

Università degli Studi della Tuscia di Viterbo

Dipartimento di
ECOLOGIA E SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

Dottorato di Ricerca in
ECOLOGIA E GESTIONE
DELLE RISORSE BIOLOGICHE
Ciclo XXII

Area scientifico-disciplinare: Ecologia BIO/07

***Influenza dell'idrostratigrafia e dell'assetto strutturale
sulla presenza di arsenico nelle acque sotterranee dei
distretti vulcanici Cimino e Vicano.***

Coordinatore dottorato: Prof. Roberta Cimmaruta

Tutor: Prof. Vincenzo Piscopo (Università della Tuscia)
Dott. Massimo Angelone (ENEA C.R. Casaccia)

Dottorando: Fabio Spaziani

INDICE

ABSTRACT	5
RIASSUNTO	7
INTRODUZIONE	9
L'ARSENICO NELLE ACQUE SOTTERRANEE.....	14
L'ARSENICO NELLA LEGISLAZIONE EUROPEA ED INTERNAZIONALE.....	21
L'ARSENICO NELLE ACQUE POTABILI: METABOLISMO ED IMPATTO SULLA SALUTE UMANA.....	23
MONITORAGGIO DELL'ARSENICO NELLE ACQUE E TECNICHE DI RIMOZIONE.....	27
Metodi per la determinazione dell'arsenico	27
Tecniche di rimozione dell'arsenico dalle acque destinate al consumo umano.....	32
INQUADRAMENTO GEO-IDROGEOLOGICO DEL COMPLESSO VULCANICO CIMINO-VICANO	37
Inquadramento geologico	37
Inquadramento idrogeologico.....	40
ASPETTI METODOLOGICI DELLA RICERCA: STRATEGIA DI CAMPIONAMENTO E PROTOCOLLO DI ANALISI CHIMICA	44
Campionamento ed attività di caratterizzazione chimica in campo.....	44
Caratterizzazione chimica in laboratorio	49
Analisi di anioni in cromatografia ionica	50
Analisi di arsenico, ed altri elementi in traccia, in ICP-MS	51
Analisi di cationi, ferro e silicio, in ICP-OES	54
Qualità dei dati analitici.....	55
ESPOSIZIONE DEI DATI ED ELABORAZIONI.....	58
Caratterizzazione chimica generale e classificazione idrochimica	58
Distribuzione dell'arsenico nell'area Cimino-Vicana	60
Stima degli indici di saturazione	62
Modellizzazione statistica in analisi multivariata.....	63
DISCUSSIONE.....	79
Il contributo dell'idrostratigrafia nell'interpretazione della presenza naturale di arsenico nelle acque.....	80
Il contributo della mineralogia nella presenza di arsenico e nella definizione della concentrazione di background delle acque	82
Confronto della presenza di arsenico nell'area Cimino-Vicana con altri acquiferi vulcanici dell'Italia centro-meridionale.....	83
CONCLUSIONI.....	90
BIBLIOGRAFIA.....	92

INDICE DELLE FIGURE

Figura 1.1: Ripartizione delle specie chimiche inorganiche dell'arsenico nelle acque, in condizioni standard (25°C e pressione di 1 atm), in funzione di Eh e pH (Smedley & Kinniburgh, 2002).	17
Figura 1.2: Mappa di distribuzione dei principali siti interessati alla contaminazione da arsenico, con indicazione della tipologia di contaminazione (Smedley & Kinniburgh, 2002).	20
Figura 4.1: esempio di kit colorimetrico per la determinazione di As in campo.	29
Figura 4.2: esempio di sistema portatile per la determinazione di As in campo	30
Figura 4.3: esempio di sistema di monitoraggio in linea per la determinazione di As in tempo reale.	32
Figura 5.1: Inquadramento geografico (a) e geologia superficiale dell'area Cimino-Vicana (b).	39
Figura 5.2: Due sezioni stratigrafiche dell'area Cimino-Vicana.	41
Figura 6.1: Mappa di campionamento riportata su carta della geologia superficiale.	46
Figura 6.2 : Schema di un sistema ICP-MS	52
Figura 7.1: Diagramma di Piper per le acque campionate.	75
Figura 7.2: Diagrammi box-plot riguardanti la statistica descrittiva dell'arsenico.	76
Figura 7.3: Distribuzione dei campioni di acque sul diagramma Eh-Ph	77
Figura 7.4: Rappresentazione scatterplot, su diagramma 3D, dell'analisi dei componenti principali.	78
Figura 8.1: Mappa d distribuzione spaziale dei punti di campionamento	86
Figura 8.2: Modello concettuale di circolazione sotterranea nell'area Cimino-Vicana.	87
Figura 8.3: Grafici box-plot relativi alla relazione tra contenuto in arsenico e natura dell'acquifero.	88
Figura 8.4: Ubicazione dei principali acquiferi vulcanici dell'Italia centro-meridionale.	89

INDICE DELLE TABELLE

Tabella 1.1: Raccolta di dati sulle concentrazioni di arsenico in paesi caratterizzati da acque sotterranee contaminate.	15
Tabella 4.1 : Confronto tra efficienza e perdita idrica nelle principali tecnologie di trattamento	35
Tabella 6.1: Caratteristiche idrogeologiche dei 43 pozzi campionati.....	47
Tabella 6.2: Caratteristiche idrogeologiche delle 22 sorgenti campionate.	47
Tabella 6.3: Parametri strumentali essenziali delle analisi in cromatografia ionica.	51
Tabella 6.4: Parametri strumentali essenziali delle analisi in ICP-MS.....	54
Tabella 6.5: Limiti di rilevabilità per le analisi con ICP-MS.	56
Tabella 6.6: Risultati delle analisi su materiali certificati.....	57
Tabella 7.1: Caratterizzazione chimico-fisica dei campioni.....	66
Tabella 7.2: Arsenico ed altri elementi in traccia nei campioni (parte 1).	67
Tabella 7.2: Arsenico ed altri elementi in traccia nei campioni (parte 2).	68
Tabella 7.3: Cationi, anioni e silicio nei campioni (parte 1).....	69
Tabella 7.3: Cationi, anioni e silicio nei campioni (parte 2).....	70
Tabella 7.4: Statistica descrittiva dei campioni di acque fredde.....	71
Tabella 7.5: Statistica descrittiva dei campioni di acque termali.....	72
Tabella 7.6: Tabella di correlazione sul'intero set di campioni (calcolata con il metodo di Pearson).....	73
Tabella 7.7: Indici di saturazione, per alcune fasi minerali, in alcun campioni.....	74
Tabella 8.1: Confronto tra i dati geochimici sulla distribuzione dell'arsenico nelle acque sotterranee.....	85

ABSTRACT

The occurrence of natural arsenic in the groundwater of the Cimino-Vico volcanoes (Central Italy) is known from many years, and has become recently a primary topic following the new maximum concentration limit of 10 µg/L (98/83 CE Directive).

Arsenic has many potential health effects, and serious chronic long-term effects were observed in populations exposed to arsenic via the drinking waters.

An integrated approach, based on hydrostratigraphy, hydrogeology and analytical chemistry, was used in order to characterise and to explain the setting of the studied area and the reasons behind the natural arsenic occurrence.

The study was primarily focused on cold, drinking waters, that represent the main drinking water supply in the area. However, some thermal waters were also taken into account, since the hydrothermal processes, present in the Cimino-Vico, were important to understand the arsenic hydrogeochemistry.

A total of 65 waters, 43 wells (42 cold waters and 1 geothermal water) and 22 springs (18 cold waters and 4 geothermal waters), were sampled. On field and laboratory chemical analyses were performed, revealing a wide range of arsenic concentration (1.6-195 µg/L for cold waters, and 176-371 µg/L for thermal waters). About the cold waters, the water used as drinking resource by the population resident in the studied area, about 62% of the result was over the current maximum limit of 10 µg/L.

By overlapping the chemical analyses with the hydrogeology background, it was understood that the arsenic occurrence is mainly related with the deep-rising fluids that characterize the hydrothermal system. In fact, the relatively high arsenic concentrations (20-100 µg/L) found in cold drinking waters are the result of mixing between deep

groundwater and the recharging infiltration waters from the top of the volcanic aquifer.

The waters sampled where the volcanic aquifer recharge is affected only by top infiltration, concentrations less than 10 µg/L were found.

The obtained results represent a solid and key resource useful in the groundwater monitoring and in the evaluation of the aquifer vulnerability. Moreover, the results will be useful to the administrators of the drinking water resources of the area, in order to better manage the existing supplying points and in order to better select the future ones.

Other than arsenic, also the occurrences of many other minor elements were studied. Among the other trace elements analysed, the uranium distribution called attention. The cold waters showed a richer amount in uranium (0.04-49 µg/L) than the thermal ones (0.06-0.09 µg/L). The highest values of uranium concentrations (>10µg/L) concern the southwestern zone of volcanic aquifer, constituted mainly by the Vico products, that it is exactly located in the area where uranium mineralizations in the alkaline volcanic deposits were documented.

Even if there is not a maximum concentration value for uranium in drinking waters, it is important to monitor the presence of this trace element. In fact, the drinking water represents usually the major intake source of uranium, since the intake from air and food is extremely low. However, until now, the exposure to soluble uranium from drinking waters has not been shown to increase the risk of developing serious health effects.

RIASSUNTO

La presenza naturale di arsenico nelle acque sotterranee del distretto vulcanico Cimino-Vicano, nota da molti anni, è diventata un argomento di grande rilevanza ambientale in seguito alle nuove disposizioni legislative in materia di acque destinate al consumo umano (Direttiva comunitaria 98/83 CE). La massima concentrazione di arsenico ammessa per le acque potabili, infatti, è stata modificata da 50 µg/L a 10 µg/L, principalmente a causa delle conseguenze sulla salute umana riscontrate sulle popolazioni esposte ad acque potabili ricche in arsenico.

Poiché numerosi punti d'acqua, pozzi e sorgenti, nell'area Cimino-Vicana superano questo nuovo limite di legge, l'arsenico è diventato la più urgente problematica degli organi governativi locali.

Uno studio integrato, basato su idrostratigrafia, idrogeologia e chimica analitica, è stato applicato al fine di comprendere i processi geo-ambientali alla base di questo fenomeno.

L'indagine scientifica è stata prevalentemente focalizzata sulle acque che confluiscono negli acquedotti dei vari comuni dell'area in esame. Tuttavia, anche alcune acque termali sono state prese in considerazione, poiché è noto che i processi idrotermali possono essere legati alla mobilitazione geochimica dell'arsenico.

Un totale di 65 campioni, suddivisi in acque fredde e termali, di cui 43 prelevati da pozzi e 22 prelevati da sorgenti, sono stati raccolti e sottoposti ad analisi chimico e chimico-fisiche (svolte sia in campo sia in laboratorio). Un range di arsenico pari a 1,6-195 µg/L è stato riscontrato nelle acque fredde, evidenziando che circa il 62% di esse ha un valore di concentrazione superiore al limite di legge di 10 µg/L.

Per le acque termali, invece, è stato ricavato un range di concentrazione di arsenico pari a 176-371 µg/L.

Integrando i risultati delle analisi chimiche con le informazioni sull'assetto idrogeologico e idrostrutturale, è stato concluso che

l'arricchimento in arsenico delle acque sotterranee è principalmente legato alla risalita di fluidi idrotermali profondi e alla loro miscelazione con le acque d'infiltrazione superficiale.

I risultati ottenuti rappresentano una risorsa fondamentale per la corretta gestione delle acque sotterranee e per la valutazione della vulnerabilità degli acquiferi dell'area Cimino-Vicana.

INTRODUZIONE

La qualità delle risorse idriche destinate al consumo umano è una delle problematiche più importanti dei nostri tempi, in quanto in essa convergono le esigenze di tutela della salute pubblica, di sviluppo sostenibile, di tutela ambientale, di pianificazione territoriale, di amministrazione locale.

Le acque sotterranee, in particolare, costituiscono la principale fonte di acqua potabile. Di conseguenza, il controllo della vulnerabilità degli acquiferi e la loro salvaguardia dovrebbero essere delle priorità indiscutibili di ogni amministrazione comunale.

Sebbene il consumatore finale, in altre parole il comune cittadino che beve acqua dal rubinetto di casa, sia abituato a concepire la qualità dell'acqua solo in base ai parametri riportati sulle etichette delle acque commerciali e ai parametri reclamizzati dalle pubblicità (ad esempio "il basso contenuto di sodio" tanto esaltato da alcuni produttori di acque minerali), in realtà la vera qualità di un'acqua è data da tanti altri parametri chimici sconosciuti ai non addetti ai lavori. E' il caso, in particolare, dell'arsenico, elemento chimico generalmente presente nelle acque nell'ordine dei $\mu\text{g/L}$ ma estremamente rilevante dal punto di vista della salute umana.

L'assunzione di arsenico tramite il consumo di acqua, infatti, può determinare numerosi effetti dannosi sull'uomo, da malattie della pelle a vari tipi di cancro (Rossman et al. 2004; Tchounwou et al. 2004; Yoshida 2004).

Negli ultimi anni la contaminazione da arsenico delle acque sotterranee ha causato numerose vittime in Bangladesh (Anawar et al. 2002; Hadi & Parveen 2004; Paul 2004; Rahman et al. 2005; Ahamed et al. 2006), dove la concentrazione dell'elemento in questione è estremamente elevata. Seppur in tono decisamente minore, in termini di gravità e allarmismo, la problematica dell'arsenico nelle acque sotterranee ha cominciato ad interessare anche l'occidente, in quanto sia negli Stati Uniti d'America

sia in Europa sono numerose le aree caratterizzate da acque con concertazione di arsenico superiore al valore massimo raccomandato congiuntamente dall'organizzazione mondiale della sanità (OMS), dall'Environmental Protection Agency degli USA (EPA), dall'Unione Europea (UE), per le acque destinate al consumo umano. Queste tre istituzioni, infatti, hanno stabilito in 10 µg/L il valore di parametro per l'arsenico, tenendo conto innanzitutto delle più recenti evidenze tossicologiche, e, al tempo stesso, della tecnologia attualmente a disposizione per la rimozione dell'arsenico dalle acque, della sensibilità analitica utilizzabile di routine nei laboratori chimici per la determinazione dell'arsenico, dei rapporti costi/benefici.

