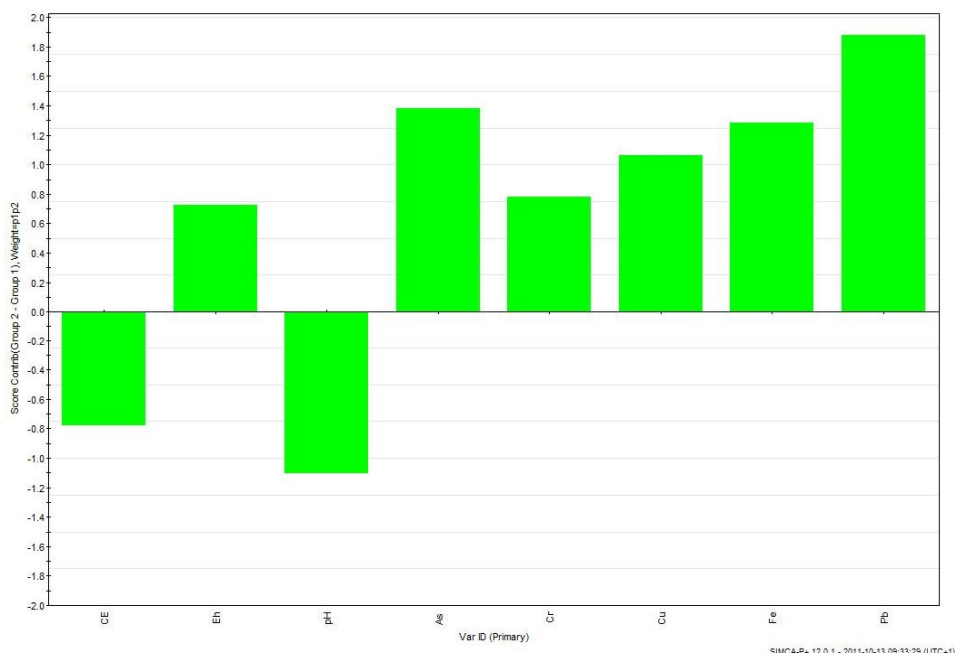


Figura 7.28: Contribution plots. confronto Gruppo 1 e le restanti osservazioni.

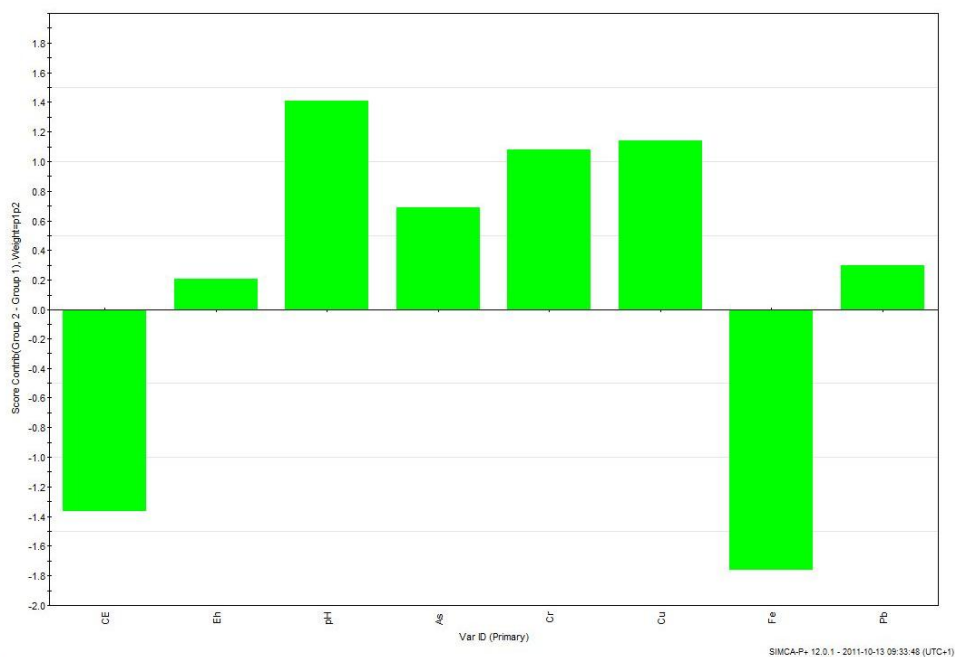


Figura 7.29: Contribution plots. confronto Gruppo 2 e Gruppo 3.

Il modello conferma quanto emerso dall'analisi dell'intero set di dati: le miscele per le quali si registrano i migliori risultati di trattamento sono quelle con 5 e 4% di cemento e contenuti di argilla superiori al 2%.

Non si osserva una costituzione di gruppi omogenei per tipologia di legante idraulico.

Analisi delle Componenti Principali delle miscele realizzate con bentonite

Il modello statistico generato mediante 3 componenti principali spiega il 92% della variabilità dei dati ($R^2_{(cum)}=0,916$). Come nel caso precedente, si riscontra una forte correlazione negativa tra Pb, As, Cr, Cu e la conducibilità elettrica, mentre sussiste una debole correlazione positiva tra le concentrazioni dei metalli sopra riportati ed i parametri pH ed Eh (Figura 7.30). Anche in questo caso si osserva la forte correlazione negativa tra Fe e pH.

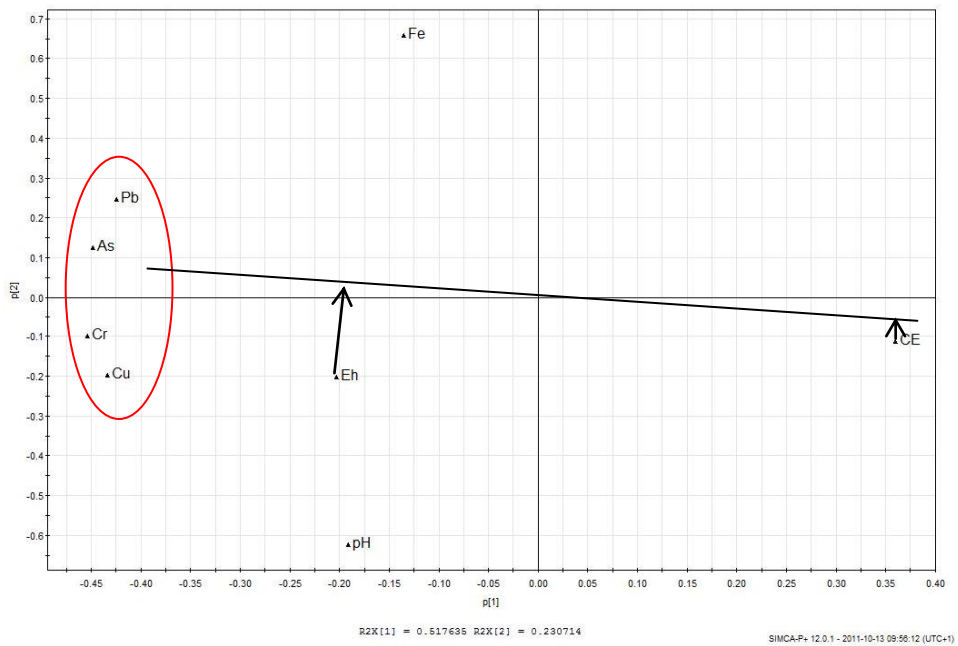


Figura 7.30: Loading plot generato dalla analisi delle componenti principali (PCA).

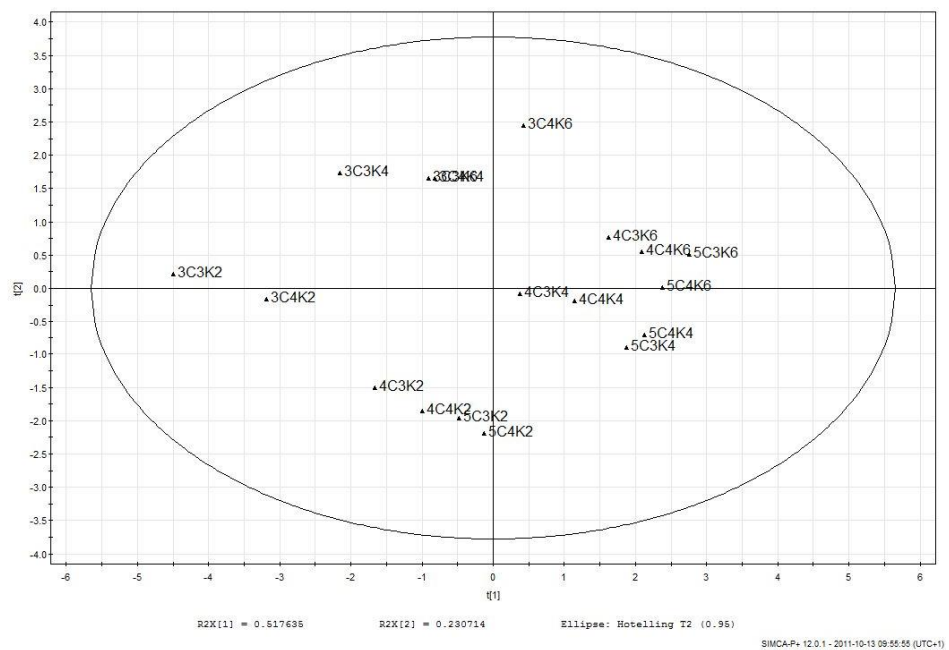


Figura 7.31: Score plot generato dall'Analisi delle Componenti Principali (PCA).

La cluster analysis mostra 3 insiemi principali: al Gruppo 1 appartengono le miscele realizzate con 4-5% di cemento e 4-6% di argilla K100 (Figura 7.32). Queste miscele sono caratterizzate da bassi contenuti di As, Pb, Cr, Cu, valori di CE elevati e potenziali redox inferiori rispetto alle restanti miscele (Figura 7.34).

Il Gruppo 2 è costituito dalle miscele con 4-5% di legante e 2% di argilla mentre il Gruppo 3 contiene tutte le miscele realizzate con 3% di cemento. Il Gruppo 2 è collocato nel settore inferiore dello Score Plot pertanto per queste miscele si registrano basse concentrazioni di Fe e pH elevati (Figura 7.35).

Osservando il dendrogramma in Figura 7.32 si riscontra la frequente associazione di miscele aventi la stessa composizione, in termini di contenuto di cemento e argille, ma diversa classe di legante idraulico. Si conferma dunque la limitata influenza della tipologia di cemento sull'efficienza di inertizzazione.

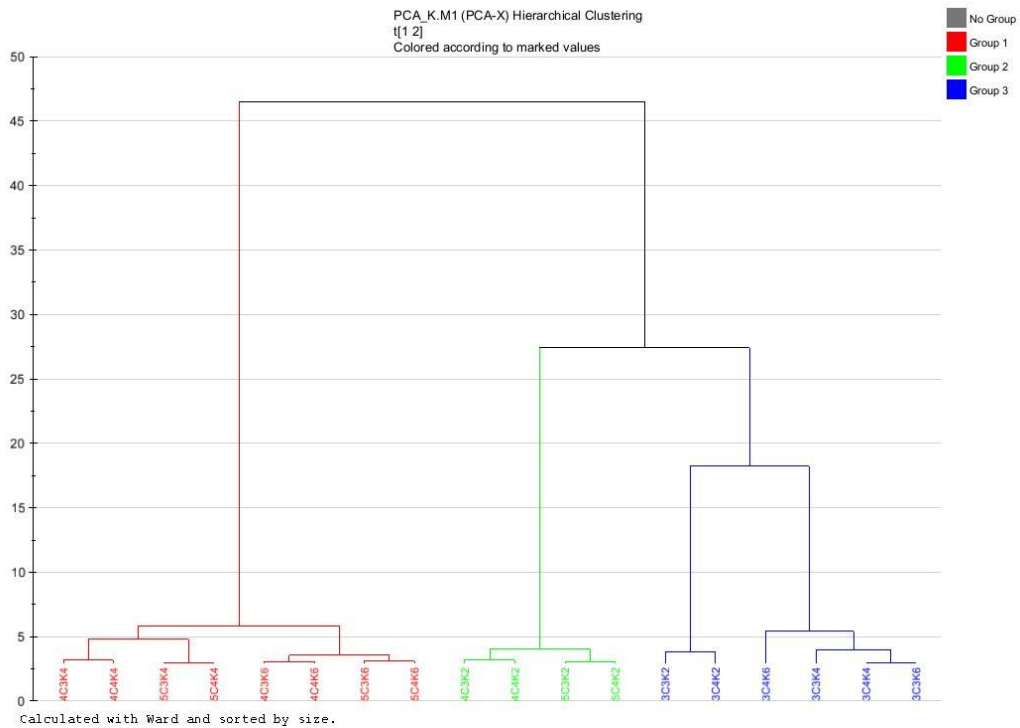


Figura 7.32 Dendrogramma delle osservazioni e suddivisione dei dati in 3 gruppi principali.

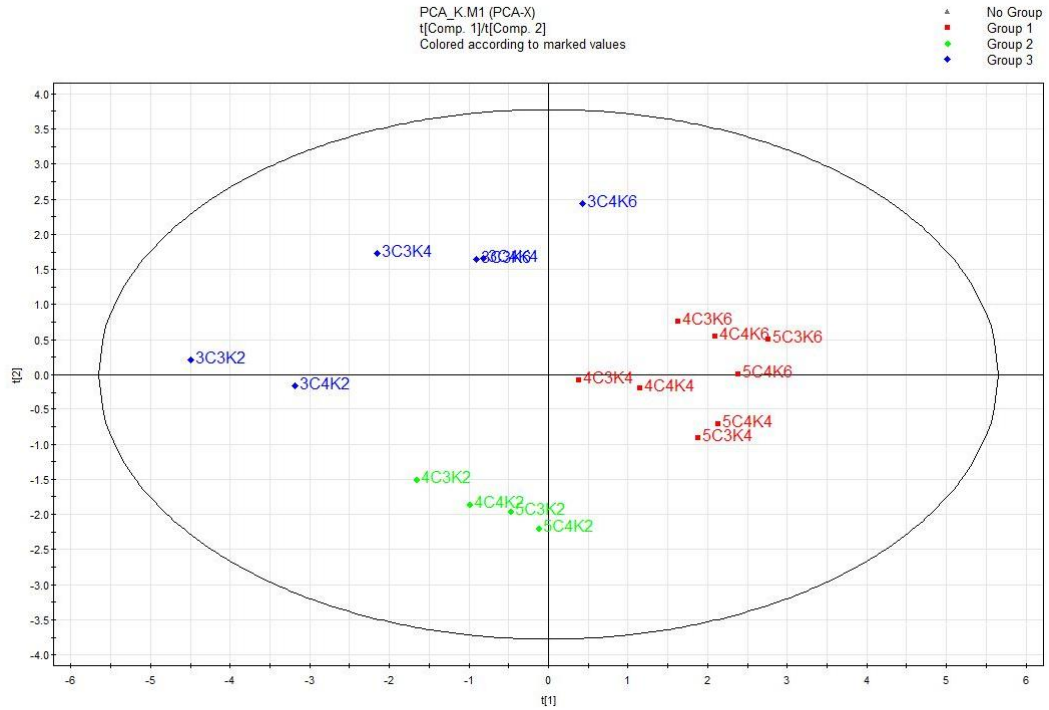


Figura 7.33: Score Plot con colorazione delle osservazioni secondo il raggruppamento definito dalla Cluster Analysis.

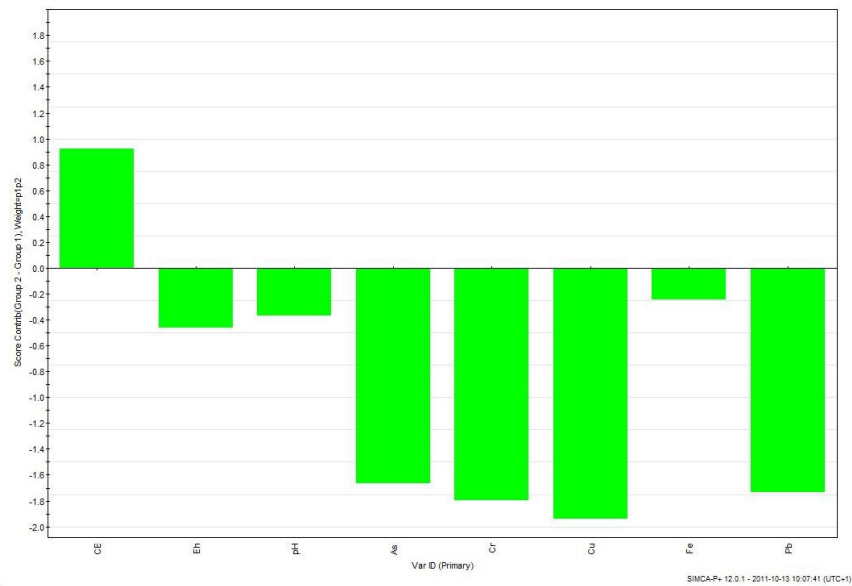


Figura 7.34: Contribution plots. confronto Gruppo 1 e le restanti osservazioni.

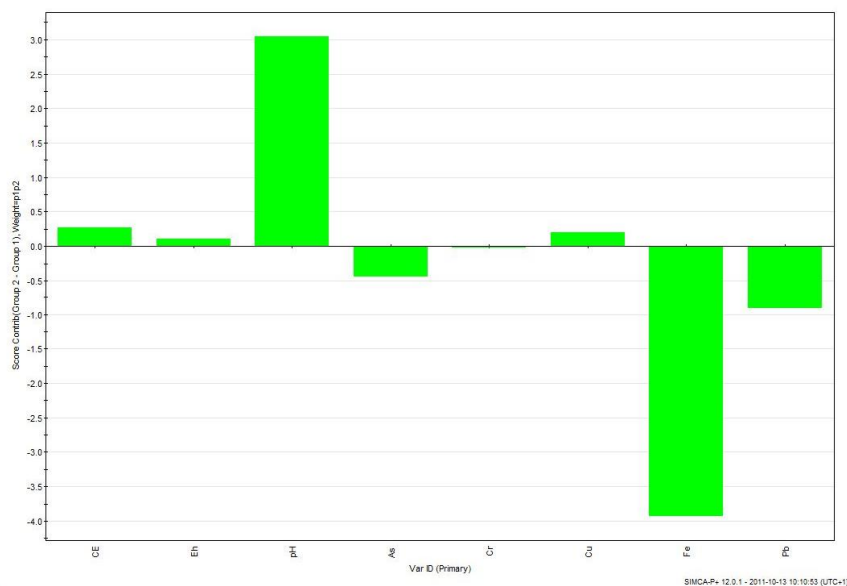


Figura 7.35: Contribution plots. confronto Gruppo 2 e Gruppo 3.

Come nel caso precedente i migliori risultati si ottengono con le miscele costituite dal 5-4 % di legante idraulico e 4-6% di argilla K100. La miscela realizzata con 3% di cemento e 2% di additivo risulta invece quella che da luogo al rilascio maggiore dei contaminanti, in particolare As e Pb.

OSSERVAZIONI

Alla luce di quanto emerso dai modelli statistici, le miscele contenenti argilla montmorillonitica K100 in percentuali pari al 4 - 6% e legante idraulico in quantità non inferiore al 4%, danno luogo alle migliori efficienze del trattamento di solidificazione, riducendo la cessione dei contaminanti presenti nel rifiuto minerario. Il processo non risente particolarmente delle variazioni di pH. In entrambi i casi l'incremento delle concentrazioni dei contaminanti è accompagnato dall'aumento del potenziale redox e dalla riduzione della conducibilità elettrica, quest'ultima legata alla percentuale di legante utilizzata. Non si osserva una sostanziale differenza tra le miscele realizzate con le due diverse tipologie di legante idraulico.

Quanto emerso è rilevante ai fini applicativi, poiché incide fortemente sull'economicità del trattamento. Il legante 42,R infatti, essendo di classe superiore rispetto al 32,5R, è più costoso. Questo aspetto non è da trascurare in quanto, il legante costituisce la parte preponderante del costo totale delle operazioni di riempimento di vuoti di coltivazione mineraria.

7.4 Prove di solidificazione a base di cemento ed additivi chimici

Sulla base dei risultati sperimentali delle prove di stabilizzazione mediante fosfato monobasico di potassio (KH_2PO_4), usato singolarmente o in combinazione con il cloruro ferrico (FeCl_3), sono state realizzate alcune prove di solidificazione, con l'utilizzo di cemento Portland 32,5 R.

Tutte le miscele sono state allestite utilizzando un quantitativo di legante idraulico costante e pari al 5% della massa totale della fase solida della miscela, ed il 25% d'acqua.

Le prime prove che verranno di seguito illustrate, riguardano l'uso del solo fosfato, finalizzate allo studio della variazione delle concentrazioni dei contaminanti in tracce negli eluati, in funzione della variazione del contenuto di questo additivo.

Successivamente, in relazione ad i risultati di stabilizzazione esposti nel paragrafo 6.6.5 del Capitolo 6, relative all'uso del sale fosfatico e del cloruro ferrico in condizioni basiche ed in presenza del cemento, è stata sperimentata un'ulteriore miscela di solidificazione utilizzando gli additivi sopracitati.

7.4.1 Solidificazione mediante fosfato monobasico di potassio

Sono state realizzate 4 miscele che differiscono per il contenuto dell'agente stabilizzante: 0, 1, 2 e 3% di KH_2PO_4 .

I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 7.8 ed illustrati attraverso i grafici seguenti.

Tabella 7.8 prove di solidificazione mediante cemento Portland 32,5R (5%) e fosfato monobasico di potassio. Limite I: CSC nelle acque sotterranee Tab. 2, All. 5, Titolo V del D.Lgs. 152/2006 (G.U.R.I., 2006); Limite II: valori limite di emissione in acque superficiali Tab. 3, All.5 alla Parte Terza del D.Lgs. 156/2006 (G.U.R.I., 2006).