Per quanto riguarda l'Italia, la regolamentazione in materia di arsenico nelle acque è ovviamente riconducibile alle disposizioni dell'UE. In particolare, con la direttiva 98/83, recepita in Italia con il decreto legislativo 31/2001, il precedente valore di parametro per l'arsenico, pari a 50 µg/L, è stato modificato nel già citato valore di 10 µg/L. E' stato quest'abbassamento del valore di parametro a far emergere l'importanza della problematica dell'arsenico nelle acque, poiché molti comuni precedentemente in regola con il vecchio valore di parametro sono risultati non conformi alla nuova concentrazione massima ammessa. L'area di Viterbo, dove le acque sotterranee occupano un ruolo fondamentale nell'approvvigionamento idropotabile e nell'economia locale (turismo termale, agricoltura), e dove la presenza di arsenico nelle acque è nota e documentata da diversi anni (Cremisini et al. 1979), si è trovata proprio in questa situazione.

Ciò che rende estremamente complessa la problematica dell'arsenico nelle acque sotterranee è il fatto che, nella maggior parte dei casi, la presenza dell'elemento in esame è dovuta a cause naturali (origine idrotermale o solubilizzazione dalle rocce costituenti gli acquiferi) e quindi non riconducibile a fenomeni di contaminazione causata dall'uomo. Ne consegue perciò che è molto difficile monitorare e

risolvere la presenza eccessiva dell'arsenico nelle acque, poiché è ovvio che è assai più articolato intervenire a livello di un fenomeno di contaminazione naturale (dove la causa di contaminazione è l'idrostratigrafia) piuttosto che a livello di una contaminazione antropica (dove la causa è generalmente puntiforme e comunque più facilmente individuabile).

Partendo da questi presupposti, la presente tesi di dottorato è stata focalizzata sullo studio della presenza di arsenico nelle acque sotterranee, con particolare riferimento a quelle destinate al consumo umano, nella zona Cimino-Vicana del Viterbese. Questa zona, oltre ad essere la più ampia e densamente popolata della provincia di Viterbo (la rete di distribuzione idrica serve circa 150000 cittadini), è inoltre quella in cui si concentra un intenso sfruttamento delle acque sotterranee per attività economiche, a causa della presenza di famosi stabilimenti termali e importanti coltivazioni (nocciole, mele e olive).

I risultati di questo progetto di dottorato hanno permesso di inquadrare in modo completo la distribuzione dell'arsenico nel Viterbese, poiché nella fase di campionamento e analisi delle acque sono stati inclusi i pozzi e le sorgenti di approvvigionamento di tutti i principali comuni dell'area Cimino-Vicana.

I dati raccolti, però, non sono stati utilizzati al fine di un semplice monitoraggio. Infatti, adottando un approccio multidisciplinare, basato sulla sovrapposizione dei risultati delle analisi chimiche con la geologia, l'idrogeologia e la geostatistica, è stato possibile comprendere il principale fenomeno alla base dell'arricchimento in arsenico delle acque e di individuare le zone maggiormente vulnerabili.

I risultati ottenuti, se opportunamente sfruttati, possono costituire un valido aiuto alle amministrazioni locali nella gestione della risorsa

idrica, in particolare per decidere dove realizzare eventuali nuovi pozzi futuri.

Il progetto di ricerca è stato svolto in collaborazione tra l'Università della Tuscia di Viterbo, che ha fornito la sua pluriennale esperienza sullo studio geo-ambientale del territorio viterbese, e il centro ricerche ENEA-Casaccia, che ha fornito il supporto scientifico e la strumentazione di laboratorio utilizzata nelle analisi chimiche.

PARTE I

**L'ARSENICO NELLE ACQUE
DESTINATE AL CONSUMO UMANO.**

CAPITOLO 1

L'ARSENICO NELLE ACQUE SOTTERRANEE

Numerosi studi scientifici sono stati incentrati, negli ultimi anni, sulla contaminazione da arsenico nelle acque sotterranee.

Gran parte di queste indagini è stata eseguita nel bacino del Bengala, dove sono stati registrati massicci episodi di avvelenamento da arsenico causati dall'ingestione di acqua contaminata (Anawar et al. 2002; Hadi & Parveen 2004; Paul 2004; Rahman et al. 2005; Ahamed et al. 2006). Il sud-est asiatico non è la sola area interessata al problema arsenico, poiché rilevanti casi d'intossicazione sono stati documentati anche in America latina (Mandal & Suzuki 2002).

Sarebbe sbagliato, tuttavia, pensare che la contaminazione da arsenico sia un fenomeno che interessa soltanto regioni povere o tecnologicamente arretrate, come quelle appena citate. Infatti, sebbene in tali aree la gravità del problema sia molto seria, a causa del particolare background geologico che determina nelle acque un arricchimento naturale in arsenico estremamente alto, ed all'impossibilità per i governi locali di sostenere i costi per l'installazione di sistemi di trattamento delle acque, la problematica arsenico è presente, seppur in tono meno drammatico, anche in Europa e Stati Uniti d'America (Heinrichs & Udluft 1999; Nordstorm 2002; Cavar et al. 2005; Gómez et al. 2006; Kelepertsis et al. 2006; Meliker et al. 2006). Una breve rassegna di dati sulle concentrazioni di arsenico nelle acque sotterranee, in nazioni soggette alla problematica in esame, è riportata in tabella 1.1.

Località	Arsenico (µg/L)	Riferimento bibliografico
Messico	8-624	Del Razo et al. (1990)
Finlandia	17-980	Kurtio et al. (1998)
Baviera (Germania)	10-150	Heinrichs & Udluft (1999)
Fukuoka (Giappone)	1-293	Kondo et al. (1999)
Wisconsin (USA)	Fino a 12000	Schreiber et al. (2000)
Hanoi (Vietnam)	1-3050	Berg et al. (2001)
La Pampa (Argentina)	<4-5300	Smedley et al. (2002)
Bangladesh	2,3-846	Bhattacharya et al. (2002)
Aree vulcaniche Sud-Italia	0,1-6940	Aiuppa et al. (2003)
Ischia (Italia)	1-1479	Daniele (2004)
India	Fino a 3192	Ahamed et al. (2006)
Taiwan	20-1200	Lin et al. (2006)
Spagna	0,42-613	Gómez et al. (2006)
Grecia	10-70	Kouras et al. (2007)
Croazia	10-610	Habuda-Staniæ et al. (2007)
Mongolia (Cina)	Fino a 1200	Ning et al. (2007)
Brasile	Fino a 224	Costa Gonçalves (2007)

Tabella 1.1: Raccolta di dati sulle concentrazioni di arsenico in paesi caratterizzati da acque sotterranee contaminate.

Questo interesse su scala mondiale dedicato alla problematica arsenico è legato agli effetti tossicologici acuti, specialmente su lungo termine, purtroppo riscontrati nelle popolazioni consumatrici di acque a elevato tenore di arsenico. Le principali patologie causate dall'ingestione prolungata di arsenico includono sia effetti cronici non cancerogeni (quali anemie, alterazioni della pigmentazione della pelle, vasculopatie, malattie cardiovascolari e polmonari), sia effetti cronici cancerogeni a livello di pelle, polmoni, vescica (Kurtio et al. 1999; Karim 2000; Rossman et al. 2004; Tchounwou et al. 2004; Yoshida 2004).

Il potenziale effetto tossico dell'arsenico sulla salute umana dipende ovviamente dalla speciazione chimica, cioè dalla tipologia di composto chimico (inorganico o organico) e dallo stato di ossidazione, con cui esso si presenta nell'acqua (Mandal & Suzuki 2002; Bhattacharyya et al. 2003). Numerosi parametri possono influenzare la speciazione dell'arsenico nell'ambiente acquatico, principalmente pH, Eh e attività microbica (Wang & Mulligan 2006).

Sebbene nell'ambiente acquatico, il comparto ambientale oggetto di questo lavoro, l'arsenico possa esistere in quattro stati di ossidazione (-3; 0; +3; +5), e in forma inorganica o organica, le specie predominanti nelle acque sotterranee sono l'arsenico trivalente [As(III)] e pentavalente [As(V)] in forma inorganica; le forme organiche, infatti, come il dimetilarsinato (DMA) e il monometilarsinato (MMA) sono presenti in scarsissima quantità nelle acque sotterranee e, poiché la loro formazione richiede attività biologica, possono essere essenzialmente riscontrate in corrispondenza di condizioni favorevoli come negli ambienti lacustri (Cullen & Reimer 1989). Inoltre, considerando il tipico intervallo di pH delle acque sotterranee (compreso tra 6 e 9), e considerando che le acque sotterranee destinate al consumo umano hanno un potenziale redox positivo (corrispondente ad una buona ossigenazione), ne consegue che H_3AsO_3 , H_2AsO_4^- and HAsO_4^{2-} sono le più importanti specie chimiche dell'arsenico nelle acque potabili (Figura 1.1) e che la maggior parte dell'arsenico è in forma pentavalente (questo stesso discorso vale anche per le acque disinfettate con cloro).

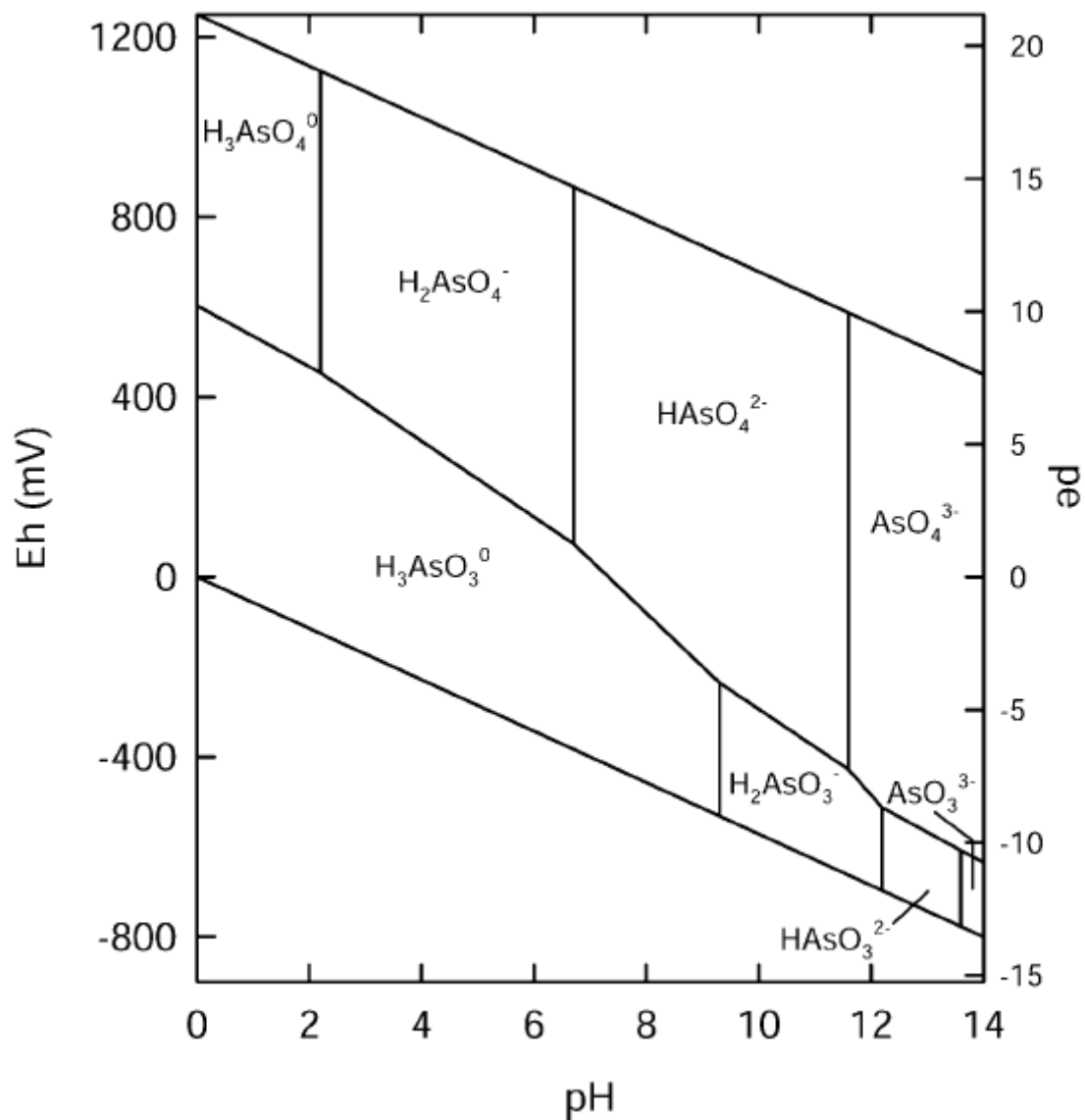


Figura 1.1: Ripartizione delle specie chimiche inorganiche dell'arsenico nelle acque, in condizioni standard (25°C e pressione di 1atm), in funzione di Eh e pH (Smedley & Kinniburgh, 2002).

Oltre alla distinzione tra forma organica ed inorganica, è importante inoltre evidenziare che i composti dell'arsenico As(III) risultano essere più tossici di quelli dell'arsenico As(V) (Jain & Ali 2000; Huges 2002). Tuttavia, nonostante queste evidenze tossicologiche, la speciazione dell'arsenico non è presa in considerazione nella valutazione della qualità delle acque, ed infatti i limiti di parametro per l'arsenico

attualmente vigenti nel mondo sono riferiti all'arsenico totale (Kim et al., 2002).

La presenza di arsenico nelle acque sotterranee può avere sia cause naturali che antropiche. Le principali cause riconducibili all'uomo sono le attività minerarie, poiché l'esposizione degli scarti minerali agli agenti atmosferici (atmosfera e acqua) può determinare l'ossidazione (spesso mediata da microrganismi) di solfuri metallici associati ad arsenico (quale pirite, calcopirite, arsenopirite) ed alla conseguente formazione di "drenaggi acidi di miniera" che incrementano la solubilità dell'arsenico ed altri elementi potenzialmente tossici (Morin & Callas 2006).

Estremamente più importanti, tuttavia, specialmente dal punto di vista della salute pubblica, sono le cause naturali di contaminazione delle acque. Infatti, le contaminazioni naturali da arsenico sono generalmente riconducibili a cause geogeniche (che, a differenza delle attività antropiche, agiscono come una sorgente contaminante non puntiforme) e sono perciò estremamente più difficili da studiare e gestire.