Prova	KH_2PO_4 %	CE $\mu\text{S/cm}$	Eh mV	pH -	As mg/l	Pb mg/l	Zn mg/l	P mg/l
Limite I					0,01	0,01	3	
Limite II					0,5	0,2	0,5	10
1	0	993	73,5	10,8	<0,001	0,021	0,033	0,041
2	1	1296	99,6	10,8	0,005	0,008	0,024	0,275
2	2	1960	130,6	10,1	0,030	0,004	0,010	0,874
4	3	2236	131,1	10,1	0,047	0,002	0,010	0,935

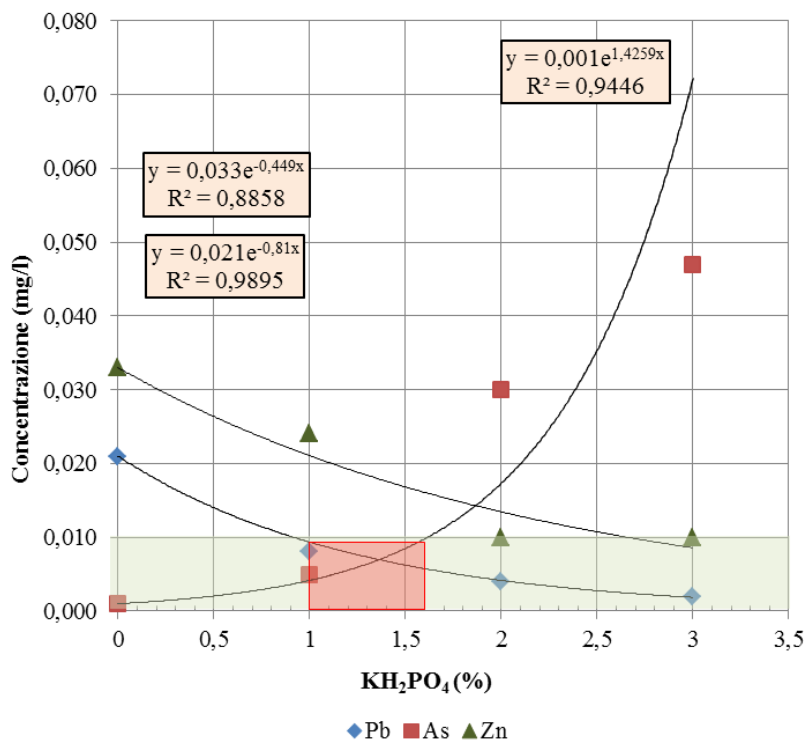


Figura 7.36: concentrazione, espressa in mg/l, di piombo, zinco e arsenico presente in soluzione negli eluati, al variare del contenuto di KH₂PO₄. In evidenza il range ottimale della percentuale di fosfato monobasico di potassio (area in rosso) per il quale non si verifica il superamento delle CSC per acque sotterranee per Pb e As, pari a 0,010 mg/l (area in verde).

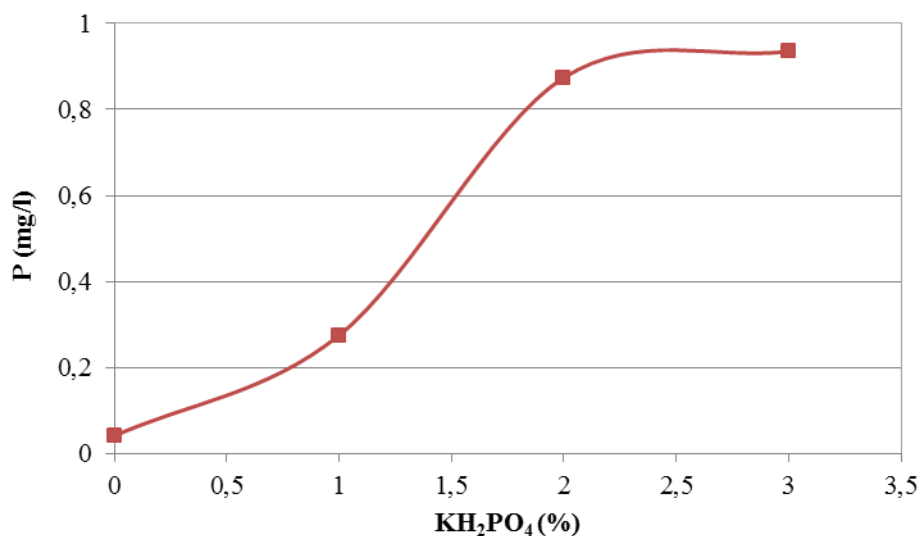


Figura 7.37: concentrazione espressa in mg/l del fosforo presente in soluzione negli eluati al variare del contenuto di KH₂PO₄

Le concentrazioni di piombo e zinco seguono un andamento decrescente all'aumentare del contenuto di fosfato. Viceversa, all'aumentare della percentuale di additivo, si osserva un rilascio progressivo di As e l'incremento del fosforo in soluzione. Le relazioni che legano la concentrazione del Pb, Zn e As con la percentuale di additivo sono di tipo esponenziale (Figura 7.36):

$$Y = a \cdot e^{b \cdot X}$$

dove:

Y = concentrazione dell'analita espressa in mg/l;

X = percentuale di fosfato presente nella miscela;

a, b = costanti.

L'intervallo compreso tra circa 1% e 1,5 % di KH_2PO_4 costituisce il campo ottimale del contenuto di additivo per il quale non si verifica il superamento delle CSC per acque sotterranee sia per Pb che As, entrambe pari a 0,010 mg/l.

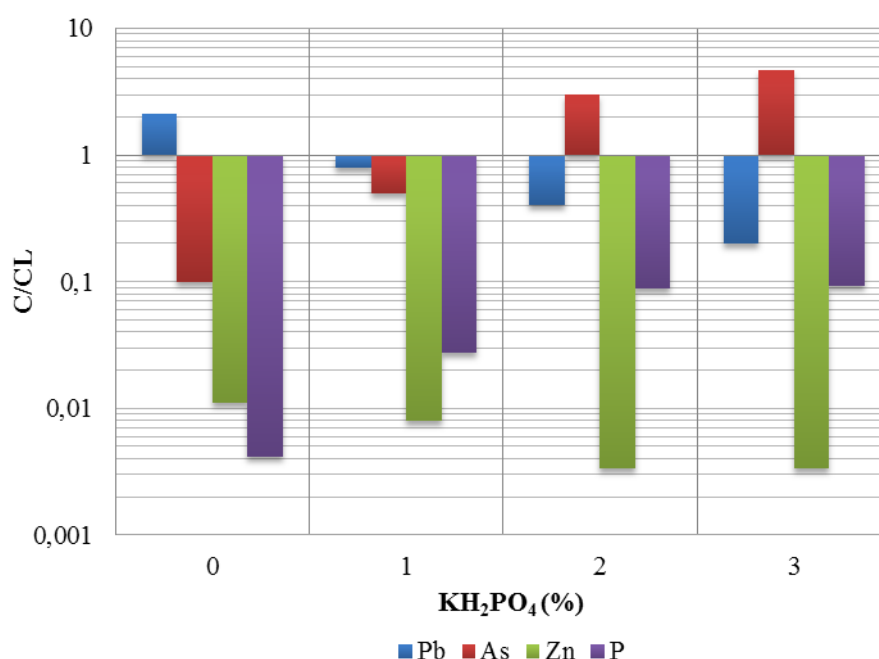


Figura 7.38: rapporto tra concentrazione (C) degli elementi in soluzione (Pb, Zn, As, P) e la concentrazione limite di legge (CL), riportati in scala logaritmica ed al variare del contenuto di fosfato di potassio. Per i metalli si assume quale concentrazione limite, la CSC per le acque sotterranee (Tab 2, All. 5, Titolo V del D.Lgs. 152/2006 (G.U.R.I., 2006)), mentre per il fosforo la concentrazione limite per le acque superficiali (valori limite di emissione in acque superficiali Tab. 3, All.5 alla Parte Terza del D.Lgs. 156/2006 (G.U.R.I., 2006)).

Tutte le miscele hanno prodotto un rifiuto conforme ai limiti per l'accettabilità in discarica per rifiuti inerti. Inoltre, confrontando i dati ottenuti con le concentrazioni soglia di contaminazione per le acque sotterranee (Tab 2, All. 5, Titolo V del D.Lgs. 152/2006 (G.U.R.I., 2006)), si osserva che solo la miscela realizzata con l'1% di fosfato di potassio rispetta tali limiti di legge.

Per capire meglio la tipologia di miscela ottimale, si riporta nel grafico in Figura 7.38, il rapporto tra le concentrazioni degli elementi indagati e la rispettiva concentrazione soglia di contaminazione prevista dalla normativa in vigore. Per gli elementi in traccia è stata presa in considerazione la CSC per le acque sotterranee, mentre per il fosforo si assume come

concentrazione di riferimento il valore limite di emissione in acque superficiali (Tab. 3, All.5 alla Parte Terza del D.Lgs. 156/2006 (G.U.R.I., 2006)).

7.4.2 Solidificazione mediante fosfato monobasico di potassio e cloruro ferrico

La composizione della miscela riportata in Tabella 6.28 del Capitolo 6, contenente 1% di fosfato di potassio ed 1% cloruro ferrico (prova n. 4), è stata adottata per la costituzione di provini monolitici, utilizzando, anche in questo caso, cemento Portland 32,5R quale legante idraulico, in percentuali pari al 5%, ed il 25% d'acqua.

I risultati ottenuti sono esposti nella tabella seguente:

Tabella 7.9: prove di solidificazione mediante cemento Portland 32,5R, fosfato monobasico di potassio e cloruro ferrico.

Limite I: CSC nelle acque sotterranee Tab. 2, All. 5, Titolo V del D.Lgs. 152/2006 (G.U.R.I., 2006); Limite II: valori limite di emissione in acque superficiali Tab. 3, All.5 alla Parte Terza del D.Lgs. 156/2006 (G.U.R.I., 2006).prova di solidificazione mediante fosfato di potassio e cloruro ferrico.

C32	KH ₂ PO ₄	FeCl ₃	CE	Eh	pH	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	Zn	P
%	%	%	μS/cm	mV	-	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
5	1	1	1600	174,2	8,7	<0,001	<0,0005	<0,005	0,005	0,013	<0,005	<0,002	0,003	<0,005	<0,0005	<0,010	0,168
Limite I						0,01	0,005	0,005	1	0,2	0,05	0,001	0,01	0,05	0,01	3	-
Limite II						0,5	0,02	2	0,1	2	2	2	0,2	-	0,03	0,5	10

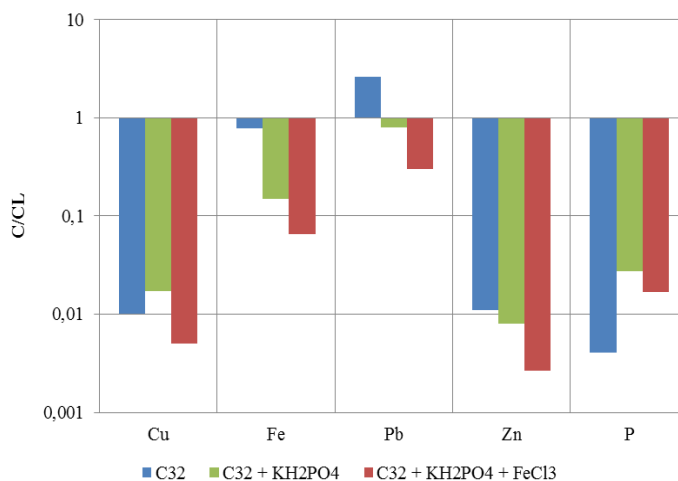


Figura 7.39: rapporto tra concentrazione (C) degli elementi in soluzione (Cu, Fe, Pb, Zn, P) e la concentrazione limite di legge (CL), riportati in scala logaritmica. Per i metalli si assume quale concentrazione limite, la CSC per le acque sotterranee (Tab 2, All. 5, Titolo V del D.Lgs. 152/2006 (G.U.R.I., 2006)), mentre per il fosforo la concentrazione limite per le acque superficiali (valori limite di emissione in acque superficiali Tab. 3, All.5 alla Parte Terza del D.Lgs. 156/2006 (G.U.R.I., 2006)).