Nel complesso, la presenza naturale di arsenico nelle acque può essere il risultato:

- dell'**associazione di un acquifero con un sistema idrotermale** (Ballantyne et al. 1998; Webster & Nordstrom 2003), da cui consegue una miscelazione di acque di ricarica con la risalita di fluidi idrotermali
- della **mobilizzazione dell'arsenico dall'acquifero**, in presenza di una matrice rocciosa contenente arsenico e di specifiche condizioni geochimiche (Schreiber et al. 2000; Smedley & Kinniburgh, 2002). E' ovvio, quindi, che un ruolo primario nell'occorrenza naturale di arsenico nelle acque sotterranee è svolto dalla stratigrafia. In particolare, i principali processi geochimici che possono favorire il rilascio dell'arsenico dall'acquifero, in condizioni ossidanti o riducenti, sono (Charlet & Polya 2006):

Ossidazione di solfuri metallici associati ad arsenico. Questo processo è concettualmente simile a quanto precedentemente esposto nel caso delle aree minerarie. In questo caso però, l'ossidazione è causata dall'ossigeno disciolto nell'acqua o dall'intrusione di aria nell'acquifero in seguito all'abbassamento del livello piezometrico (ad esempio, a causa dell'eccessivo emungimento dai pozzi). Tipica evidenza di questo processo è la correlazione positiva, nella caratterizzazione chimica dell'acqua, dell'arsenico con solfato e ferro.

Dissoluzione riduttiva di ossidi di ferro e manganese associati ad arsenico. Quando adsorbito alla superficie di ossidi di ferro e manganese, l'arsenico è legato con un legame chimico forte e stabile in condizioni ossidanti. La risalita della falda, o l'eccessivo consumo di ossigeno da parte dei batteri decompositori per abbondanza di sostanza organica, può determinare l'instaurazione di condizioni riducenti. In questo contesto, la riduzione di ferro e manganese, mediata da attività batterica, porta alla dissoluzione degli ossidi ed al conseguente rilascio nell'acqua di arsenico. Una tipica evidenza di questo fenomeno è la correlazione tra arsenico e ferro nella chimica dell'acqua.

Desorbimento dell'arsenico associato a ossidi di ferro e manganese. Questo fenomeno è dovuto alla sostituzione dell'arsenico, sulla superficie degli ossidi di ferro e manganese, con ioni competitivi (quali fosfato, bicarbonato o silicato). Questo processo assume importanza soprattutto nelle aree agricole, dove l'uso di fertilizzanti contenenti fosfati può contribuire all'arricchimento di arsenico nelle acque.

Desorbimento di arsenico da ossidi di ferro e manganese in condizioni alcaline (in particolare con $\text{pH} \geq 8,5$). Un incremento di pH delle acque sotterranee può essere causato, ad esempio, dalla salinizzazione del suolo o dalla miscelazione con acque termali.

Una panoramica sulla distribuzione mondiale del problema “arsenico nelle acque”, con indicate le relative cause della contaminazione (naturale o antropica), è riportata in figura 1.2.

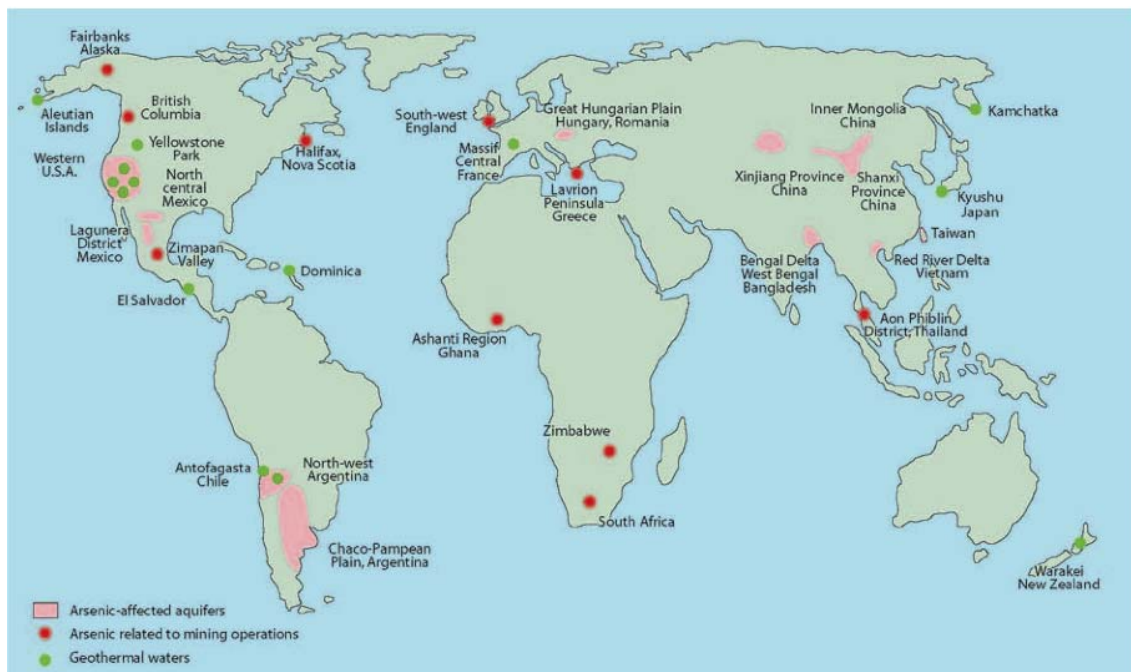


Figura 1.2: Mappa di distribuzione dei principali siti interessati alla contaminazione da arsenico, con indicazione della tipologia di contaminazione (Smedley & Kinniburgh, 2002).

Da questo breve quadro sui processi geochimici alla base del rilascio di arsenico nelle acque, si evince quindi la complessità della problematica in esame, in quanto background geologico, condizioni chimico-fisiche delle acque e attività microbiologica possono concorrere alla contaminazione.

CAPITOLO 2

L'ARSENICO NELLA LEGISLAZIONE EUROPEA ED INTERNAZIONALE

Le evidenze sulla tossicità dell'arsenico hanno portato, negli ultimi anni, ad una revisione del limite di parametro per questo elemento nella legislazione di numerosi paesi. Da questo punto di vista è importante notare che le tre principali organizzazioni deputate alla definizione di limiti di parametro ambientali, l'Environmental Protection Agency (EPA) per gli Stati Uniti d'America, l'Unione Europea (UE) per l'Europa, la World Health Organization (WHO) per le nazioni unite, hanno stabilito in 10 µg/L l'attuale limite di parametro per l'arsenico.

La scelta di questo valore è stata effettuata tenendo conto delle conoscenze e tecnologie a disposizione in riferimento alla relazione tra arsenico e salute umana. Infatti, il valore di 10 µg/L rappresenta il miglior attuale compromesso, cioè il miglior rapporto costi/benefici, tra:

- dati tossicologici e statistiche degli effetti dell'arsenico sull'uomo (la relazione tra arsenico e salute sarà approfondita nel capitolo 3).
- efficienza della tecnologia per la rimozione dell'arsenico dalle acque (questo aspetto sarà meglio discusso nel capitolo 4).
- tecnologia analitica per il monitoraggio di routine della concentrazione di arsenico nelle acque (anche questo tema sarà esaminato nel capitolo 4).

In numerosi paesi, soprattutto quelli in via di sviluppo, tra cui molti dei paesi maggiormente interessati ad intossicazione da arsenico su larga scala (come Bangladesh, India, Argentina, Cile), il limite di parametro è attualmente di 50 µg/L. In queste regioni, infatti, è praticamente non attuabile il valore di parametro raccomandato dalla WHO, per l'assenza

di risorse economiche e competenze necessarie all'implementazione della tecnologia di rimozione dell'arsenico.

Per quanto riguarda l'Europa, area in cui si colloca la zona oggetto del presente progetto di studio, le disposizioni in materia di qualità delle acque (comprese quelle destinate al consumo umano) sono state definite nella Direttiva comunitaria 98/83. In Italia, tale direttiva è stata recepita, cioè integrata nella legislazione nazionale, con il Decreto Legislativo 31/2001. In questo modo, il limite di parametro dell'arsenico di 10 µg/L è ufficialmente entrato in vigore anche in Italia ed è andato a sostituire quello precedente di 50 µg/L.

Il recepimento della direttiva comunitaria nel quadro normativo italiano ha determinato importanti conseguenze a livello delle amministrazioni locali. Infatti, in seguito all'abbassamento del limite di parametro per l'arsenico, le acque di numerosi comuni sono risultate non conformi alla nuova disposizione, per cui i governatori locali hanno dovuto attivarsi per pianificare gli interventi necessari al trattamento delle acque. La tematica dell'arsenico è diventata in questo modo non solo un problema relativo alla salute umana ma anche un problema politico-economico.

Quanto appena illustrato è ciò che è avvenuto anche nella provincia di Viterbo, in particolare nella zona Cimino-Vicana (l'area principale della provincia). La presenza di discrete concentrazioni di arsenico nelle acque del viterbese è notada tempo (Cremisini et al. 1979), ma fino ad ora non era stata adeguatamente presa in considerazione. Grazie al precedente limite di parametro di 50 µg/L solo alcuni punti d'acqua di privati erano non conformi, mentre i pozzi e le sorgenti relative agli acquedotti pubblici erano in linea con la normativa, e questo ha portato a sottovalutare le evidenze già da tempo disponibili circa la presenza naturale di arsenico nelle acque sotterranee del viterbese.

CAPITOLO 3

L'ARSENICO NELLE ACQUE POTABILI: METABOLISMO ED IMPATTO SULLA SALUTE UMANA

Per la maggior parte della popolazione mondiale la principale fonte di esposizione all'arsenico è la dieta, con un'ingestione media giornaliera stimata in 50 µg (Tchounwou et al., 2004). L'esposizione dovuta ad inalazione o ad ingestione tramite acqua è, infatti, generalmente assai minore. Tuttavia, sebbene l'inalazione possa diventare veicolo di esposizione ad arsenico praticamente solo in caso di esposizione occupazionale (lavoratori di industrie minerarie, farmaceutiche, vetrarie, chimiche), l'ingestione tramite acqua potabile può diventare rilevante, addirittura primaria, nelle aree soggette a contaminazione naturale da arsenico degli acquiferi.

Come affermato nel primo capitolo, gli effetti tossici dell'arsenico sulla salute umana sono strettamente dipendenti dalla speciazione chimica dell'elemento, cioè dalla sua forma chimica al momento dell'ingestione, ma risultano altrettanto importanti, nel definire il potenziale tossicologico, la frequenza e la durata di esposizione (dal nostro punto di vista vuol dire quantità di acqua consumata e per quanto tempo). Considerando che abbiamo inoltre affermato che la principale forma di arsenico nelle acque potabili è quella inorganica, è importante quindi concentrare l'attenzione sugli eventuali effetti tossici derivanti da “arsenico inorganico”.

L'impatto dell'arsenico sulla salute umana si distingue in “effetti acuti” (esposizioni su breve periodo) e “cronici” (esposizioni su lungo periodo).

I principali sintomi dell'intossicazione acuta da arsenico includono debolezza, dolori muscolari ed addominali, perdita di riflessi, gastrite, desquamazione epidermica, perdita di peso e capelli (Huges 2002). Naturalmente, i suddetti effetti tossici non sono assolutamente riferibili all'ingestione di acque conformi ai due limiti di parametro per l'arsenico attualmente in vigore nella maggior parte del mondo (ovvero 10 µg/L e 50 µg/L, come illustrato nel capitolo 2). La manifestazione di questi effetti acuti è invece particolarmente evidente nelle aree del bacino del Bengala, dove le acque consumate dalla popolazione possono superare i suddetti limiti di vari ordini di grandezza.

Gli effetti cronici dell'esposizione ad acque contaminate da arsenico possono essere ulteriormente suddivisi in non cancerogeni e cancerogeni. Tra gli effetti non cancerogeni rientrano problemi cardiovascolari, anemia, problemi polmonari e neurologici, alterazioni della pigmentazione, diabete, vasculopatie. Negli Stati Uniti, ad esempio, il consumo di acque con elevate concentrazioni di arsenico è stato posto in relazione con il riscontro di una maggiore mortalità e morbidità per ipertensione e infarto miocardico (Navas- Acien et al., 2005). L'arsenico si comporta inoltre come un interferente endocrino sia a livello del sistema glucocorticoide che dell'omeostasi del glucosio (Kaltreider, 2001; Navas-Acien et al., 2006), ed infatti, in aree con concentrazioni di As nell'acqua destinata al consumo umano superiori a 100 ppb, è stata documentata una stretta relazione tra l'entità dell'esposizione ad arsenico e il rischio di sviluppare diabete. Complessivamente, i valori di LOAEL (lowest observable adverse effect level) per lunga esposizione (>30 anni), seppur variabili secondo l'organo bersaglio, sono stati valutati nell'ordine di grandezza di 10-30 µg As/kg/die. Si stima invece che i livelli espositivi ai quali non si osservano effetti tossici da arsenico di tipo non tumorale (NOAEL) siano nell'ordine di 0.4-0.9 µg As/kg/die (IRIS, 2007).

Nella categoria degli effetti cronici cancerogeni rientrano invece patologie come il cancro alla vescica, alla pelle, ai polmoni, ai reni e al fegato (Mandal & Suzuki, 2002). Nella valutazione quantitativa del rischio cancerogeno dell'arsenico, gli studi più frequentemente utilizzati sono quelli condotti a Taiwan. Per la popolazione di Taiwan la stima massima di rischio di sviluppare tumori cutanei nell'arco della vita attraverso l'ingestione d'acqua contenente arsenico corrisponde a $5 \cdot 10^{-5}$ per ogni $\mu\text{g As/L}$ (IRIS, 2007). Tuttavia alcuni fattori quali i deficit nutrizionali della popolazione asiatica, la predisposizione genetica e l'esposizione a eventuali altri agenti chimici e/o biologici nell'acqua potabile hanno reso difficoltosa l'estrapolazione del rischio verso le popolazioni dei Paesi occidentali. Dalle evidenze attuali sembra comunque di poter concludere che, sotto il profilo della prevenzione, il valore limite di $10 \mu\text{g/L}$ di arsenico nelle acque destinate al consumo umano sembra essere un ragionevole compromesso tra i costi di intervento e i benefici per la salute.