Il grafico in Figura 7.39 mostra il rapporto tra le concentrazioni di alcuni elementi presenti in soluzione e le rispettive concentrazioni limite previste dalla normativa, per miscele

realizzate con solo cemento (blu), con fosfato di potassio (verde) e con entrambi gli additivi (rosso).

Si osserva che, rispetto al trattamento con solo fosfato, la miscela contenente cloruro ferrico migliora le efficienze di immobilizzazione dei contaminanti, registrando i valori più bassi di concentrazione su tutti gli elementi.

E' stata effettuata un'ulteriore prova per verificare l'efficienza del trattamento di S/S sopra descritto, allestendo un test di cessione, realizzato secondo la norma UNI 12457-2 (relativa ai test di lisciviazione per rifiuti granulari (UNI, 2004)) sul materiale ottenuto dalla frantumazione del monolito. Di seguito si riportano i risultati ottenuti:

Tabella 7.10: Risultati analitici del test di eluizione realizzato sul materiale granulare ottenuto dalla frantumazione del campione solidificato con il 5% di cemento Portland 32,5R, 1% di KH_2PO_4 e 1% di FeCl_3 .

Prova	CE	Eh	pH	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	Zn	P
	$\mu\text{S/cm}$	mV	-	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Granulare	1507	171,1	10,5	0,005	<0,0005	0,016	0,010	0,042	<0,005	<0,002	0,004	<0,005	0,004	<0,010	0,049
Limite I				0,01	0,005	0,05	1	0,2	0,05	0,001	0,01	0,05	0,01	3	-
Limite II				0,5	0,02	2	0,1	2	2	2	0,2	-	0,03	0,5	10

Le concentrazioni dei contaminanti riportate in Tabella 7.10 sono tutte al di sotto dei valori limite previsti dalla normativa.

In relazione ai risultati sperimentali ottenuti, la miscela composta dall'1% di fosfato di potassio ed 1% di cloruro ferrico, si dimostra la migliore soluzione per il trattamento di S/S del rifiuto mineralurgico di Masua. Infatti, oltre ad impedire il rilascio dei metalli pesanti in soluzione a seguito del trattamento di solidificazione, garantisce la stabilità del rifiuto durante il processo di maturazione della miscela, che, come illustrato nel precedente capitolo, rappresenta una fase altamente critica durante la quale, il pH estremamente elevato dà luogo alla forte mobilità dei contaminanti.

Ad ulteriore conferma dell'elevata efficienza del trattamento di S/S mediante i due additivi chimici, i risultati esposti in Tabella 7.10 dimostrano come la riduzione della mobilità dei contaminanti sia soprattutto legata all'interazione chimica tra i componenti della miscela, significando con ciò che il rilascio degli inquinanti non è strettamente correlato all'effetto di incapsulamento fisico ad opera della matrice monolitica, ottenuta con il processo di solidificazione.

Allegati al Capitolo 7

Risultati sperimentali delle prove di solidificazione

Allegato 1: Prove di solidificazione a base di calce e fly ash

1.1 Prove preliminari di orientamento

Tabella 7.11: risultati analitici delle prove di solidificazione realizzate mediante calce e fly ash. Contenuto d'acqua pari al 25% in peso della massa solida.

Prova	pH	As mg/l	Cd mg/l	Cr _{tot} mg/l	Cu mg/l	Fe mg/l	Hg mg/l	Mn mg/l	Ni mg/l	Pb mg/l	Sb mg/l	Se mg/l	Zn mg/l	SO ₄ mg/l	CN _(liberi) mg/l
1	9,16	< 0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	<0,01	<0,001	<0,005	<0,002	0,05	<0,0005	<0,001	<0,010	72,24	<0,05
2	8,49	< 0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	<0,01	<0,001	<0,005	<0,002	0,029	<0,0005	<0,001	<0,010	95,76	<0,05
3	8,24	< 0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	<0,01	<0,001	<0,005	<0,002	0,017	<0,0005	<0,001	<0,010	55,11	<0,05
4	9,12	< 0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	<0,01	<0,001	<0,005	<0,002	0,041	<0,0005	<0,001	<0,010	40,96	<0,05
5	8,42	< 0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	<0,01	<0,001	<0,005	<0,002	0,012	<0,0005	<0,001	<0,010	<10	<0,05
6	9,32	< 0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	<0,01	<0,001	<0,005	<0,002	0,011	<0,0005	<0,001	<0,010	72,13	<0,05
7	9,81	< 0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	<0,01	<0,001	<0,005	<0,002	0,045	<0,0005	<0,001	<0,010	34,17	<0,05
8	9,82	< 0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	<0,01	<0,001	<0,005	<0,002	0,023	<0,0005	<0,001	<0,010	<10	<0,05
9	9,59	< 0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	<0,01	<0,001	<0,005	<0,002	0,021	<0,0005	<0,001	<0,010	<10	<0,05
10	11,13	< 0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	<0,01	<0,001	<0,005	<0,002	0,126	<0,0005	<0,001	0,034	<10	<0,05
11	11,12	< 0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	<0,01	<0,001	<0,005	<0,002	0,087	<0,0005	<0,001	<0,010	<10	<0,05
12	11,12	< 0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	<0,01	<0,001	<0,005	<0,002	0,034	<0,0005	<0,001	<0,010	<10	<0,05

Tabella 7.12: risultati analitici delle prove di solidificazione realizzate mediante calce e fly ash. Contenuto d'acqua pari al 30% in peso della massa solida.

Prova	pH	As mg/l	Cd mg/l	Cr _{tot} mg/l	Cu mg/l	Fe mg/l	Hg mg/l	Mn mg/l	Ni mg/l	Pb mg/l	Sb mg/l	Se mg/l	Zn mg/l	SO ₄ mg/l	CN _(liberi) mg/l
13	9,4	<0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	<0,01	<0,001	<0,005	<0,002	0,037	<0,0005	<0,001	<0,010	50,5	<0,05
14	9,54	<0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	<0,01	<0,001	<0,005	<0,002	0,019	<0,0005	<0,001	<0,010	59,9	<0,05
15	9,48	<0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	<0,01	<0,001	<0,005	<0,002	0,01	<0,0005	<0,001	<0,010	71,6	<0,05
16	8,33	<0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	<0,01	<0,001	<0,005	<0,002	0,032	<0,0005	<0,001	<0,010	38,1	<0,05
17	9,21	<0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	<0,01	<0,001	<0,005	<0,002	0,02	<0,0005	<0,001	<0,010	54,5	<0,05
18	8	<0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	<0,01	<0,001	<0,005	<0,002	0,011	<0,0005	<0,001	<0,010	52,8	<0,05
19	10,95	<0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	<0,01	<0,001	<0,005	<0,002	0,054	<0,0005	<0,001	0,075	<10	<0,05
20	10,6	<0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	<0,01	<0,001	<0,005	<0,002	0,018	<0,0005	<0,001	<0,010	<10	<0,05
21	10,32	<0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	<0,01	<0,001	<0,005	<0,002	0,012	<0,0005	<0,001	<0,010	<10	<0,05
22	11,41	<0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	<0,01	<0,001	<0,005	<0,002	0,173	<0,0005	<0,001	0,050	<10	<0,05
23	11,59	<0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	<0,01	<0,001	<0,005	<0,002	0,125	<0,0005	<0,001	0,068	<10	<0,05
24	11,34	<0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	0,068	<0,001	<0,005	<0,002	0,03	<0,0005	<0,001	0,081	<10	<0,05

1.2 Prove a base di calce e fly ash con uso di argille

Tabella 7.13: risultati analitici delle prove di solidificazione realizzate mediante calce, fly ash e argille.

Prova	pH	As mg/l	Cd mg/l	Cr _{tot} mg/l	Cu mg/l	Fe mg/l	Hg mg/l	Mn mg/l	Ni mg/l	Pb mg/l	Sb mg/l	Se mg/l	Zn mg/l	SO ₄ mg/l	CN _(liberi) mg/l
1	9,42	<0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	<0,010	<0,0005	<0,005	<0,002	0,039	0,002	0,002	<0,010	83,87	<0,05
2	9,49	0,003	<0,0005	<0,005	<0,010	<0,010	<0,0005	<0,005	0,003	0,005	0,0044	<0,001	<0,010	133,86	<0,05
3	9,32	0,002	<0,0005	<0,005	<0,010	<0,010	<0,0005	<0,005	0,004	0,005	0,0034	<0,001	<0,010	152,3	<0,05
4	9,45	0,003	<0,0005	<0,005	<0,010	<0,010	<0,0005	<0,005	<0,002	0,014	0,0035	0,004	<0,010	82,08	<0,05
5	9,11	0,005	<0,0005	<0,005	<0,010	0,012	<0,0005	<0,005	0,004	0,003	0,0048	0,002	<0,010	221,9	<0,05
6	12,26	0,002	<0,0005	<0,005	<0,010	<0,010	<0,0005	<0,005	0,005	0,003	0,0011	<0,001	0,113	270,72	<0,05
7	10,25	<0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	0,016	<0,0005	0,006	<0,002	0,048	0,0006	<0,001	0,062	<10	<0,05
8	9,78	<0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	<0,010	<0,0005	<0,005	<0,002	0,029	0,0013	<0,001	<0,010	<10	<0,05
9	9,17	<0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	<0,010	<0,0005	<0,005	<0,002	0,023	<0,0005	<0,001	0,013	27,58	<0,05
10	12,75	<0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	<0,010	<0,0005	<0,005	0,014	0,027	<0,0005	<0,001	0,416	11,23	<0,05
11	9,4	<0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	<0,010	<0,0005	<0,005	<0,002	0,021	<0,0005	<0,001	<0,010	11,79	<0,05
12	12,9	<0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	<0,010	<0,0005	<0,005	0,014	0,016	<0,0005	<0,001	0,594	<10	<0,05

Allegato 2: Prove di solidificazione a base di cementi

2.1 Prove di orientamento

Tabella 7.14: risultati analitici delle prove di solidificazione realizzate mediante cemento. Prove di orientamento.

Prova	pH	As mg/l	Cd mg/l	Cr _{tot} mg/l	Cu mg/l	Fe mg/l	Hg mg/l	Mn mg/l	Ni mg/l	Pb mg/l	Sb mg/l	Se mg/l	Zn mg/l	SO ₄ mg/l	CN _(liberi) mg/l
1	10,05	<0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	0,157	<0,0005	<0,005	<0,002	0,026	<0,0005	<0,001	0,033	<10	<0,05
2	9,08	<0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	0,132	<0,0005	<0,005	<0,002	0,008	<0,0005	<0,001	0,014	24,99	<0,05
3	10,06	<0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	0,097	<0,0005	<0,005	<0,002	0,007	<0,0005	<0,001	0,013	17,59	<0,05
4	9,35	<0,001	<0,0005	<0,005	<0,01	0,085	<0,0005	<0,005	<0,002	0,021	<0,0005	<0,001	<0,010	<10	<0,05
5	9,42	<0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	0,102	<0,0005	<0,005	<0,002	0,007	0,011	<0,001	<0,010	35,7	<0,05
6	9,59	<0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	0,077	<0,0005	<0,005	<0,002	0,007	0,0016	<0,001	<0,010	13,95	<0,05
7	10,59	<0,001	<0,0005	0,013	<0,010	0,372	<0,0005	<0,005	<0,002	0,021	0,0027	<0,001	0,013	63,64	<0,005
8	10,43	<0,001	<0,0005	0,006	<0,010	0,071	<0,0005	<0,005	<0,002	0,005	0,0017	<0,001	0,014	11,23	<0,005
9	10,57	<0,001	<0,0005	0,008	<0,010	0,292	<0,0005	<0,005	<0,002	0,005	<0,0005	<0,001	<0,010	83,46	<0,005
10	10,77	<0,001	<0,0005	0,013	<0,010	0,324	<0,0005	<0,005	<0,002	0,014	<0,0005	<0,001	<0,010	61,92	<0,005
11	10,82	<0,001	<0,0005	0,006	<0,010	0,048	<0,0005	<0,005	<0,002	0,001	0,0008	<0,001	<0,010	12,6	<0,005
12	10,76	<0,001	<0,0005	<0,005	<0,010	0,111	<0,0005	<0,005	<0,002	<0,001	<0,0005	<0,001	0,012	27,3	<0,005

2.2 Prove sistematiche

Tabella 7.15: risultati analitici delle prove di solidificazione realizzate mediante cemento. Valori medi e deviazione standard (n=3).

Prova	CE		Eh		pH		As		Cd		Co		Cr		Cu		Fe		Pb		Sb		Se		Zn		
	μS/cm	-	mV	-	-	-	mg/l	-	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	
1	896	± 4,6	173,8	± 10,1	9,57	± 0,06	0,002	± 0,001	<0,0005	<0,001	0,01	± 0,002	0,009	± 0,004	0,002	± 0,001	0,004	± 0,002	<0,0005	<0,001	<0,010	<0,0005	<0,001	<0,010	<0,0005	<0,001	<0,010
2	887	± 5,1	186,2	± 6,3	9,06	± 0,05	0,006	± 0,001	<0,0005	<0,001	0,013	± 0,003	0,011	± 0,003	0,003	± 0,001	0,005	± 0,002	<0,0005	<0,001	<0,010	<0,0005	<0,001	<0,010	<0,0005	<0,001	<0,010
3	871	± 4,0	188,7	± 10,4	8,80	± 0,02	0,008	± 0,003	<0,0005	<0,001	0,014	± 0,005	0,015	± 0,003	0,005	± 0,002	0,011	± 0,003	<0,0005	<0,001	<0,010	<0,0005	<0,001	<0,010	<0,0005	<0,001	<0,010
4	837	± 4,9	152,3	± 9,9	9,41	± 0,01	0,002	± 0,001	<0,0005	<0,001	0,009	± 0,003	0,008	± 0,003	0,001	± 0,001	0,004	± 0,001	<0,0005	<0,001	<0,010	<0,0005	<0,001	<0,010	<0,0005	<0,001	<0,010
5	830	± 4,0	165,0	± 6,8	9,01	± 0,02	0,003	± 0,001	<0,0005	<0,001	0,014	± 0,006	0,009	± 0,004	0,001	± 0,001	0,005	± 0,001	<0,0005	<0,001	<0,010	<0,0005	<0,001	<0,010	<0,0005	<0,001	<0,010
6	768	± 3,8	166,4	± 10,5	8,82	± 0,06	0,005	± 0,002	<0,0005	<0,001	0,015	± 0,007	0,016	± 0,006	0,003	± 0,002	0,010	± 0,002	<0,0005	<0,001	<0,010	<0,0005	<0,001	<0,010	<0,0005	<0,001	<0,010
7	891	± 5,1	219,2	± 11,7	9,36	± 0,09	0,003	± 0,001	<0,0005	<0,001	0,006	± 0,002	0,009	± 0,002	0,001	± 0,001	0,004	± 0,001	<0,0005	<0,001	<0,010	<0,0005	<0,001	<0,010	<0,0005	<0,001	<0,010
8	884	± 5,3	225,6	± 7,3	9,26	± 0,03	0,006	± 0,002	<0,0005	<0,001	0,006	± 0,001	0,011	± 0,002	0,004	± 0,002	0,004	± 0,002	<0,0005	<0,001	<0,010	<0,0005	<0,001	<0,010	<0,0005	<0,001	<0,010
9	864	± 6,0	227,3	± 6,0	9,11	± 0,10	0,007	± 0,003	<0,0005	<0,001	0,011	± 0,004	0,013	± 0,005	0,006	± 0,003	0,008	± 0,003	<0,0005	<0,001	<0,010	<0,0005	<0,001	<0,010	<0,0005	<0,001	<0,010
10	863	± 6,1	168,9	± 6,8	9,03	± 0,04	0,001	± 0,001	<0,0005	<0,001	0,01	± 0,004	0,01	± 0,004	0,001	± 0,001	0,003	± 0,001	<0,0005	<0,001	<0,010	<0,0005	<0,001	<0,010	<0,0005	<0,001	<0,010
11	862	± 4,5	175,2	± 10,0	8,91	± 0,06	0,003	± 0,002	<0,0005	<0,001	0,01	± 0,002	0,011	± 0,003	0,001	± 0,001	0,004	± 0,001	<0,0005	<0,001	<0,010	<0,0005	<0,001	<0,010	<0,0005	<0,001	<0,010
12	852	± 5,0	176,3	± 12,2	8,78	± 0,05	0,005	± 0,002	<0,0005	<0,001	0,015	± 0,005	0,014	± 0,003	0,004	± 0,001	0,007	± 0,003	<0,0005	<0,001	<0,010	<0,0005	<0,001	<0,010	<0,0005	<0,001	<0,010
13	947	± 4,6	178,3	± 8,5	9,37	± 0,04	0,001	± 0,001	<0,0005	<0,001	0,006	± 0,001	0,003	± 0,001	0,004	± 0,002	0,003	± 0,002	<0,0005	<0,001	<0,010	<0,0005	<0,001	<0,010	<0,0005	<0,001	<0,010
14	897	± 5,6	181,6	± 7,4	8,61	± 0,01	0,005	± 0,002	<0,0005	<0,001	0,008	± 0,003	0,007	± 0,003	0,004	± 0,002	0,004	± 0,002	<0,0005	<0,001	<0,010	<0,0005	<0,001	<0,010	<0,0005	<0,001	<0,010
15	888	± 3,8	186,3	± 9,5	8,34	± 0,03	0,007	± 0,003	<0,0005	<0,001	0,01	± 0,002	0,009	± 0,003	0,006	± 0,003	0,011	± 0,003	<0,0005	<0,001	<0,010	<0,0005	<0,001	<0,010	<0,0005	<0,001	<0,010
16	978	± 4,7	131,2	± 10,8	8,82	± 0,08	0,001	± 0,000	<0,0005	<0,001	0,002	± 0,001	0,003	± 0,002	0,004	± 0,002	0,002	± 0,001	<0,0005	<0,001	<0,010	<0,0005	<0,001	<0,010	<0,0005	<0,001	<0,010
17	924	± 5,5	143,4	± 12,0	8,43	± 0,04	0,004	± 0,002	<0,0005	<0,001	0,006	± 0,003	0,005	± 0,001	0,005	± 0,002	0,004	± 0,002	<0,0005	<0,001	<0,010	<0,0005	<0,001	<0,010	<0,0005	<0,001	<0,010
18	900	± 4,9	159,5	± 8,9	8,34	± 0,10	0,005	± 0,003	<0,0005	<0,001	0,008	± 0,004	0,008	± 0,002	0,007	± 0,003	0,010	± 0,003	<0,0005	<0,001	<0,010	<0,0005	<0,001	<0,010	<0,0005	<0,001	<0,010
19	848	± 5,1	138,7	± 6,4	8,82	± 0,06	0,001	± 0,001	<0,0005	<0,001	0,004	± 0,001	0,002	± 0,001	0,001	± 0,001	0,003	± 0,001	<0,0005	<0,001	<0,010	<0,0005	<0,001	<0,010	<0,0005	<0,001	<0,010
20	841	± 4,7	171,0	± 10,6	8,27	± 0,07	0,002	± 0,001	<0,0005	<0,001	0,01	± 0,003	0,004	± 0,003	0,002	± 0,001	0,003	± 0,001	<0,0005	<0,001	<0,010	<0,0005	<0,001	<0,010	<0,0005	<0,001	<0,010

Tabella 7.16 risultati analitici delle prove di solidificazione realizzate mediante cemento. Valori medi e deviazione standard (n=3).

Prova	CE	Eh	pH	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Pb	Sb	Se	Zn
	$\mu\text{S/cm}$	mV	-	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
21	816 ± 6,2	174,1 ± 10,9	8,06 ± 0,08	0,004 ± 0,001	<0.0005	<0.001	0,011 ± 0,002	0,006 ± 0,003	0,004 ± 0,001	0,010 ± 0,003	<0.0005	<0.001	<0.010
22	850 ± 3,6	150,4 ± 8,5	8,27 ± 0,03	0,001 ± 0,000	<0.0005	<0.001	0,002 ± 0,001	0,002 ± 0,001	0,002 ± 0,001	0,002 ± 0,001	<0.0005	<0.001	<0.010
23	848 ± 4,9	152,8 ± 11,5	8,11 ± 0,10	0,001 ± 0,001	<0.0005	<0.001	0,008 ± 0,004	0,003 ± 0,001	0,003 ± 0,001	0,002 ± 0,001	<0.0005	<0.001	<0.010
24	827 ± 3,2	157,3 ± 6,7	8,08 ± 0,06	0,002 ± 0,001	<0.0005	<0.001	0,011 ± 0,002	0,005 ± 0,002	0,004 ± 0,001	0,009 ± 0,002	<0.0005	<0.001	<0.010
25	933 ± 5,0	200,1 ± 11,8	9,23 ± 0,06	0,002 ± 0,001	<0.0005	<0.001	0,004 ± 0,002	0,007 ± 0,001	0,004 ± 0,002	0,003 ± 0,002	<0.0005	<0.001	<0.010
26	912 ± 4,7	211,6 ± 8,3	9,19 ± 0,07	0,003 ± 0,002	<0.0005	<0.001	0,004 ± 0,001	0,008 ± 0,004	0,005 ± 0,003	0,004 ± 0,003	<0.0005	<0.001	<0.010
27	903 ± 3,8	227,8 ± 12,2	8,58 ± 0,01	0,006 ± 0,002	<0.0005	<0.001	0,005 ± 0,001	0,009 ± 0,002	0,008 ± 0,002	0,007 ± 0,003	<0.0005	<0.001	<0.010
28	974 ± 4,9	181,0 ± 6,8	8,77 ± 0,07	0,001 ± 0,000	<0.0005	<0.001	0,003 ± 0,001	0,004 ± 0,002	0,004 ± 0,001	0,003 ± 0,001	<0.0005	<0.001	<0.010
29	963 ± 5,2	181,5 ± 12,8	8,66 ± 0,04	0,001 ± 0,001	<0.0005	<0.001	0,003 ± 0,002	0,007 ± 0,001	0,008 ± 0,003	0,003 ± 0,002	<0.0005	<0.001	<0.010
30	960 ± 6,1	186,6 ± 9,4	8,41 ± 0,05	0,003 ± 0,001	<0.0005	<0.001	0,004 ± 0,002	0,008 ± 0,002	0,014 ± 0,006	0,007 ± 0,002	<0.0005	<0.001	<0.010
31	881 ± 4,8	168,6 ± 10,6	8,23 ± 0,01	0,001 ± 0,001	<0.0005	<0.001	0,005 ± 0,002	0,003 ± 0,002	0,001 ± 0,001	0,002 ± 0,001	<0.0005	<0.001	0,012
32	866 ± 3,8	183,9 ± 10,5	8,08 ± 0,06	0,002 ± 0,001	<0.0005	<0.001	0,005 ± 0,001	0,005 ± 0,001	0,002 ± 0,001	0,002 ± 0,001	<0.0005	<0.001	<0.010
33	857 ± 4,3	196,9 ± 10,0	7,80 ± 0,03	0,004 ± 0,002	<0.0005	<0.001	0,008 ± 0,003	0,006 ± 0,002	0,005 ± 0,002	0,005 ± 0,003	<0.0005	<0.001	<0.010
34	879 ± 5,4	162,6 ± 6,9	8,04 ± 0,08	0,001 ± 0,000	<0.0005	<0.001	0,005 ± 0,002	0,003 ± 0,001	0,002 ± 0,001	0,001 ± 0,001	<0.0005	<0.001	<0.010
35	875 ± 5,5	165,0 ± 11,6	7,89 ± 0,04	0,001 ± 0,000	<0.0005	<0.001	0,005 ± 0,002	0,004 ± 0,001	0,003 ± 0,002	0,001 ± 0,001	<0.0005	<0.001	<0.010
36	856 ± 4,2	194,5 ± 7,7	7,70 ± 0,05	0,002 ± 0,001	<0.0005	<0.001	0,006 ± 0,003	0,005 ± 0,001	0,006 ± 0,003	0,005 ± 0,003	<0.0005	<0.001	<0.010