L'arsenico non ha valenza nutrizionale nel corpo umano, per cui il suo metabolismo ha la sola funzione di favorirne l'espulsione.

Nell'organismo umano l'arsenico inorganico viene metilato a livello epatico e quindi escreto con le urine. Il percorso metabolico comprende riduzione e metilazione, in quanto l'arsenico inorganico pentavalente viene trasformato nella forma metilata trivalente. Vanno così a formarsi l'acido monometilarsonoso [MMA (III)] e l'acido dimetilarsinoso [DMA (III)]; quest'ultimo, il DMA (III), è il metabolita dell'arsenico maggiormente prodotto ed escreto. I metaboliti metilati dell'arsenico sono sensibilmente meno reattivi con i tessuti del corpo umano rispetto all'arsenico inorganico, per cui il meccanismo di riduzione-metilazione costituisce un processo naturale di detossificazione. Tuttavia, il metabolismo dell'arsenico può avere un effetto collaterale, poiché la metilazione a carico dell'arsenico tende ad indurre un'ipometilazione a carico del DNA (cioè un deficit del normale processo di metilazione del

DNA) con conseguente possibilità di aberrazione nell'espressione genica e quindi carcinogenesi (Roy & Saha, 2002).

Sebbene l'urina sia la principale via di escrezione dell'arsenico dal corpo umano, è importante notare che piccole quantità di arsenico sono rimosse attraverso il sudore ed il latte materno. Ad ogni modo, il meccanismo di detossificazione naturale per metilazione non permette la totale escrezione dell'arsenico ingerito, che si assesta intorno al 90%, ed una parte di esso tende infatti ad accumularsi nelle unghie, nei capelli, nella pelle, nelle ossa (Hall, 2002). Di conseguenza, il ricambio naturale dei capelli, così come la naturale desquamazione, costituiscono, seppur in minima parte, un ulteriore meccanismo di rimozione dell'arsenico.

CAPITOLO 4

MONITORAGGIO DELL'ARSENICO NELLE ACQUE E TECNICHE DI RIMOZIONE

Numerose alternative sono oggi a disposizione per la determinazione dell'arsenico nelle acque naturali e per l'eventuale rimozione, compatibilmente con l'attuale limite di parametro di 10 µg/L. Grazie alle moderne tecniche chimico-analitiche, infatti, la valutazione del contenuto di arsenico nelle acque è oggi un'analisi di routine alla portata di qualsiasi laboratorio chimico; analogamente, anche la rimozione dell'arsenico è ormai diventata di facile implementazione, come testimoniato dai numerosi impianti di dearsenificazione operativi sia in Italia sia all'estero (Negossi 2009).

4.1 Metodi per la determinazione dell'arsenico

In linea generale, il monitoraggio dell'arsenico delle acque può essere fatto utilizzando:

- kit da campagna, che permettono una rapida e pratica determinazione dell'arsenico direttamente in campo.
- tecniche analitiche di laboratorio, che consentono di determinare l'arsenico offrendo la migliore accuratezza e precisione analitica.
- sistemi di monitoraggio in linea, utilizzati per la misurazione automatica e continua nel tempo dell'arsenico in un punto d'acqua.

Ovviamente, le tre categorie di sistemi di monitoraggio hanno ciascuna una diversa prospettiva di destinazione e utilizzo.

I kit di campagna sono destinati all'impiego da parte di privati oppure da parte di ricercatori e tecnici, impegnati in attività di campionamento, che hanno bisogno di ottenere una prima e veloce stima del contenuto di arsenico al momento del prelievo dei campioni.

Le tecniche analitiche di laboratorio sono destinate all'utilizzo da parte di tecnici specializzati e ricercatori, al fine di ottenere valori di arsenico rigorosi ed attendibili, spendibili ad esempio per la compilazione di rapporti tecnici (è ovvio, infatti, che i valori di arsenico ricavabili con i soli kit di campagna non possono essere utilizzati per la stesura di documenti ufficiali, in quanto la loro affidabilità è chiaramente inferiore agli strumenti di laboratorio ed in quanto il dato non viene ricavato in un ambiente condizionato e sotto condizioni operative standard).

I sistemi di monitoraggio in linea sono invece essenzialmente destinati ai gestori di acquedotti o reti di distribuzione idrica, ed in tutti gli altri casi in cui è prioritario controllare continuamente il contenuto di arsenico nelle acque e registrare in tempo reale ogni variazione nella qualità del punto d'acqua. Ad esempio, possono essere installati all'uscita di un sistema di trattamento delle acque per verificarne il corretto funzionamento nel tempo.

I kit da campagna includono essenzialmente kit colorimetrici usa e getta e sistemi portatili con elettrodo selettivo (voltametria a strippaggio anodico).

I kit colorimetrici, semplici da utilizzare in quanto richiedono un minimo intervento da parte dell'operatore (generalmente limitato alla sola aggiunta dei reagenti forniti e già dosati), consentono una determinazione qualitativa dell'arsenico in pochi minuti, basata sul confronto tra la gradazione cromatica assunta dal campione con una scala colorimetrica di riferimento. Rappresentano il metodo di monitoraggio di elezione nei paesi poveri interessati alla problematica dell'arsenico, grazie alla loro economicità e praticità. Un esempio di kit colorimetrico è in figura 4.1. Il principale limite dei kit colorimetrici, oltre ovviamente alla determinazione qualitativa, è la produzione di rifiuti altamente tossici (ad esempio rifiuti contenenti mercurio, generalmente presente nei reattivi utilizzati nei kit).



Figura 4.1: esempio di kit colorimetrico per la determinazione di As in campo (prodotto da “Hach”).

I sistemi portatili basati su elettrodo selettivo garantiscono performance decisamente superiori, in quanto forniscono una misura di tipo quantitativo. Risultano ovviamente assai più costosi dei kit colorimetrici, ma sono riutilizzabili e richiedono l'intervento di un operatore addestrato. Nelle acque destinate al consumo umano non sono generalmente presenti sostanze a concentrazione tale da causare significative interferenze; nelle acque naturali, tuttavia, possono verificarsi interferenze dovute essenzialmente all'adsorbimento di sostanze organiche. Un esempio di sistema portatile basato su voltammetria a strippaggio anodico è riportato in figura 4.2.



Figura 4.2: esempio di sistema portatile per la determinazione di As in campo (modello PDV6000-Plus, prodotto da “Cogent Environmental”).

Le tecniche analitiche di laboratorio oggi più comunemente diffuse sono la spettrometria di massa con plasma ad accoppiamento induttivo (ICP-MS), la spettrometria di assorbimento atomico con generatore di idruri (HG-AAS) o con vaporizzazione elettrotermica (GF-AAS).

La tecnica ICP-MS è ormai la tecnica di elezione per la determinazione dell'arsenico nelle acque. Offre ottima accuratezza e precisione, rapidità di misurazione e limite di rilevabilità ben al di sotto dell'attuale limite di parametro. A titolo di esempio, il limite di rilevabilità riportato nel metodo ufficiale EPA 200.8 è di 1,4 $\mu\text{g/L}$ mentre quello riportato nel metodo ufficiale SM 3125B è di 0,025 $\mu\text{g/L}$; tuttavia, entrambi i metodi ufficiali citati sono stati redatti nel 1999 e la strumentazione ICP-MS moderna consente di ricavare limiti di rilevabilità ben inferiori a quelli elencati. Il principale limite della tecnica ICP-MS, in riferimento alla

determinazione di arsenico, è la potenziale interferenza causata dal cloro (che si manifesta però solo in presenza di alte concentrazioni di cloro e che può essere ormai eliminata con gli avanzati sistemi ICP-MS ad alta risoluzione o provvisti di apposite celle di reazione per l'abbattimento delle specie interferenti).

Le tecniche di spettrometria di assorbimento atomico (AAS) sono più diffuse nei laboratori chimici, a causa dei costi hardware minori rispetto all'ICP-MS, ma richiedono tempi di analisi maggiori ed una laboriosa preparazione del campione che include riducenti o modificanti di matrice. Ad ogni modo, tutte le tecniche analitiche illustrate consentono di effettuare analisi di routine dell'arsenico nelle acque e rappresentano quindi un efficace strumento per il controllo di conformità delle risorse idriche con il valore di parametro.

I sistemi di monitoraggio in linea attualmente disponibili si basano sulla tecnica della voltammetria a strippaggio anodico. Consentono la misurazione in modo automatico dell'arsenico nel punto di installazione, ad intervalli di tempo prestabiliti, senza l'intervento di un operatore. Sebbene voluminosi e costosi, rappresentano oggi l'unica soluzione ideale per il controllo costante e continuativo della qualità di un punto d'acqua. Un esempio di sistema in linea è riportato in figura 4.3.



Figura 4.3: esempio di sistema di monitoraggio in linea per la determinazione di As in tempo reale (modello OVA5000, prodotto da “Cogent Environmental”).

4.2 Tecniche di rimozione dell'arsenico dalle acque destinate al consumo umano

Anche per le tecniche di rimozione sono disponibili attualmente numerose alternative. In questo caso non è possibile definire la migliore tecnologia in assoluto, in quanto ci sono vari parametri che orientano, di volta in volta, la preferenza di una tecnica sulle altre. Parametri fondamentali sono ad esempio: il range di concentrazione di arsenico nelle acque da trattare, la necessità di rimuovere contemporaneamente altri contaminanti, la necessità di correggere il pH delle acque in ingresso al sistema (ogni tecnologia mostra un picco di massima efficienza in un determinato range di pH), il volume di acque da trattare (EPA, 2003).

Indipendentemente dal tipo di tecnologia preferita caso per caso, c'è però un aspetto che le accomuna tutte, ossia la necessità di “pre-ossidazione” delle acque. Infatti, le varie metodologie di trattamento mostrano una maggiore efficienza nella rimozione dell'arsenico pentavalente. Di conseguenza, al fine di massimizzare il rendimento dei sistemi di trattamento, la fase di abbattimento dell'arsenico viene preceduta da una fase di ossidazione volta a trasformare l'arsenico trivalente (arsenito) in arsenico pentavalente (arsenato). La fase di ossidazione ha un'importanza critica nell'ottenimento delle performance ottimali di un sistema di trattamento. L'ossidazione può essere fatta semplicemente con aria, ed eventualmente catalizzata da vari agenti (radiazioni UV, soluzioni acide o basiche), ma questa strategia è estremamente lenta e quindi è praticamente non conveniente. Più comunemente, l'ossidazione viene eseguita utilizzando agenti chimici ossidanti, tra cui spiccano: ipocloriti, permanganato e ozono.

In generale, è possibile raggruppare le varie tecnologie di trattamento oggi disponibili in quattro categorie, in base al principio del processo di rimozione:

- processi di adsorbimento su fase stazionaria specifica: appartengono a questa categoria le tecnologie basate su scambio ionico (adsorbimento su resine sintetiche opportunamente studiate per l'arsenico), su allumina, su idrossido ferrico granulare (esistono vari sorbenti, prodotti da altrettante compagnie, basati su ferro). Questi sistemi sono molto diffusi ed efficienti, e il principale intervento di manutenzione ad essi legato è la necessità di sostituire e rigenerare la fase solida adsorbente. E' inoltre fondamentale eseguire prove di adattamento per ottimizzare la capacità di adsorbimento della fase solida.
- processi di precipitazione e successiva filtrazione: rientrano in questa categoria i sistemi basati su coagulazione/microfiltrazione (vengono aggiunti all'acqua degli agenti coagulanti, comunemente sali, idrossidi, di ferro e alluminio, per indurre la formazione di flocculi su cui viene

adsorbito l'arsenico), su ossidazione/filtrazione (il ferro ed il manganese solubile presenti nelle acque vengono ossidati, inducendo la formazione delle loro forme insolubili, su cui si adsorbe l'arsenico, che vengono poi rimossi per filtrazione), su addolcimento con calce-soda (l'aggiunta di calce, modificando il pH, induce la formazione e precipitazione di carbonato di calcio e idrossido di magnesio, a cui segue coprecipitazione dell'arsenico).

- processi a membrana: appartengono a questa categoria i sistemi basati su osmosi inversa (sistema poco adatto per gli impianti di rimozione di grandi dimensioni, a causa delle elevate perdite di acqua durante il processo di trattamento).

Le varie tecnologie appena discusse possono essere confrontate, in base ad efficienza nella rimozione dell'arsenico ed alla quantità di acqua persa durante il processo di trattamento, nella Tabella 4.1.

Generalmente i sistemi di rimozione non vengono usati per trattare la totalità delle risorse idriche, ma vengono calibrati in modo da ottenere acque rientranti nel limite di parametro a seguito di miscelazione di acqua trattata con acqua non trattata. L'efficienza dei sistemi di depurazione odierni è infatti elevata e permette di avere acque con un contenuto di arsenico ben al di sotto del limite di parametro. Tuttavia, il trattamento diretto della totalità delle acque risulterebbe troppo costoso e non vantaggioso dal punto di vista del rapporto costi/benefici (i proprietari dei sistemi di rimozioni sono interessati infatti a produrre acque leggermente al di sotto del limite di parametro e non abbondantemente al di sotto). Di conseguenza si tende a trattare una limitata quantità di acque e di miscelarla poi progressivamente con acqua non trattata.

Categoria processo di trattamento	Tecnologia	Efficienza Rimozione As (V)	Perdita di acqua durante trattamento
Adsorbimento su fase stazionaria	Scambio ionico	95%	1-2%
	Allumina	95%	1-2%
	Idrossido ferrico	Fino a 98%	1-2%
Precipitazione e filtrazione	Coagulazione/ Microfiltrazione	90%	5%
	Ossidazione/ Filtrazione	50-95%	<2%
	Addolcimento con calce-soda	90%	1-2%
Membrana	Osmosi inversa	>95%	15-50%

Tabella 4.1 : Confronto tra efficienza e perdita idrica nelle principali tecnologie di trattamento. Da EPA (2003).