Conclusioni

La ricerca condotta ha consentito l'identificazione di alcuni metodi, rivelatisi efficaci, di trattamento degli sterili mineralurgici di Masua, mediante l'applicazione di tecniche di stabilizzazione-solidificazione per mezzo di leganti idraulici e additivi di diversa natura.

La prima fase sperimentale, relativa allo studio del processo di stabilizzazione, ha consentito di studiare le interazioni tra il rifiuto e i diversi componenti delle miscele esaminate, nonché di individuare le tipologie di additivi che migliorano le efficienze del processo d'inertizzazione.

Le prove di stabilizzazione hanno messo in evidenza la stretta dipendenza della mobilità dei contaminanti metallici ed il pH: l'utilizzo di leganti idraulici, quali il cemento e la calce, danno luogo ad un ambiente estremamente alcalino, che determina l'elevato rilascio in soluzione dei metalli pesanti. Tali condizioni sono verosimilmente quelle che si instaurano durante la fase di maturazione delle miscele a base di leganti idraulici, nel processo di solidificazione.

La ricerca ha prodotto interessanti risultati con l'utilizzo di additivi chimici, in particolare con l'uso combinato di fosfato monobasico di potassio e cloruro ferrico. Con l'utilizzo di questi additivi, seppure in ridotte percentuali, si ha la stabilizzazione del rifiuto, anche in condizioni critiche di pH elevato. Oltre a ridurre la cessione del piombo, principale contaminante presente nel rifiuto, tale tipologia di trattamento risolve le problematiche di rilascio di fosforo e arsenico riscontrate con l'utilizzo del sale fosfatico impiegato come unico reagente di stabilizzazione.

Le prove di solidificazione hanno permesso di individuare alcune miscele di rifiuto-leganti-additivi con caratteristiche che rispondono ai requisiti definiti dagli obiettivi della ricerca.

Lo studio sistematico condotto sull'utilizzo del cemento Portland e le argille, coadiuvato dall'interpretazione statistica dei risultati, ha messo in evidenza che il processo è strettamente governato dalla percentuale di legante utilizzata per la costituzione della miscela.

La tipologia di legante, invece, non determina sostanziali variazioni della capacità di riduzione della mobilità dei contaminanti.

Il trattamento di solidificazione mediante l'utilizzo del solo cemento, in percentuali non oltre il 5%, non consente di ottenere un materiale conforme ai limiti previsti dalle Concentrazioni Soglia di Contaminazione per le acque sotterranee (D.Lgs. 152/2006). L'impiego delle argille risulta necessario poiché, in virtù delle capacità adsorbenti proprie di questi minerali, permette di conseguire un adeguato livello di inertizzazione, dettato dalla tipologia di riutilizzo del materiale trattato.

I dati sperimentali hanno permesso di definire inoltre la composizione ottimale della miscela rifiuto – leganti - argille, data da una percentuale di leganti non inferiore al 4% e contenuti di argille pari al 2% (in particolare argilla montmorillonitica K100). Quantitativi superiori di argille hanno dato luogo ad un miglioramento della capacità di riduzione della mobilità dei contaminanti, in particolare del Pb.

Di notevole interesse si sono rivelati i risultati sperimentali delle prove di solidificazione mediante KH_2PO_4 ed $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: quantità pari all'1% di tali additivi e 5% di cemento Portland 32,5R consentono di ottenere un materiale conforme ai limiti normativi di riferimento.

Inoltre, la miscela sopra citata risulta la migliore strategia di trattamento dello sterile mineralurgico fra quelle sperimentate, dando luogo ad un'elevata stabilità sia nella fase più critica della maturazione della miscela cementizia, sia quando è stato escluso l'effetto di incapsulamento fisico dei contaminanti attraverso la disgregazione del campione monolitico.

Riferimenti bibliografici

ACAA (American Coal Ash Association), 2011. Coal Combustion Product (CCP) Production & Use Survey Report - 2010.

ACI Committee 201. “Guide to durable concrete”, ACI Manual of Concrete Practice, 201-1 ACI Publication.

AMS. Relazioni del Consiglio direttivo dell'Assemblea generale ordinaria dei soci sull'industria Mineraria in Italia nel 1960-1968, 1970, 1977, 1978, 1981, 1985, 1986, 1988, 1989, 1991.

Apack R., Tütem E., Hügül M., Hizal J., 1998. Heavy Cation Retention by Unconventional Sorbents (Red Muds and Fly Ashes). *Water Res.*, 32(2):430-440.

APAT, 2006. I siti minerari italiani (1870-2006). Censimento dei siti minerari abbandonati.

Artizzu C.A., Boi G., R.A.S., Assessorato dell'Industria, 1991. Sardegna, un'isola le sue miniere. Publisar Ed.

AWWA Research Foundation, 2008. Arsenic coagulation with iron, aluminium, titanium and zirconium salts.

Batchelor B., 2006. Overview of waste stabilization with cement, *Waste Manage.* 26: 689–698.

Belem T., Benzaazoua M., Bussière B., 2000. Mechanical behavior of cemented paste backfill. Montreal 2000 : 53rd annual conference of the Canadian geotechnical society, vol. 1.

Belem T., Benzaazoua M. 2004. An overview on the use of paste backfill technology as a ground support method in cut-and-fill mines. *Proceedings of the 5th Int. Symp. on Ground support in Mining and Underground Construction.* Villaescusa & Potvin (eds.), 28-30 September 2004, Perth, Western Australia, Australia, Tayler & Francis Group, London, pp. 637 – 650.

Benzaazoua M., Belem T. and Jolette D., 1999. Investigation de la stabilité chimique et de son impact sur la qualité des remblais miniers cimentés. *Rapport d'activité de recherche IRSST*, 152p. + 100p. annexes.

Benzaazoua, M., Ouellet, J., Servant, S., Newman, P., and Verburg, R., 1999. Cementitious backfill with high sulfur content: Physical, chemical and mineralogical characterization. *Cement and Concrete Research*, 29: 719–725.

Benzaazoua, M., and Belem, T. 2000. Optimization of sulfide-rich paste backfill mixtures for increasing longterm strength and stability. In *Proceedings of the 5th Conference on Clean Technology for Mining Industry.* Edited by M. Sanchez, S. Castro and F. Vergara, Santiago, Chile, Vol. II, pp. 947-957.

Bernier, R.L., Li, M.G., and Moerman, A. 1999. Effects of tailings and binder geochemistry on the physical strength of paste backfill. Sudbury'99, Mining and the environment II. Edited by N. Goldsack, P. Belzile, Yearwood and G. Hall, 3:1113–1122.

Berti W., Cunningham S., 1997. In-place inactivation of Pb in Pb-contaminated soils. Environmental Science and Technology 31:1359-1364.

Boisson J., Ruttens A., Mench M., Vangronsveld J., 1999. Evaluation of hydroxyapatite as a metal immobilizing soil additive for the remediation of polluted soils. Part 1. Influence of hydroxyapatite on metal exchangeability in soil, plant growth and plant metal accumulation. Environmental Pollution 104:255-233.

Bonomo L., 2005. Bonifica di siti contaminati. Caratterizzazione e tecnologie di risanamento. The McGraw-Hill Companies S.r.l., Milano 304-305.

Brunori C., Cremisini C., D'Annibale L., Massanisso P. and Pinto V., 2005. The kinetic study of trace element leachability from an abandoned mine polluted soil treated with SS-MSW compost and red mud: a comparison with the results from the sequential extraction procedure. Analytical and Bioanalytical Chemistry, Volume 381, Number 7 / April 2005.

Cao R.X., Ma L.Q., Chen M., Singh S., Harris W., 2002. Impacts of phosphates amendments on lead biogeochemistry at a contaminated site. Environmental Science and Technology 36:5296-5304.

Cao X., Dermatas D., Xu Xuanfeng, Shen G., 2008. Immobilization of lead in shooting range soils by means of cement, quicklime, and phosphate amendments. Env. Sci. Pollut. Res., 15(2):120-127.

Cao R.X., Ma L.Q., Chen M., Singh S., Harris W., 2003. Phosphates induced metal immobilization in a contaminated site. Environmental Pollution 122:19-28.

Castaldi P., Santona L., Melis P. 2005. Heavy metal immobilization by chemical amendments in a polluted soil and influence on white lupin growth. Chemosphere 60:365-371

Castaldi P., Melis P., Silveti M., Deiana P., Garau G., 2009. Influence of pea and wheat growth on Pb, Cd, and Zn mobility and soil biological status in a polluted amended soil. Geoderma 151: 241-248.

Castany G., 1967. Traité pratique des eaux souterraines. Dunod Editour. Paris, 661.

Chen Q.Y., 2004. Examination of hydrated and carbonated mixtures of cement and metals, Ph.D. Thesis, The University of Greenwich, London.

Chen Q.Y., Hills C.D., Tyrer M., Slipper I., Shen H.G. and Brough A., 2007. Characterization of products of tricalcium silicate hydration in the presence of heavy metals, J. Hazard. Mater. 147, pp. 817–825.

Chen S., Xu M., Ma Y., Yang J., 2007. Evaluation of different phosphate amendments on availability of metals in contaminated soil. Ecotoxicol Environ Saf 67:278-285.

Chen Q.Y., Hills C.D., Yuan M.H., Liu H.H. and Tyrer M., 2008. Characterization of carbonated tricalcium silicate and its sorption capacity for heavy metals: a micron-scale composite adsorbent of active silicate gel and calcite, J. Hazard. Mater. 153, pp. 775–783.

Chen Q.Y., Johnson D.C., Xhu L.Y., Yuan M.H., Hillis et al. 2007. Accelerated carbonation and leaching behavior of the slag from iron and steel making industry. *Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material* 14 (4):297-301.

Chen Q.Y., Tyrer M., Hills C.D., Yang X.M. and Carey P., 2009. Immobilization of heavy metal in cement-based solidification/stabilization: a review, *Waste Manage.* 29, pp. 390–403.

Ciccu R., Ghiani M., Serci A., Fadda S., Peretti R. and Zucca A., 2003. Heavy metal immobilization in the mining-contaminated soils using various industrial wastes, *Mineral Engineering.* 16, pp. 187–192.

Cidu R., Dadea C., Desogus P., Fanfani L., Manca P.P., Orrù G., 2012. Assessment of environmental hazards at abandoned mining sites: a case study in Sardinia, Italy. *Applied Geochemistry*; doi: 10.1016/j.apgeochem.2012.02.014).

Clark R.B., Ritchey, K.D., Baligar, V.C., 2001. Benefits and constrains for use of FGD products on agricultural land. *Fuel* 80, 821–828.

Collivignarelli C., Brioni F., Vaccari M., 2007. Applicazione del processo di inertizzazione a base di calce e cemento a rifiuti pericolosi alla luce dei nuovi criteri di ammissibilità degli stessi in discarica. *RS Rifiuti Solidi*, vol. XXI n.1.

CE, 2006. Direttiva 2006/21/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 15 marzo 2006 relativa alla gestione dei rifiuti dalle industrie estrattive e che modifica la direttiva 2004/35/CE. *Gazzetta ufficiale dell'Unione Europea* 120/15.

Conner J.R., 1990. *Chemical Fixation Solidification of Hazardous Wastes*, Van Nostrand-Reinhold, New York.

Cotter-Howells J., Caporn S., 1996. Remediation of contaminated land by formation of heavy metal phosphates. *Applied Geochemistry* 11:335-342.

Cotter-Howells J., Caporn S., 1996. Remediation of contaminated land by formation of heavy metal phosphates. *Applied Geochemistry* 11:335-342.

Crannell B., Eighmy T., Krzanowski J., Eudsden J., Shaw E., Francis C., 2000. Heavy metal stabilization in municipal solid waste combustion bottom ash using soluble phosphate. *Waste Management* 20:135-148.

Cullinane M.J. and Jones L.W., 1986. *Stabilization/Solidification of Hazardous Waste*. Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA) Hazardous Waste Engineering Laboratory (HWERL), EPA/600/D-86/028.

Dermatas D. and Meng X., 2003. Utilization of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils, *Eng. Geol.* 70, pp. 377–394.

Desogus P., Manca P.P., Orrù G., 2011. Fanghi di segagione della trachite per la produzione di laterizi. *Rifiuti Solidi*, (4, anno XXV): 234-242).

Desogus P., Manca P.P., Orrù G., 2011. Kinetics of Heavy Metals Leaching from Contaminated Soils in Metallurgical Plants. *Eurasia Waste Management Symposium* 14-16 November 2011. Atti di convegno.

- Deydier E., Guillet R., Cren S., Pereas V., Mouchet F., Gauthier L., 2007.** Evaluation of meat and bone meal combustion residue as lead immobilizing material for in situ remediation of polluted aqueous solution and soils: "chemical and ecotoxicological studies". *Journal Hazardous of Materials* 146:227-236.
- Donmez M., Akbal F., 2011.** The removal of As(V) from drinking waters by coagulation process using iron salts. *World Academy. Engineering and Technology* 78: 437-439.
- Edwards M., 1994.** Chemistry of Arsenic Removal during Coagulation and Fe-Mn Oxidation. *Jour. AWWA*, 86(9):64-77
- Eighmy T., Crannell B., Butler L., Cartledge F., Emery E., Oblas D., 1997.** Heavy metal stabilization in municipale solid waste combustion dry scrubber residue using soluble phosphate. *Environmental Science Technology* 31:3330-3338.
- Fall. M., Benzaazoua M., 2003.** Advances in predicting performance properties and cost of paste backfill. *Tailings and Mine Waste* 2003: 73-85
- Gandy C.J., Younger .P.L., 2007.** Predicting groundwater rebound in the South Yorkshire Coalfield, UK. *Mine Water Environ.* 26: 70–78.
- Garrido, F., Illera, V., Garcia-Gonzalez, M.T., 2005.** Effect of the addition of gypsum- and lime-rich industrial by-products on Cd, Cu and Pb availability and leachability in metal-spiked acid soils. *Appl. Geochem.* 20, 397-408
- Genç H., Tjell J., MvConchie D., Schuiling O., 2003.** Adsorption of Arsenate from Water Using Neutralized Red Mud. *J. Colloid Interface Sci.*, 264:327-334.
- Glasser F.P., 1997.** Fundamental aspect of cement solidification and stabilization. *Journal of Hazardous Material* 52:151-170.
- Gräfe M., Nachttegaal M., Sparks D.L., 2004.** Formation of metal-arsenate precipitates at the goethite-water interface. *Environmental Science and Technology* 38(24): 6561-6570.
- Guarascio M., Lipari D., Musso L., Pinna G., Quay V., 1979.** La Miniera di Masua. *Materie prime ed energia* n.10.
- Gulledge J.H., O'Connor J.T., 1973.** Removal of Arsenic(V) from water by adsorption on aluminium and ferric hydroxides. *Jour. AWWA*, 65(8):548-552.
- G.U.R.I. (Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana), 2003.** Attuazione della direttiva 1999/31/CE relativa alle discariche di rifiuti. *Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana* del 12-03-2003, n. 59. Supplemento ordinario n.40/L. Istituto Poligrafico di Stato, Roma.
- G.U.R.I. (Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana), 2006.** Decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152 Norme in materia ambientale. *Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana* n. 88 del 14-4-2006, suppl. ord. n. 96, Istituto Poligrafico dello Stato, Roma.
- G.U.R.I. (Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana), 2008.** Decreto Legislativo 30 maggio 2008, n. 117. Attuazione della direttiva 2006/21/CE relativa alla gestione dei rifiuti delle industrie e che modifica la direttiva 2004/35/CE. *Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana* n. 157 del 7-7-2008. Istituto Poligrafico di Stato, Roma.

G.U.R.I. (Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana), 2010 a. Decreto Ministeriale 27 settembre 2010. Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare - Definizione dei criteri di ammissibilità dei rifiuti in discarica, in sostituzione di quelli contenuti nel decreto del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio 3 agosto 2005. Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana n. 281 del 01-12-2010.

G.U.R.I. (Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana), 2010 b. Decreto Legislativo 3 ottobre 2010 n. 205. Disposizioni di attuazione della direttiva 2008/98/CE del Parlamento europeo e del Consiglio del 19 novembre 2008 relativa ai rifiuti e che abroga alcune direttive. Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana n. 288, suppl. ordinario del 10-12-2010. n. 269/L. Istituto Poligrafico di Stato, Roma

Halstead W., 1986. Use of Fly Ash in Concrete. National Cooperative Highway Research Project 127.

Hanahan C., McConchie D., Pohl J., Creelman R., Clark M. and Stocksiek C., 2004. Chemistry of Seawater Neutralization of Bauxite Residues (Red Mud). Environmental Engineering Science, 21 (2), 125 – 138.

Harrison J., Heijnis H., Caprarelli G., 2003. Historical pollution variability from abandoned mine sites, Greater Blue Mountains World Heritage Area, New South Wales, Australia. Environ. Geol. 43: 680-687.

Henn R.W., 2003. AUA Guidelines for backfilling and contact grouting of tunnels and shafts. ASCE Publications.

Hering, J.G., Chen P.Y., Wilkie J.A., Sun L., 1996. Arsenic removal by ferric chloride. Jour. AWWA, 88(4):155-167.

Hettiarachchi G., Pierzynski G., Ransom M., 2000. In situ stabilization of soil lead using phosphorous and manganese oxide. Environmental Science Technology 34:4614-4619.

Kumarathasan P., McCarthy G.J., Hasset D., Plughoeft-Hasset D.F., 1990. Oxyanion substituted ettringites: synthesis and characterization, and their potential role in immobilization of As, B, Cr, Se and V. Materials Research Society Symposia Proceedings 178:83-104.

Kumpiene J., Lagerkvist A. and Maurice C., 2007. Stabilization of Pb- and Cu-contaminated soil using coal fly ash and peat, Environmental. Pollution. 145, pp. 365–373

Kumpiene J., Lagerkvist A. and Maurice C., 2003. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments—a review, Waste Management. 28 , pp. 215–225.

Laperche V., Logan T., Traina S., Gaddam P., 1996. Chemical and mineralogical characterizations of Pb in a contaminated soil: reaction with synthetic apatite. Environmental Science and Technology 30:3321-3326.

Laperche V., Logan T., Traina S., Gaddam P., 1997. Effect of apatite amendments on plant uptake of lead from contaminated soil. Environmental Science and Technology 31:2745-2753.

Lawrence, C.D. 1992. The influence of binder type on sulfate resistance. Cement and Concrete Research, 22: 1047-1058.

Liu W.X., Coveney R.M., Chen J.L., 2003. Environmental quality assessment on a river system polluted by mining activities. Appl. Geochem. 18: 749–764.

- Lombi, E., Zhao, F.-J., Wieshammer, G., Zhang, G., McGrath, S.P., 2002b.** In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: biological effects. *Environmental Pollution* 118 (3), 445–452.
- Loredo J., Álvarez R., Ordóñez A., Bros T., 2008.** Mineralogy and geochemistry of the Texeo Cu–Co mine site (NW Spain): screening tools for environmental assessment. *Environ. Geol.* 55: 1299-1310.
- Lower S, Maurice P., Traina S.J., 1998.** Simultaneous dissolution of hydroxylapatite and precipitation of hydroxypyromorphite: direct evidence of homogeneous nucleation. *Geochim Cosmochim Acta* 62:1773-1780.
- Ma Q.Y., Logan T.J., Traina S.J, 1993.** In situ lead immobilization by apatite. *Environmental Science of Technology* 27:1803-1810.
- Ma L.Q., Rao G., 1999.** Aqueous Pb reduction in Pb-contaminated soils by phosphates rocks. *Water Air Soil Pollution* 110:1-16.
- Ma Q.Y., Logan T.J., Traina S.J, Ryan J., 1994a.** Effects of NO₃⁻, Cl⁻, F⁻, SO₄²⁻ and CO₃²⁻ on Pb²⁺ immobilization by hydroxyapatite. *Environmental Science and Technology* 28:408-418.
- Ma Q.Y., Logan T.J., Traina S.J, 1995.** Lead immobilization from aqueous solution and contaminated soils using phosphate rocks. *Environmental Science and Technology* 29:1118-1126.
- Ma Q.Y., Logan T.J., Traina S.J, Ryan J., 1994b.** Effects of aqueous Al, Cd, Cu, Fe (II), Ni and Zn on Pb immobilization by hydroxyapatite. *Environmental Science and Technology* 28:1219-1228.
- Manca P.P., Massacci G., Massidda L., Rossi G., 1984.** Stabilization of mill tailings for mining backfill with Portland cement and fly ash. *Trans. Instn Min. Metall.* 93.
- Mavropoulos E., Rocha N., Morieira J., Rossi A., Soares G., 2004.** Characterization of phase evolution during lead immobilization by synthetic hydroxyapatite. *Mater Charact* 53:71-78.
- Melamed R., Cao X., Chen M., Ma L.Q., 2003.** Field assessment of lead immobilization in a contaminated soil after phosphate application. *Science Total Environ* 305:117-127.
- Mehling Environmental Management Inc., 2006.** Paste backfill geochemistry. Environmental effects of leaching and weathering. MEND Report 10,2
- Meng X., Bang S., Korfiatis G.P., 2000.** Effects of silicate, sulfate and carbonate on arsenic removal by ferric chloride. *Wat. Res.* 34(4):1255-1261.
- Mitchell, R.J., Wong, B.C. 1982.** Behavior of cemented tailings sands. *Canadian Geotechnical Journal*, 19: 289–295.
- Miretzky P, Fernandez-Cirelli A., 2007.** Phosphates for Pb immobilization in soil: a review. *Environmental Chemistry Letters* Vol. 6, 3:121-136.
- Misra M., Yang Y. and Mehta R.K., 1996.** Application of fly ash in the agglomeration of reactive mine tailings, *J. Hazardous. Materials.* 51, pp. 181–192.
- Mulligan C.N., Yong R.N. and Gibbs B.F., 2001.** Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation, *Eng. Geol.* 60: 193–207.