PARTE II

STUDIO DELL'ARSENICO
NEGLI ACQUIFERI DELL'AREA
CIMINO-VICANA

CAPITOLO 5

INQUADRAMENTO GEO-IDROGEOLOGICO DEL COMPLESSO VULCANICO CIMINO-VICANO

La prima fase del presente progetto di ricerca è stata lo studio del background geologico ed idrogeologico del territorio in esame, al fine di avere a disposizione tutte le conoscenze necessarie per una campagna di campionamento rappresentativa delle diverse tipologie di acquiferi esistenti nella zona.

L'area oggetto di studio risiede nel territorio dei complessi vulcanici Cimino e Vicano, corrispondente, nell'insieme, ad una superficie di circa 900 Km² e ad acquiferi che forniscono acqua potabile a circa 150000 persone.

5.1 Inquadramento geologico

La geologia superficiale è rappresentata essenzialmente dai prodotti vulcanici dei suddetti complessi (Figura 5.1), petrograficamente classificabili nella serie potassica, per quanto riguarda il Cimino, e nella serie altamente potassica, per quanto riguarda il Vicano (Appleton 1972; Marinelli 1975; Peccerillo e Manetti 1985; Beccaluva et al. 1991; Conticelli e Peccerillo 1992).

L'attività del complesso Cimino si estese in un intervallo di tempo compreso tra i 1,35 e i 0,8 Milioni di anni fa, portando all'emissione di magmi lungo numerose fratture della crosta terrestre.

In particolare, l'attività Cimino si articolò in tre cicli cronologicamente riassumibili in (Bertagnini e Sbrana 1986):

- messa in posto di numerosi duomi lavici lungo fratture con orientamento NW-SE e, a seguito di energetiche eruzioni, produzione di unità ignimbriche lapidee (Peperino).

- formazione di ulteriori duomi lavici lungo faglie NE-SW e successivi fenomeni eruttivi con conseguente messa in posto di colate piroclastiche.
- formazione di un edificio vulcanico centrale (Monte Cimino).

Il complesso vulcanico Vicano, invece, fu caratterizzato da un'attività collocata tra circa 0,8 e 0,09 Milioni di anni fa, principalmente concentrata in corrispondenza di un edificio strato-vulcano, ed articolata in quattro fasi (Bertagnini e Sbrana 1986):

- emissione di piroclastiti di ricaduta.
- abbondanti colate laviche.
- attività esplosiva associata a colate piroclastiche (in questa fase ebbe origine il Tufo Rosso a Scorie Nere). Al termine di questa fase si ebbe il collasso della parte superiore dello strato-vulcano che portò alla formazione di una caldera.
- messa in posto di prodotti idromagmatici (la cui formazione fu condizionata dal bacino lacustre, ovvero il lago di Vico, sviluppatosi nella cinta calderica appena citata).

Il substrato dei depositi vulcanici Cimini e Vicani è rappresentato da formazioni sedimentarie marine (in particolare sedimenti calcarei-marnosi-argillosi, Flysh della Tolfa, risalenti al cretaceo superiore-oligocene, e materiali pelitici quali argille grigio-azzurre, risalenti al pliocene-pleistocene) e da formazioni sedimentarie continentali (di origine villafranchiana). Entrambe le tipologie di formazioni sedimentarie (marine e continentali) affiorano, seppur limitatamente, in alcune zone dell'area in esame.

Altre formazioni riscontrabili nella geologia superficiale sono travertini, localizzati principalmente in corrispondenza delle sorgenti termali, e depositi alluvionali (entrambi risalenti al pleistocene-holocene).

Il quadro geologico dell'area in esame si completa con le "unità carbonatiche", ovvero i sedimenti carbonatici risalenti in massima parte

al periodo triassico-paleogene che costituiscono il basamento profondo dell'area Cimino-Vicana.

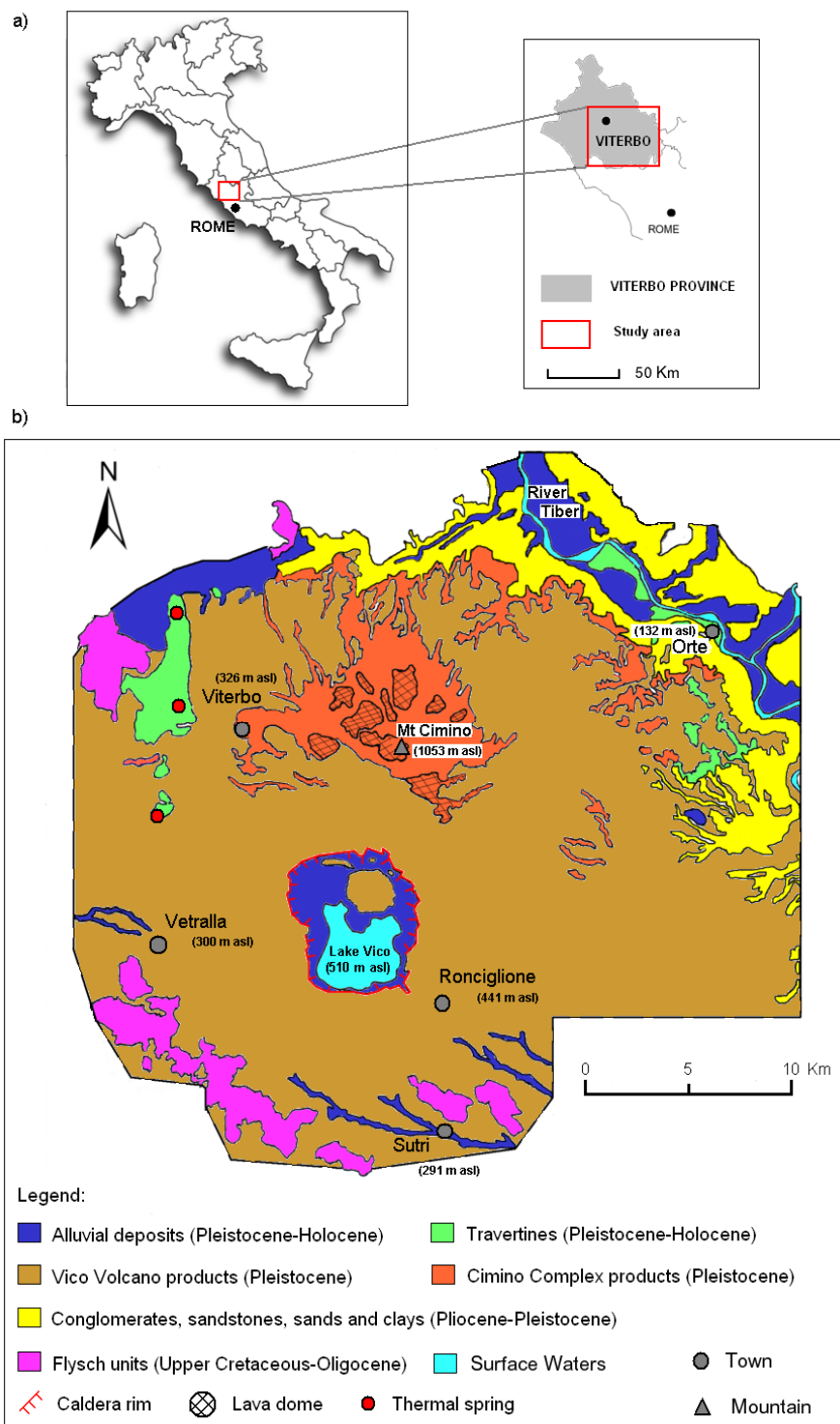


Figura 5.1: Inquadramento geografico (a) e geologia superficiale dell'area Cimino-Vicana (b). Modificato da "Sollevanti, 1983".

5.2 Inquadramento idrogeologico

In base alla loro permeabilità, le formazioni geologiche precedentemente introdotte possono essere suddivise nei seguenti complessi idrogeologici:

- Complesso carbonatico: caratterizzato da alta permeabilità per fessurazione e carsismo.
- Complesso flyshoide: ha una bassa permeabilità per porosità.
- Complesso argilloso-sabbioso: caratterizzato da una permeabilità, per porosità, variabile da bassa a molto bassa.
- Complesso sabbioso-conglomeratico: caratterizzato da alta permeabilità.
- Complesso vulcanico: permeabile per porosità e fessurazione, presenta notevole eterogeneità per quanto riguarda il grado di permeabilità, ma nell'insieme è possibile associare ad esso una permeabilità relativa media.
- Complesso dei travertini ed alluvioni: distinguiamo una permeabilità per fessurazione e porosità, variabile da media a alta, per i travertini, ed una permeabilità per porosità, variabile da media a bassa, per gli alluvioni.

La successione idrostratigrafica derivante dall'alternanza dei sopracitati complessi, visibile limitatamente a due sezioni geologiche nella Figura 5.2, ripartisce le acque sotterranee in due principali acquiferi (Piscopo et al., 2006): un acquifero superficiale vulcanico e un acquifero carbonatico profondo, separati dalle formazioni scarsamente permeabili, aventi funzione di aquiclude (il complesso argilloso-sabbioso) e aquitard (il complesso flyshoide). I due acquiferi entrano in comunicazione limitatamente ad alcune zone, specialmente in corrispondenza dell'area termale di Viterbo, mediante risalita di acque dall'acquifero carbonatico profondo, quando il complesso flyshoide è localmente caratterizzato da faglie o fratture (agendo in questo caso da aquitard).

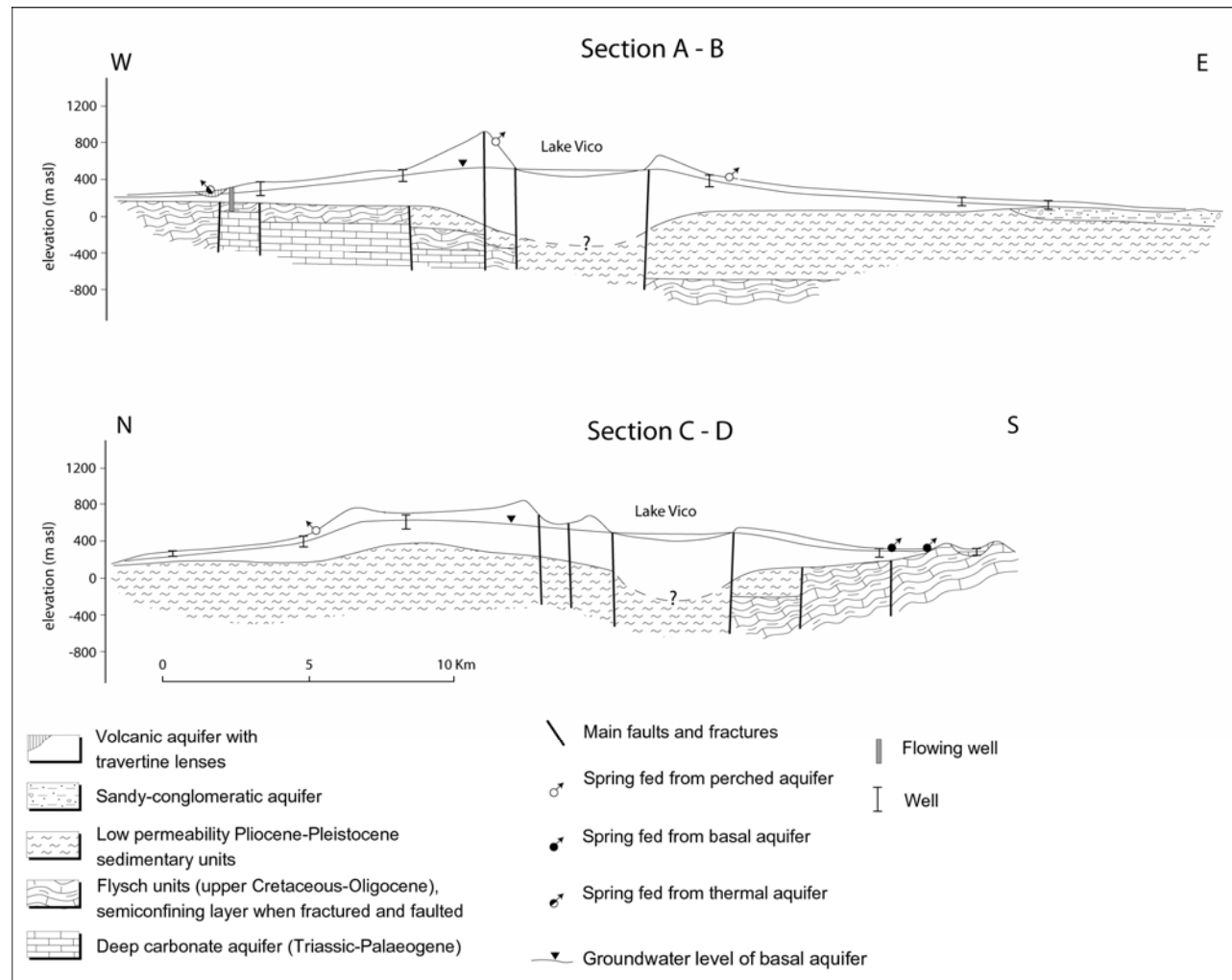


Figura 5.2: Due sezioni stratigrafiche dell'area Cimino-Vicana (vedere anche Figura 6.1). Sono riportati alcuni pozzi e sorgenti (tra quelli inclusi nelle attività di campionamento) delle due zone considerate.

L'acquifero vulcanico, avente spessore variabile compreso tra una decina di metri e un centinaio di metri, è limitato sul margine est dai sedimenti marini plio-pleistocenici (complesso argilloso-sabbioso) e sul margine ovest e sud-ovest dal Flysh. Copre la quasi totalità dell'area in esame ed è contraddistinto da acque fredde (temperature comprese tra circa 13 e 20°C) poco mineralizzate (conducibilità elettrica compresa tra circa 200 e 900 $\mu\text{S}/\text{cm}$). La circolazione sotterranea è fondamentalmente impostata su una falda di base continua, avente flusso idrico di tipo radiale centrifugo controllato dalla topografia (specialmente in corrispondenza dei duomi Cimini e della caldera del lago di Vico, che costituiscono la zona centrale del sistema di circolazione). I principali recapiti della falda di base sono localizzati presso varie sorgenti localizzate nell'area (aventi portata massima di alcune decine di litri al secondo) e soprattutto presso i torrenti del fianco occidentale, orientale, sud-orientale e settentrionale. Alla falda basale si aggiungono numerose falde sospese, quest'ultime aventi però limitata estensione, associate a numerose sorgenti con portata limitata a pochi litri al secondo. Il quadro di circolazione appena illustrato si completa con alcuni flussi idrici sotterranei che dall'acquifero vulcanico, in corrispondenza del limite sud-orientale delle vulcaniti, vanno ad alimentare l'acquifero alluvionale della valle del Tevere (Capelli et al. 2005; Baiocchi et al. 2006). Per quanto riguarda i parametri idrogeologici, nell'acquifero vulcanico la trasmissività raggiunge i valori minimi ($10^{-6} \div 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$) nella porzione centrale del sistema studiato (porzione già individuata in precedenza in corrispondenza dei duomi Cimini e della caldera Vicana), mentre i valori maggiori ($10^{-4} \div 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$) si riscontrano nei margini occidentali e sud-orientali (dove sono localizzati i maggiori punti di recapito delle acque sotterranee). Il rendimento medio in acque sotterranee è stato stimato in un range di $5 \div 7 \text{ m}^3/\text{s}$, mentre il volume dei recapiti è stato ripartito in circa $2.0 \text{ m}^3/\text{s}$ per quanto riguarda torrenti e sorgenti, in circa $2.3 \text{ m}^3/\text{s}$ per quanto riguarda i flussi che s'immettono in acquiferi limitrofi, in

circa 1.5 m³/s per quanto riguarda gli emungimenti da pozzi (Baiocchi et al. 2006).

L'acquifero carbonatico è invece prevalentemente caratterizzato da acque termali, aventi temperature comprese tra circa 50 e 64°C, e maggiormente mineralizzate rispetto a quelle del precedente acquifero (conducibilità elettrica compresa tra circa 2700 e 3400 µS/cm). La ricarica del serbatoio idrico termale avviene in corrispondenza dei duomi Cimini e della caldera Vicana, dove le profonde fratture vulcano-tettoniche favoriscono l'infiltrazione profonda. Il rendimento dell'acquifero carbonatico è stato stimato, nell'area termale di Viterbo, in circa 0,1 m³/s (Piscopo et al. 2006).

CAPITOLO 6

ASPETTI METODOLOGICI DELLA RICERCA: STRATEGIA DI CAMPIONAMENTO E PROTOCOLLO DI ANALISI CHIMICA

Il presente progetto di ricerca è stato eseguito attraverso un approccio sperimentale che ha integrato attività di ricerca bibliografica, studio del background geo-idrogeologico dell'area Cimino-Vicana, attività di campagna (campionamento di punti d'acqua, caratterizzazione chimico-fisica in campo, censimento cartografico dei punti campionati), attività di laboratorio (analisi chimiche con ICP-MS, ICP-OES e cromatografia ionica), analisi statistiche e modellizzazioni geostatistiche.

6.1 Campionamento ed attività di caratterizzazione chimica in campo

La pianificazione dell'attività di campionamento, nell'area in esame, è stata effettuata con lo scopo di coprire in modo omogeneo il territorio ed in modo da selezionare campioni rappresentativi delle diverse tipologie di acquiferi e dell'attività termale. Inoltre, poiché il progetto di ricerca in questione è stato focalizzato con particolare riferimento sulle acque destinate al consumo umano, sono stati privilegiati i punti di campionamento relativi agli acquedotti dei principali comuni nell'area. Sono stati perciò complessivamente selezionati 65 punti di campionamento (Figura 6.1), nel periodo Marzo 2007-Settembre 2007, suddivisi in:

- 43 pozzi, ripartiti in pozzi emungenti dalla falda di base (40 pozzi), da falde sospese (2 pozzi) e dall'acquifero termale profondo (1 pozzo).

- 22 sorgenti, ripartite in sorgenti alimentate dalla falda di base (6 sorgenti), da falde sospese (12 sorgenti) e dall'acquifero termale profondo (4 sorgenti).

Per ogni punto d'acqua sono stati registrati i dati geo-cartografici (coordinate UTM acquisite con GPS, quota, comune, indirizzo). Inoltre, la conoscenza del background idrogeologico dell'area, e la consultazione di rapporti tecnici relativi alla costruzione dei pozzi considerati, ha permesso di ricavare le caratteristiche idrogeologiche dei punti di campionamento (Tabelle 6.1 e 6.2).

Tutte le acque selezionate, in particolar modo quelle appartenenti agli acquedotti comunali, sono state campionate "allo stato naturale", cioè prima di qualsiasi eventuale trattamento (ad esempio clorazione). Quest'accorgimento è di grande importanza, poiché le acque destinate al consumo umano sono soggette a trattamento di sanitizzazione che può causare un seppur minimo effetto interferente, al momento dell'analisi chimica, con la determinazione dell'arsenico (il cloro aggiunto alle acque potabili può generare interferenza nell'analisi con ICP-MS, sebbene le quantità aggiunte non siano sufficienti a manifestare una significativa interferenza).

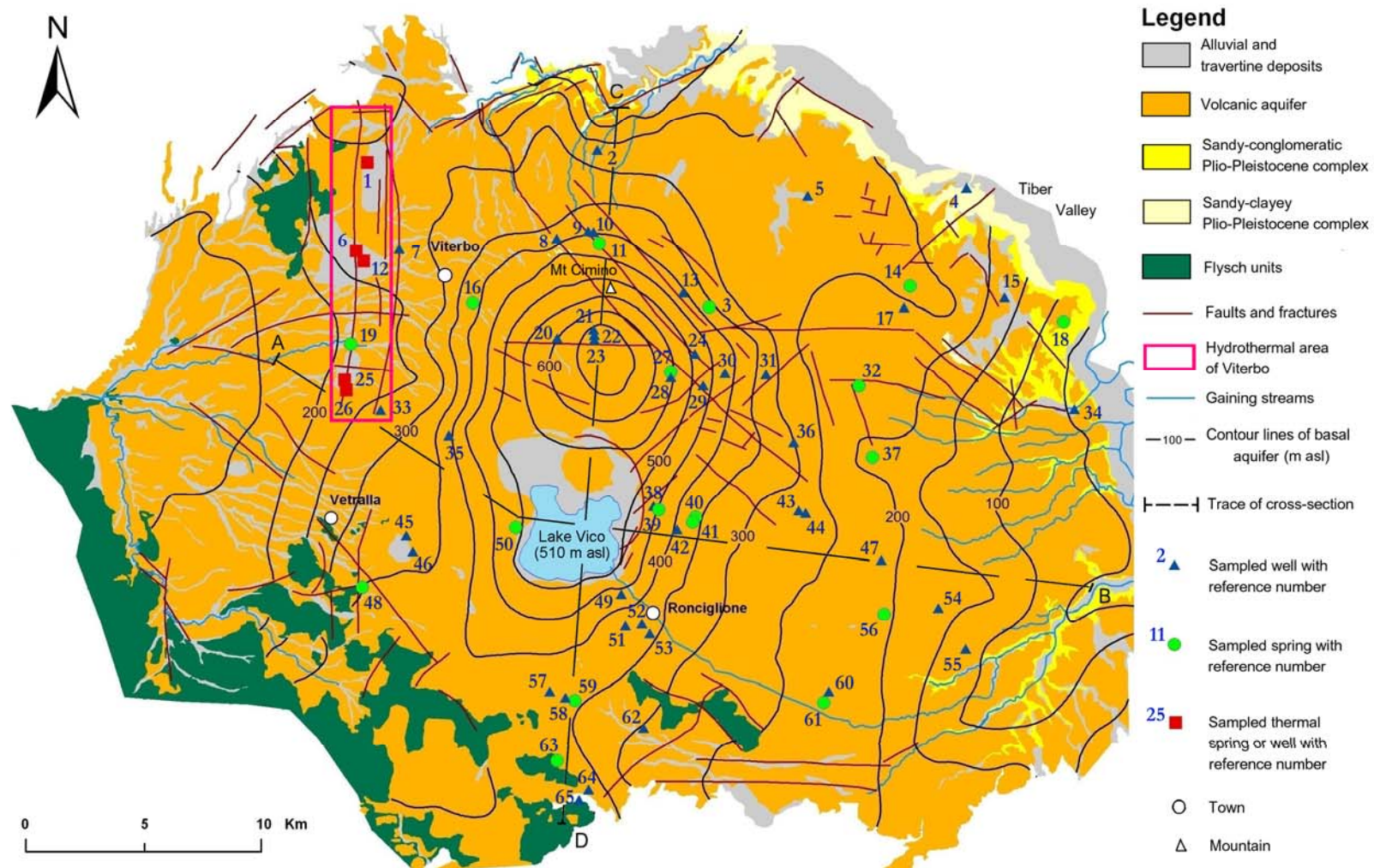


Figura 6.1: Mappa di campionamento riportata su carta della geologia superficiale (le due sezioni geologiche visibili, “A-B” e “C-D”, sono quelle rappresentate in Figura 5.2).

Tabella 6.1: Caratteristiche idrogeologiche dei 43 pozzi campionati

Numero di pozzi	Formazione intercettata dal pozzo nel punto di emungimento	Substrato dell'acquifero	Tipo di acquifero	Range di profondità (m)	Range di emungimento (L/s)
3	Sabbie-conglomerati e depositi alluvionali	Sedimenti sabbiosi-argillosi plio-pleistocenici	Falda di base	20-80	1-6
14	Vulcaniti Cimine e sabbie-conglomerati	Sedimenti sabbiosi-argillosi plio-pleistocenici	Falda di base	50-210	0.2-15
2	Vulcaniti Cimine		Falda sospesa	10-70	0.1-0.3
11	Vulcaniti Vicane	Flysch (Creataceo superiore oligocene)	Falda di base	30-170	1-12
12	Vulcaniti Vicane e sabbie-conglomerati	Sedimenti sabbiosi-argillosi plio-pleistocenici	Falda di base	40-300	2-10
1	Vulcaniti e Flysch	Flysch (Creataceo superiore oligocene)	Acquifero confinato profondo	130	10

Tabella 6.2: Caratteristiche idrogeologiche delle 22 sorgenti campionate.

Numero delle sorgenti	Formazione caratterizzante l'acquifero	Tipo di acquifero	Quota (m asl)	Range di portata (L/s)
1	Sabbie-conglomerati	Falda sospesa	200	4
4	Vulcaniti Cimine	Falda sospesa	390-600	2-8
7	Vulcaniti Vicane	Falda sospesa	230-650	0.1-5
6	Vulcaniti Vicane	Falda di base	170-350	2-20
4	Sistema idrotermale	Acquifero confinato profondo	230-320	1-6

I campioni sono stati collezionati in bottiglie di polietilene, precedentemente condizionate in laboratorio con una soluzione 1:3 di acido nitrico e risciacquate accuratamente con acqua ultrapura ($\sim 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$). Inoltre, nei campionamenti eseguiti sui pozzi il prelievo di acqua è stato preceduto da una fase di spurgo di almeno 5 minuti, in cui è stata emunta acqua dal pozzo al fine di rimuovere eventuali ristagni dalle tubature (in questo modo abbiamo garantito il prelievo di acqua proveniente direttamente dall'acquifero, e non acqua residua da emungimenti precedenti e rimasta nelle tubature del pozzo).

Al momento del prelievo ogni campione è stato filtrato con filtri monouso da $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ e diviso in due aliquote. La prima aliquota è stata acidificata a $\text{pH} < 2$ utilizzando acido nitrico (grado di purezza BDH-Aristar) e conservata per la determinazione di arsenico, altri elementi in traccia, cationi. L'acidificazione garantisce la stabilità chimica del campione, evitando la precipitazione dei metalli come idrossidi, il loro adsorbimento sulle pareti del contenitore o la formazione di complessi. La seconda aliquota, non acidificata, è stata conservata per la determinazione degli anioni. L'utilizzo dell'aliquota non acidificata è dettato da esigenze analitiche, in quanto la presenza di acido nitrico in soluzione andrebbe a mascherare il naturale contenuto di nitrato del campione al momento dell'analisi degli anioni.

Sono stati inoltre raccolti anche 16 “bianchi”, ottenuti sottoponendo dell'acqua ultrapura alle stesse procedure (filtrazione) ed alle stesse attrezzature (bottiglie di polietilene, filtri $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ ed acido nitrico) utilizzate per i campioni di acqua.

Tutte le aliquote prelevate (campioni e bianchi) sono state mantenute ad una temperatura di 4°C fino al momento delle analisi.

Contemporaneamente all'attività di campionamento, ogni punto d'acqua è stato caratterizzato dal punto di vista chimico-fisico, utilizzando sonde provviste di elettrodi specifici, attraverso la determinazione di temperatura (T), pH, potenziale red-ox (Eh) e conducibilità elettrica

(EC). In particolare: il pH è stato determinato per mezzo di una sonda multiparametrica associata ad un elettrodo di vetro combinato (Ag/AgCl), precedentemente calibrato con due soluzioni buffer da pH=4,0 e pH=7,0; l'Eh è stato misurato con la stessa sonda multiparametrica impiegata nella determinazione del pH, che è stata però associata, in questo caso, ad un elettrodo combinato Pt-Ag/AgCl, calibrato con una soluzione di potassio-ferro-ferrocianuro; l'EC è stata invece misurata con un conducimetro provvisto di una sonda potenziometrica a 4 anelli, calibrata con una soluzione di riferimento da 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

6.2 Caratterizzazione chimica in laboratorio

Le analisi di laboratorio sono state eseguite entro il più breve tempo possibile (soprattutto sulle aliquote non acidificate), al fine di evitare ogni eventuale variazione nella composizione chimica dei campioni.

Gli anioni maggiori [bicarbonato (HCO_3^-), cloruro (Cl^-), solfato (SO_4^{2-})], il nitrato (NO_3^-), il fluoruro (F^-) ed il bromuro (Br^-) sono stati misurati in laboratorio entro le 24 ore successive al campionamento. L' HCO_3^- è stato determinato per titolazione, usando una soluzione di HCl 0,01N come titolante e metilarancio come indicatore colorimetrico di pH. Gli altri analiti citati (F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- e SO_4^{2-}) sono stati determinati per “cromatografia ionica”, utilizzando un cromatografo Dionex modello DX-120.

I cationi maggiori (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+), il ferro (Fe) e il silicio (Si), sono stati determinati con “spettroscopia ottica in emissione associata a plasma accoppiato induttivamente” (ICP-OES, modello Perkin-Elmer-OPTIMA2000DV).