Neal C., Whitehead P.G., Jeffery H., Neal M., 2005. The water quality of the River Carnon, west Cornwall, November 1992 to March 1994: the impacts of Wheal Jane discharges. *Sci. Total Environ.* 338: 23– 39.

Ni Mhairtin F., Stanley G., Gallagher V., Brogan J., 2010. Geochemistry leachate data for the historic mine sites project - inventory and risk classification. Volume 1. <http://erc.epa.ie/safer/resource?id=a7e3507e-8e18-102d-ba42-8e912b2741d0> last accessed 2010.12.02

Ortego, J.D., Jackson, S., Yu, G.S., et al., 1989. Solidification of hazardous substances – a TGA and FTIR study of Portland cement containing metal nitrates. *Journal of Environmental Science and Health A24*, 589–602.

Paradis M., Duchesne J., Lamontagne A., Isabel D., 2007. Long-Term Neutralization Potential of Red Mud Bauxite with Brine Amendment for Neutralization of Acidic Mine Tailings. *Applied Geochemistry* 22:2326-2333

Peplow D., Edmonds R., 2006. Cell pathology and development effects of mine waste contamination on invertebrates and fish in the Methow river, Okanogan County, Washington (USA). *Mine Water Environ.* 25: 190-203.

Peryea F., Kammerek R., 1997. Phosphate-enhanced movement of arsenic out lead-arsenate-contaminated topsoil and through uncontaminated topsoil. *Water Air Poll.* 93:243-253

Pillola G.L., 1994. The Cambro –Ordovician of southwestern Sardinia: trilobite biostratigraphy and paleobiogeographical affinities. *Mem. Descr. Carta Geol. D'It.*, XLVIII, 19 – 28

Qiao, X. C., Poon, C. S., and Cheeseman, C. R., 2006. Transfer mechanisms of contaminants in cement-based stabilized/solidified wastes. *J. Hazard. Mater.*, B129(1–3), 290–296.

RAS, 2003. Regione Autonoma della Sardegna. Assessorato della Difesa dell'Ambiente. Dossier sui siti di interesse nazionale del Sulcis Iglesiente Guspinese. Legge 426/1998, Decreto Ministeriale 468/2001, Decreto 12 marzo 2003.

RAS, 2007. Regione Autonoma della Sardegna; Assessorato dell'Industria: PRAE (Piano Regionale delle Attività Estrattive); Relazione Generale. Ottobre 2007.

Richardson, I.G., Groves, G.W., 1993. The incorporation of minor trace elements into calcium silicate hydrate gel in hardened cement pastes. *Cement and Concrete Research* pp. 23, 131–138.

Richardson J.M., Biernacki J.J.; Stutzman P.E., et al., 2002. Stoichiometry of slag hydration with calcium hydroxide. *Journal of the American Ceramic Society* 85(4), 947-953.

RTI International Research Triangle Park, 2007. Human and Ecological Risk Assessment of Coal Combustion Wastes. Prepared for the U.S. Environmental Protection Agency.

Ruby M.V., Davis A., Nicholson A., 1994. In situ formation of lead phosphates in soil as a method to immobilize lead. *Environmental Science and Technology* 28:646-654.

Ryan K., Zhang P., Hesterberg D., Chou J., Sayers D., 2001. formation of chloropyromorphite in lead-contaminated soil amended with hydroxyapatite. *Environmental Science and Technology* 35:3798-3803.

Salvarredy-Aranguren, M.M. Probst A., Roulet M., Isaure M-P., 2008. Contamination of surface waters by mining wastes in the Milluni Valley (Cordillera Real, Bolivia): Mineralogical and hydrological influences. *Appl. Geochem.* 23: 1299–1324.

SAMIM. 1984. Progetto nuovo bacino di contenimento sterili di flottazione. Rapporto interno SAMIM S.p.A.

Schwarzenbach R.J., Gschewand P.M., Imboden D.M., 2003. *Environmental Organic Chemistry*, second ed. Jhon Wiley & Sons, Hoboken, NJ, USA.

Scott Allan N., Thomas Michael D. A., 2007. Evaluation of Fly Ash From Co-Combustion of Coal and Petroleum Coke for Use in Concrete". *ACI Materials Journal* (American Concrete Institute) 104 (1): 62–70.

Scheckel K.G., Ryan J.A., 2002. Effects of aging and pH on Dissolution Kinetics and Stability of Chloropyromorphite. *Environmental Science and Technology* 36:2198-2204.

Shi C., Spence R., 2004. Designing of cement-based formula for solidification/stabilization of hazardous, radioactive and mixed wastes. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 34:391-417.

Siviero E., Cantoni R., Forin M., 1995. Durabilità delle opere in calcestruzzo. Degradamento del calcestruzzo, corrosione delle armature, prevenzione, misura della durabilità, sperimentazione e controlli. Edilizia/Studi, Franco Angeli editore.

Spence e Caijun, 2005. Stabilization/solidification of hazardous, radioactive and mixed wastes. CRC Press

Stumm W., 1992. *Chemistry of the solid-water interface*. New York: Wiley-Interscience.

Ubbriaco P., 1996. Hydration behaviour of lime-pozzolan cement containing MGW incinerator fly ash. *Journal of Thermal Analysis*, 47:7-16.

UNI EN 459-3:2002. Calci da costruzione - Valutazione della conformità

UNI, 2004. UNI EN 12457-2. Caratterizzazione dei rifiuti - Lisciviazione - Prova di conformità per la lisciviazione di rifiuti granulari e di fanghi - Parte 2: Prova a singolo stadio, con un rapporto liquido/solido di 10 l/kg, per materiali con particelle di dimensioni minori di 4 mm (con o senza riduzione delle dimensioni).

UNI, 2005. UNI 10802. Rifiuti - Rifiuti liquidi, granulari, pastosi e fanghi - Campionamento manuale e preparazione ed analisi degli eluati. 77-81.

US BLM (Bureau Land Management) 2010. Abandoned Mines Lands. Department of the Interior, USA <http://www.blm.gov/wo/st/en/prog/more.html> last accessed 2010-12-10.

US EPA, 1980. Control and Treatment Technology for the Metal Finishing Industry, Sulfide Precipitation. Summary Report. EPA -625/8-80/003. US Environmental Protection Agency Washington, DC.

Van Herck P., Vandecasteele C., 2001. Evaluation of the use of sequential extraction procedure for the characterization and treatment of metal containing solid waste. *Waste Management* 21:685-694.

- Wickramasinghe S.R. , Han B., Zimbron J., Shen Z., Karim M.N. ,2004.** Arsenic removal by coagulation and filtration: comparison of groundwaters from the United States and Bangladesh,” *Desalination* vol. 169: 231-244.
- Xu, Z., Viehland, D., 1996.** Observation of amesostructure in calciumsilicate hydrate gels of Portland cement. *Physics Review Letters* 77 (5), 952–955.
- Xu Y., Schwartz F., 1994.** Lead immobilization by hydroxyapatite in aqueous solution. *J Contam Hydrol* 15:187-206.
- Yang J., D.E. Mosby, S.W. Casteel, r.W. Blanchar, 2002.** In vitro lead bioaccessibility and phosphate leaching as effected by surface application of phosphoric acid in lead-contaminated soil. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 43(4):399-405.
- Yilmaz E., Kesimal A., ErÇikdi B., 2003.** Strength properties in varying cement dosages for paste backfill. *Tailings and Mine Waste* 2003: 109- 114.
- Yousuf M. and Mollah A., 1995.** The interfacial chemistry of solidification/stabilization of metals in cement and pozzolanic material systems, *Waste Management.* 15, pp. 137–148.
- Zhang P., Ryan J., 1999a.** Formation of chloropyromorphite from galena (PbS) in the presence of hydroxyapatite. *Environmental Science and Technology* 33:618-624.
- Zhang P., Ryan J., 1999b.** Transformation of Pb(II) from cerussite to chloropyromorphite in the presence of hydroxyapatite under varying conditions of pH. *Environmental Science and Technology* 33:625-630.
- Zhang M., Reardon E.J., 2003.** Removal of B, Cr, Mo and Se from wastewater by incorporation into hydrocalumite and ettringite. *Environmental Science and Technology* 37(13): 2947-4561.
- Zhang P., Ryan J., Yang J., 1998.** In vitro soil Pb solubility in the presence of hydroxyapatite. *Environmental Science and Technology* 32:2763-2768.
- Zijlstra J.J.P., and Schuiling, R.D., 2002.** Sulfuric Acid for Limestone Injection to Increase Land Elevations. *Proceedings Eighth-Biennial International Symposium: Sulphur Markets Today and Tomorrow*, Amsterdam. Sulphur Institute, Washington DC, USA, 17 pages.
- Zijlstra J.J.P., Bello V., Ruggeri R., Teodosi A., 2005.** The BAUXSOL™ Technology: An innovative solution for environmental remediation problems. In: R. Cossu and R. Stegmann (eds), *Proceedings Sardinia 2005 Tenth International Waste Management and Landfill Symposium*, 1019 – 1020.







Ringraziamenti

Desidero esprimere un sentito ringraziamento a tutti coloro che hanno contribuito allo svolgimento del lavoro.

Al Prof. Pier Paolo Manca, per la Sua cortese disponibilità ed attenzione che mi hanno permesso di sviluppare i diversi aspetti emersi nel corso del presente studio.

Al Prof. Marcello Ghiani, per i preziosi consigli e l'aiuto fornito durante l'attività sperimentale.

Al Dott. Ing. Giampaolo Orrù, per la Sua disponibilità, per gli indispensabili insegnamenti nell'ambito della sperimentazione e per il proficuo sostegno offertomi in ogni fase del lavoro.

Al Sig. Alessandro Rivoldini, per l'assistenza nelle analisi chimiche.

Desidero inoltre ringraziare l'Istituto di Geologia Ambientale e Geoingegneria del C.N.R., sezione di Cagliari, nelle persone dei Ricercatori Dott. Ing. Antonello Zucca e Dott. Ing. Roberto Peretti, per la continua assistenza e per l'attrezzatura messa a disposizione ed utilizzata durante lo svolgimento del lavoro.