L'arsenico totale e altri elementi in traccia [Boro (B), Bario (Ba), Manganese (Mn), Rubidio (Rb), Antimonio (Sb), Stronzio (Sr), Uranio (U) e Vanadio (V)] sono stati invece determinati con “spettroscopia di massa associata a plasma accoppiato induttivamente” (ICP-MS, modello Perkin-Elmer-ELAN6100).

6.2.1 Analisi di anioni in cromatografia ionica

La cromatografia ionica (IC) è una tecnica analitica separativa, cioè il suo principio di funzionamento si basa sulla separazione e successiva quantificazione dei soluti ionici presenti nel campione, in base alla loro carica e raggio ionico idrato. Più precisamente, i soluti vengono partizionati selettivamente durante il passaggio del campione liquido all'interno di un'apposita colonna di separazione (detta "fase stazionaria"). Il flusso del campione nella colonna cromatografica viene mediato da una soluzione denominata "eluente" (detta "fase mobile"), che ovviamente ha una composizione ionica non interferente con gli analiti da determinare.

La fase stazionaria è il cuore di un sistema IC, in quanto da essa dipende la tipologia di ioni determinabili (cationi o anioni). Infatti, la colonna cromatografica di un sistema IC è riempita di resina polimerica microporosa (generalmente fatta di divinilbenzene) su cui sono legati covalentemente gruppi funzionali ionici (gruppi carichi positivamente, per le colonne destinate all'analisi di anioni, e gruppi carichi negativamente, per le colonne deputate all'analisi di cationi). Quando il campione fluisce all'interno della colonna cromatografica, i gruppi funzionali interagiscono elettrostaticamente con gli ioni di carica opposta (controioni) presenti in soluzione, rallentando il loro cammino verso l'uscita della colonna stessa (si parla, più precisamente, di "ritenzione"); in questo modo, i soluti ionici nel campione, entrati contemporaneamente all'ingresso della fase stazionaria, usciranno dalla colonna in tempi diversi e potranno così essere identificati da un apposito rivelatore e quindi quantificati. Il grado di ritenzione ionica, cioè il grado d'intensità dell'interazione elettrostatica tra gruppi funzionali della fase stazionaria e soluti del campione, dipende prevalentemente dalla carica (quindi ioni con carica maggiore sono ritenuti più fortemente e tendono ad uscire dalla colonna più tardivamente) e dal raggio ionico idrato (a parità di carica, gli ioni con

minore raggio idrato vengono ritenuti più fortemente). Per gli anioni analizzati in cromatografia durante questo progetto di ricerca, il grado generale di ritenzione è, andando da quello ritenuto più fortemente (l'ultimo che esce dalla colonna) a quello ritenuto più debolmente (il primo che esce dalla colonna): $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$.

Il prodotto di un'analisi in IC è un cromatogramma, cioè un grafico bidimensionale tempo/conducibilità, che riporta dei picchi aventi area proporzionale alla quantità di soluto presente e posizionati lungo l'asse temporale in base ai tempi di ritenzione (tempi di uscita dalla colonna).

L'analisi quantitativa in IC viene effettuata analizzando preventivamente delle soluzioni standard contenenti i soluti ionici in concentrazioni note. In questo modo, è possibile ricavare cromatogrammi di riferimento, aventi i tempi di ritenzione caratteristici degli analiti e le intensità di segnale relative alle concentrazioni note, attraverso cui ricavare curve di calibrazione.

I parametri strumentali del cromatografo utilizzato nelle analisi delle acque dell'area Cimino-Vicana sono riportati in Tabella 6.3.

Modello : Dionex DX-120	
Tipo di colonna cromatografica:	AS9SC - 4mm
Soppressore:	ASRS - Ultra II
Loop (volume campione in ingresso):	50 μL
Eluente:	1.7 mM NaHCO_3 / 1.8 mM Na_2CO_3
Flusso:	1 mL/min

Tabella 6.3: Parametri strumentali essenziali delle analisi in cromatografia ionica.

6.2.2 Analisi di arsenico, ed altri elementi in traccia, in ICP-MS

L'ICP-MS è una delle più moderne tecniche analitiche attualmente a disposizione nel laboratorio chimico, che si distingue soprattutto per le sue prestazioni (in un sistema convenzionale il limite di rilevabilità per

la maggior parte degli elementi corrisponde a frazioni di ppb, parti per bilione, e per alcuni arriva a frazioni di ppt, parti per trilione), per la sua versatilità (è possibile eseguire analisi multielementari ed isotopiche) e per la sua predisposizione all'impiego interdisciplinare (utilizzo in indagini geologiche, ambientali, biologiche, mediche).

L'architettura tipica di un sistema ICP-MS è riportata in figura 6.2, ed il relativo principio di funzionamento può essere così riassunto: il campione da analizzare in forma liquida, è nebulizzato attraverso un apposito sistema di introduzione (di tipo pneumatico o ad ultrasuoni); l'aerosol ottenuto viene mandato all'interno di un plasma (gas ionizzato avente temperatura compresa tra i 6000°K ed i 10000°K) originato grazie ad un campo magnetico indotto da radiofrequenze; l'elevata energia termica, unita all'ambiente ricco in elettroni dell'ICP, stimola la decomposizione e l'eccitamento della sostanza immessa con conseguente ionizzazione; gli ioni così generati vengono quindi estratti dal plasma ed inviati ad uno spettrometro di massa, tramite un adeguato impianto d'interfaccia che sfrutta come forza motrice il sistema di vuoto ed un potenziale elettrico, dove vengono poi discriminati in base al rapporto massa/carica; infine avviene la quantificazione degli ioni, in altre parole la loro misurazione effettiva in concentrazione, con l'ausilio di un rivelatore (che in genere è un elettromoltiplicatore).

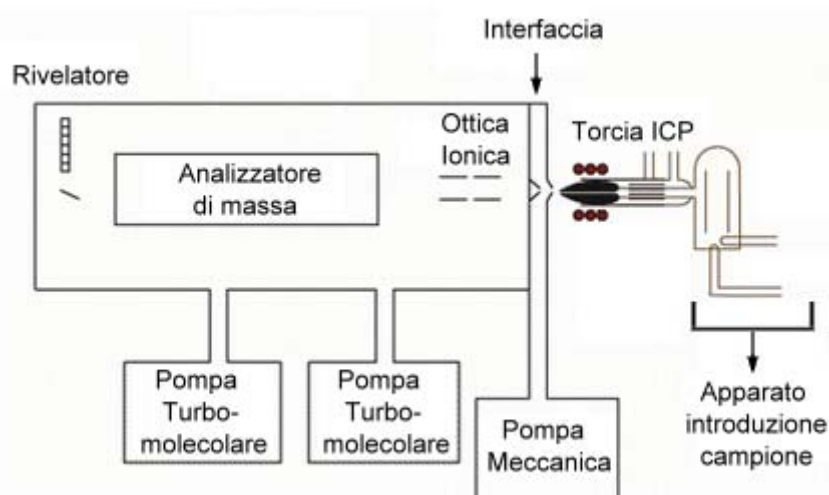


Figura 6.2 : Schema di un sistema ICP-MS (Thomas 2001).

Anche in questo caso, come in tutte le tecniche analitiche quantitative, l'analisi preliminare di soluzioni standard a concentrazione nota permette di costruire rette di calibrazione per gli analiti ricercati.

Tuttavia, è importante ricordare che la qualità del dato analitico, in un sistema ICP-MS, può essere sensibilmente compromessa da interferenze. L'ICP-MS è infatti potenzialmente soggetto a numerose interferenze, suddivisibili in “interferenze spetttrali” (ovvero specie ioniche, monoatomiche o poliatomiche, generate nel plasma, che avendo un rapporto massa/carica simile a quello dell'analita ricercato tendono a generare un segnale sovrapposto a quello dell'analita stesso) e “interferenze fisiche” (alterazione della risposta dello strumento, a causa di differenze tra le caratteristiche chimico-fisiche della matrice del campione e quelle delle soluzioni standard di calibrazione).

Le interferenze spetttrali possono essere risolte principalmente utilizzando spettrometri ad alta risoluzione (cioè spettrometri in grado di distinguere differenza di massa a livello di terza o quarta cifra decimale) o ricorrendo ad equazioni di correzione. Le interferenze fisiche, invece, possono essere efficacemente contrastate utilizzando uno standard interno (vale a dire un elemento di riferimento che, appositamente inserito nelle soluzioni di calibrazione e del campione, consente di rivelare e correggere le derive connesse alle interferenze fisiche di matrice).

Nel caso dell'analisi dell'arsenico una possibile interferenza è quella causata dal cloro. Il cloro, infatti, può combinarsi nel plasma con l'argon (quest'ultimo sicuramente presente in un sistema ICP-MS poiché il plasma è generato da gas argon) producendo la coppia $[(\text{Ar}^{40}\text{Cl}^{35})^+]$. Quindi, poiché il rapporto massa/carica della coppia argon-cloro è circa 75, così come per l'arsenico (As^{75}), può sussistere in questo caso una potenziale interferenza. In realtà, il reale rapporto massa carica dell'arsenico è 74,92160 mentre quello della coppia argon-cloro è 74,93123; di conseguenza, l'interferenza può essere risolta avendo a disposizione uno spettrometro di massa capace di distinguere differenze

di massa almeno a livello della seconda cifra decimale. Gli spettrometri di massa più comuni riescono a distinguere differenze di massa unitarie o a livello della prima cifra decimale, per cui, in caso di interferenza da cloro nella determinazione dell'arsenico, è necessario ricorrere ad equazioni di correzione. E' comunque importante notare che significative interferenze da cloro si manifestano per concentrazioni simili a quelle riscontrabili nelle acque di mare, mentre per i comuni range di concentrazione delle acque naturali non si hanno interferenze apprezzabili.

Nel caso delle analisi in ICP-MS eseguite per il presente progetto di dottorato le interferenze sono state minimizzate grazie ad equazioni di correzione ed all'impiego di standard interni. I parametri strumentali utilizzati sono riportati in Tabella 6.4.

Modello: Perkin Elmer Sciex ELAN 6100	
Potenza RF	1100 W
Flusso gas di immissione campione	0.92 L/s
Tipo di coni dell'interfaccia:	Platino
Risoluzione	0.7 a.m.u.

Tabella 6.4: Parametri strumentali essenziali delle analisi in ICP-MS.

6.2.3 Analisi di cationi, ferro e silicio, in ICP-OES

Anche in un sistema ICP-OES è presente un plasma il cui compito è decomporre la matrice del campione e indurre l'atomizzazione/ionizzazione degli analiti. L'architettura di un ICP-MS è infatti sostanzialmente identica a quello già illustrata per l'ICP-MS, finché ci si riferisce al sistema di introduzione del campione ed alla torcia al plasma. Il vero contrasto tra ICP-OES ed ICP-MS si individua però nella modalità di acquisizione delle informazioni, poiché questa volta è misurata la radiazione emessa dagli analiti. Gli atomi dei vari elementi possono essere eccitati dalla sorgente ICP, cioè assorbono

energia dal plasma, ma tornano rapidamente al loro stato stazionario e riemettono tale energia sotto forma di luce ad una lunghezza d'onda caratteristica; utilizzando uno spettrometro è possibile quindi rilevare e quantificare le specie chimiche desiderate, considerando che la loro concentrazione sarà proporzionale all'intensità della luce emessa alle rispettive lunghezze d'onda.

Un'importante particolarità delle analisi in ICP-OES è il fatto che il relativo spettrometro può osservare il plasma in due distinte posizioni, laterale o frontale, dette rispettivamente radiale ed assiale. La lettura in modalità assiale offre migliori limiti di rilevabilità ma al tempo stesso anche interferenze più rilevanti, soprattutto quelle imputabili alla matrice del campione, perciò si rivela particolarmente adatta nelle misure di elementi in basse concentrazioni su matrici semplici. Utilizzando la lettura radiale, invece, i limiti di rilevabilità sono leggermente inferiori, ma, al tempo stesso, le interferenze causate dalle componenti della matrice risultano minori, specialmente su campioni organici, ed è quindi ideale per le analisi su matrici complesse.

6.2.4 Qualità dei dati analitici

Il controllo della qualità dei dati analitici ricavati è stato articolato in tre fasi: analisi dei bianchi prelevati in campagna, analisi di materiali certificati di riferimento, analisi di repliche su campioni.

I 16 “bianchi” prelevati durante le attività di campionamento sono stati analizzati per definire i “limiti di rilevabilità della metodologia analitica”. Il limite di rilevabilità rappresenta la concentrazione in corrispondenza della quale è possibile affermare se un elemento è effettivamente presente nel campione oppure no; in termini più rigorosi, secondo la definizione IUPAC, il limite di rilevabilità rappresenta il valore minimo di concentrazione che permette di distinguere, con sufficiente sicurezza, il segnale dell'analita dal segnale di fondo. Il “limite di rilevabilità della metodologia analitica” è così denominato in quanto dipende non solo dalle performance dello strumento utilizzato per

le analisi ma anche dai reagenti impiegati nella fase di preparazione dei campioni e dalla manualità dell'operatore. Il calcolo dei limiti di rilevabilità è stato condotto utilizzando la formula $x_b + 3\sigma_b$, dove “ x_b ” e “ σ_b ” sono rispettivamente la media e la deviazione standard delle misure effettuate sui bianchi. Nella tabella 6.5 sono riportati i limiti di rilevabilità calcolati, riferiti alle analisi con ICP-MS per gli elementi in traccia studiati.

Analita	Limite di rilevabilità (ng/L)
As	95
U	12
V	97
Sb	31
B	15
Ba	27
Rb	37
Sr	59

Tabella 6.5: Limiti di rilevabilità per le analisi con ICP-MS.

Tre materiali certificati di riferimento sono stati utilizzati al fine di valutare l'accuratezza e la precisione delle analisi: l'SRM-1640 (un'acqua naturale fornita dal National Institute of Standard and Technology, NIST), il BCR-609 ed il BCR-610 (due acque sotterranee fornite dall'Institute for Reference Materials and Measurements, IRMM). I valori ottenuti nel nostro laboratorio, riportati in tabella 6.6 come media e deviazione standard di 10 analisi, sono in ottimo accordo con i valori di concentrazione certificati.

Materiale certificato	Analita	Unità	Valori Certificati	Valori determinati
BCR-609	As	µg/L	1.20±0.12	1.27±0.02
BCR-610	As	µg/L	10.8±0.4	11.0±0.1
NIST-1640	As	µg/L	26.67±0.41	26.75±0.35
	V	µg/L	12.99±0.37	13.06±0.23
	Sb	µg/L	13.79±0.42	14.03±0.15
	Rb	µg/L	2.00±0.02	2.01±0.01
	B	µg/L	301.1±6.1	303.2±2.3
	Ba	µg/L	148.0±2.2	146.9±0.2
	Sr	µg/L	124.2±0.7	124.8±0.1
	Fe	µg/L	34.3±1.6	34.6±1.1
	Mn	µg/L	121.5±1.1	122.0±0.4
	Ca	mg/L	7.045±0.089	7.03±0.06
	Mg	mg/L	5.819±0.056	5.08±0.08
	Na	mg/L	29.35±0.31	29.28±0.42
	K	mg/L	994±27	1003±14
	Si	mg/L	4.73±0.12	4.78±0.09

Tabella 6.6: Risultati delle analisi su materiali certificati.

In più, le analisi di dieci campioni delle acque Cimino-Vicane sono state replicate per tre volte, durante diverse sessioni analitiche di laboratorio. Questo al fine di verificare la riproducibilità dei dati analitici. Un'ottima riproducibilità, inferiore all'1% di variazione, è stata ottenuta.

CAPITOLO 7

ESPOSIZIONE DEI DATI ED ELABORAZIONI

Il set completo dei risultati delle analisi chimiche sui punti d'acqua campionati è riportato nelle Tabelle 7.1 (caratterizzazione chimica-fisica), 7.2 (arsenico ed altri elementi in traccia) e 7.3 (cationi, anioni, e silicio).

7.1 Caratterizzazione chimica generale e classificazione idrochimica

Ai fini della valutazione della composizione chimica delle acque e della relativa statistica di base, i campioni sono stati suddivisi in due categorie (acque fredde ed acque termali) e trattati separatamente. Questa ripartizione è stata fondamentale per una corretta elaborazione della statistica descrittiva, in quanto dal punto di vista statistico le acque fredde e termali costituiscono due popolazioni di campioni distinte. Infatti, poiché le acque termali sono caratterizzate da valori “estremi” (cioè particolarmente più elevati) per alcuni parametri, come temperatura e carico salino, la statistica descrittiva risulterebbe scarsamente significativa se le acque venissero raggruppate ed elaborate tutte insieme (medie e deviazioni standard, ad esempio, risulterebbero troppo spostate verso i valori “outlier” delle acque termali). Questa separazione è stata comunque adottata solo nell'elaborazione della statistica descrittiva, mentre per le altre elaborazioni, ad esempio la statistica multivariata che verrà esposta in seguito, l'intero set di campioni è stato valutato insieme (poiché l'attività termale può essere uno dei fenomeni responsabili dell'arricchimento in arsenico delle acque, ed è stato quindi importante studiare le relazioni intercorrenti tra le due popolazioni di campioni).

I risultati della statistica descrittiva sono elencati nelle Tabelle 7.4 (acque fredde) e 7.5 (acque termali).

Le acque fredde mostrano una facies idrochimica di tipo bicarbonato-calcica, mentre le acque termali, particolarmente ricche in solfato, sono caratterizzate da una facies solfato-calcica. I due gruppi di acque, rappresentati sul diagramma di Piper in Figura 7.1, presentano una netta distinzione dal punto di vista del carico ionico (acque fredde: $EC=123-749 \mu S/cm$; acque termali: $EC=2780-3230 \mu S/cm$), con le acque termali facilmente riconoscibili nella parte superiore-sinistra del grafico.

Circa il 6% delle acque fredde si distingue per un carico di nitrato maggiore o uguale a 50 mg/L (il limite massimo di concentrazione attualmente vigente in Europa), ma questo trova spiegazione nel fatto che i punti d'acqua in questione sono localizzati in aree coltivate. Si tratta quindi di un arricchimento in nitrato legato all'attività agricola. Nelle acque termali, invece, derivanti da circolazione profonda e non influenzate dalle attività locali di sfruttamento del suolo, il nitrato è stato sempre inferiore a $0,1 \text{ mg/L}$.

Per quanto riguarda il fluoruro, circa il 9% delle acque fredde supera il valore di parametro attuale di $1,5 \text{ mg/L}$: questa circostanza può essere messa in relazione con l'attività idrotermale presente nel viterbese, ed infatti le acque termali mostrano una concentrazione media di fluoruro pari a $2,8 \pm 0,17 \text{ mg/L}$.

Il contenuto di silice delle acque termali è piuttosto ristretto ($22-27 \text{ mg/L}$), mentre per le acque fredde l'intervallo di concentrazione è più ampio ($15-46 \text{ mg/L}$) e questo trova spiegazione nella loro interazione con le formazioni vulcaniche ed i sedimenti quaternari.

Anche per l'uranio ci sono nette differenze, poiché nelle acque termali il contenuto è estremamente basso e ristretto ($0,06-0,09 \mu g/L$) mentre per le acque fredde si raggiungono concentrazioni in alcuni casi relativamente elevati ($0,04-49 \mu g/L$). In particolare, le concentrazioni più alte, tra 10 e $49 \mu g/L$, sono state riscontrate nelle acque fredde circolanti nei prodotti più giovani del complesso Vicano, i quali sono da tempo noti per essere caratterizzati da mineralizzazioni in uranio (Locardi 1967, 1973). In prossimità dei punti d'acqua che si sono distinti

per i contenuti di uranio più alti, infatti, sono state attive, in passato, attività di esplorazione mineraria volte all'estrazione di minerali uraniferi. L'uranio mostra una significativa correlazione con l'antimonio (Tabella 7.6), suggerendo un'origine comune per questi due elementi in traccia.

Sebbene attualmente non esista in Europa una normativa relativa alla concentrazione limite di uranio nelle acque destinate al consumo umano, è importante non trascurare la presenza di questo elemento. Negli Stati Uniti d'America la US-EPA ha adottato come valore di parametro per l'uranio una concentrazione di 30 µg/L. L'organizzazione mondiale della sanità ha invece definito in 15 µg/L il valore di sicurezza raccomandato. Facendo riferimento al valore suggerito dall'organizzazione mondiale della sanità, nel nostro dataset circa il 12% dei campioni (tutte acque destinate al consumo umano) risultano avere una concentrazione di uranio eccessiva. Probabilmente, in futuro, l'Unione Europea definirà un limite di parametro anche per l'uranio, ed è ragionevole ipotizzare che tale limite sarà uguale o inferiore a quanto suggerito dall'organizzazione mondiale della sanità. E' quindi evidente che nell'area Cimino-Vicana, dove in alcuni punti d'acqua sono state trovate concentrazioni assai superiori ai due valori di riferimento citati, la presenza naturale di uranio dovrà essere maggiormente approfondita.

7.2 Distribuzione dell'arsenico nell'area Cimino-Vicana

La distribuzione dell'arsenico, in quanto oggetto principale di questa attività di dottorato, merita una discussione separata ed approfondita.

Una rapida valutazione delle differenze in arsenico tra le due famiglie di campioni, acque fredde e termali, è offerta dalla figura 7.2.

Le acque fredde mostrano un'ampia variabilità (media: 23 µg/L; deviazione standard: 28 µg/L; range: 1,6-195 µg/L) e 37 campioni (pari al 62% del totale) superano il limite di 10 µg/L. Nelle acque termali le concentrazioni sono, come prevedibile, decisamente più elevate (media: 305 µg/L; deviazione standard: 75 µg/L; range: 176-371 µg/L), ma forti

differenziazioni rispetto alle acque fredde sono state riscontrate anche per lo stronzio, il boro, il calcio, il magnesio, il fluoro, il solfato, il bicarbonato e, naturalmente, per temperatura e conducibilità elettrica.

Dal calcolo della matrice di correlazione sull'intero set di dati (Tabella 7.6) si evidenzia una forte correlazione dell'arsenico con il boro ($R=0,8$), il fluoro ($R=0,9$), la temperatura ($R=0,9$) e la conducibilità elettrica ($R=0,9$). Anche rimuovendo dal calcolo delle correlazioni le acque termali, cioè i valori outlier, elevate correlazioni dell'arsenico con boro e fluoruro persistono (rispettivamente 0,7 e 0,9).

L'arsenico è inoltre ben correlato con il solfato ($R=0,9$), ed il fatto che questa correlazione diventi non significativa, quando il coefficiente è valutato sulle sole acque fredde, indica un'importante contributo delle acque termali nel chimismo dell'arsenico ed esclude che ci sia una relazione tra solfato ed arsenico riconducibile ad esempio all'ossidazione di solfuri minerali (ad esempio pirite associata ad arsenico).

E' importante inoltre notare l'assenza assoluta di correlazione tra arsenico e ferro, e questo permette di escludere ulteriormente il contributo dell'ossidazione di solfuri minerali nella chimica dell'arsenico dell'area in esame.

Sebbene le analisi chimiche di laboratorio non abbiano incluso un'indagine sulla speciazione dell'arsenico nelle acque, una stima sulla ripartizione delle specie chimiche dell'arsenico nei campioni può essere effettuata attraverso il diagramma Eh-pH illustrato in Figura 7.3. Dal grafico si nota che la maggior parte dei campioni, e comunque tutte le acque fredde, appartiene al dominio dell'arsenato ($H_2AsO_4^-$ e $HAsO_4^{2-}$); le acque termali, ad esclusione di un campione che è stato campionato lontano dal punto di emergenza (ossia ha risentito dell'interazione con l'ossigeno atmosferico) si collocano invece nel dominio dell'arsenito (H_3AsO_3). Dal diagramma Eh-pH si evince quindi che nelle acque fredde, ossia quelle destinate al consumo umano, non sussistono specie dell'arsenico trivalente, che, come spiegato nei capitoli precedenti, sono quelle maggiormente responsabili degli effetti sulla salute umana.

Naturalmente, la sola discussione puramente numerica e statistica dei numerosi dati ottenuti non è sufficiente a completare un'indagine di tipo geochimico. Manca infatti l'approccio fondamentale di confronto tra i dati di laboratorio ed il background geo-ambientale del territorio. Questa fase verrà discussa nel capitolo successivo.

7.3 Stima degli indici di saturazione

Una serie d'indici di saturazione (SI), riferiti alle fondamentali fasi minerali ed ai principali minerali dell'arsenico, sono stati calcolati con il software PHREEQC. Un indice di saturazione evidenzia se una data fase minerale è soprasatura ($SI > 0$), sottosatura ($SI < 0$) o in equilibrio ($SI = 0$) rispetto al campione di acqua in esame: una condizione di soprasaturazione indica che la fase minerale può precipitare a partire dalla soluzione (ovvero a partire dall'acqua considerata); una condizione di sottosaturazione indica che la fase minerale tende a disciogliersi in soluzione (ovvero ad arricchire, con i suoi costituenti, l'acqua esaminata); una condizione di equilibrio indica un perfetto bilancio termodinamico tra precipitazione e dissoluzione (non significa quindi che la soluzione rimane inerte, ma che la dissoluzione e la precipitazione si equivalgono).

Vista l'impossibilità di riportare su carta la numerosa mole di dati calcolati, sono stati selezionati otto campioni rappresentativi del range di concentrazione dell'arsenico, delle differenti tipologie di acque e dei differenti tipi di acquifero. I relativi indici di saturazione sono riportati in Tabella 7.7. I campioni risultano soprasaturi rispetto agli ossidi di ferro e sottosaturi rispetto ai comuni minerali dell'arsenico. La soprasaturazione degli ossidi di ferro può portare alla precipitazione della suddetta fase minerale, a cui potrebbe associarsi un adsorbimento di arsenico; la sottosaturazione delle fasi minerali dell'arsenico può portare alla incorporazione in soluzione del suddetto elemento, per dissoluzione delle relative fasi minerali, ma questo fenomeno non è certamente rilevante nell'area in esame, vista l'assenza di significative

mineralizzazioni ad arsenico. Condizioni di soprasaturazione sono risultate anche per gli ossidi di silicio.

Il campione di acqua termale (campione 12) ed il campione riferito ad un pozzo profondo localizzato nell'area idrotermale (campione 33), caratterizzati tra le più alte concentrazioni in arsenico, sono in equilibrio o in soprasaturazione rispetto alla fluorite. Questo quadro configura l'ipotesi di precipitazione di minerali del fluoro e, di conseguenza, di rimozione di fluoro dalla soluzione. In riferimento alla fluorite, è stato effettuato anche uno studio di correlazione tra il suo indice di saturazione nei campioni e la concentrazione di arsenico, evidenziando una buona correlazione ($R=0,7$). Arsenico e fluoro mostrano quindi, ancora una volta, una forte associazione, da cui si può ipotizzare un'origine comune derivante dall'attività termale.

I campioni 12 e 15, circolanti nell'acquifero sedimentario quaternario, sono gli unici a mostrare una condizione di soprasaturazione per la calcite, riconducibile alla composizione carbonatica dei conglomerati.

7.4 Modellizzazione statistica in analisi multivariata

Uno studio di statistica multivariata è stato eseguito sull'intero set di dati, al fine di comprendere meglio le intercorrelazioni esistenti tra i numerosi parametri chimici studiati. E' stata applicata l'analisi dei componenti principali (PCA), uno strumento frequentemente utilizzato in geochimica nello studio delle acque sotterranee.

L'esecuzione dell'elaborazione è stata preceduta da una standardizzazione dei dati (cioè ogni dato è stato sottratto alla relativa media e diviso per la deviazione standard), al fine di assicurare un uguale peso statistico a tutte le variabili. Questo accorgimento è infatti importante per minimizzare gli effetti causati da ampie variazioni nei range di dati, tipici delle indagini geo-ambientali.

Sei fattori significativi sono stati ricavati dall'analisi PCA, ma soltanto i primi tre (complessivamente in grado di spiegare il 63% della varianza dei campioni) sono stati utilizzati per la modellizzazione statistica (in

quanto non sarebbe possibile rappresentare graficamente più di tre parametri su un grafico). Ogni fattore non è altro che una variabile costruita statisticamente, che racchiude al suo interno più variabili del dataset originale (tra loro combinate in base alle rispettive intercorrelazioni). Il primo fattore, a cui corrisponde la spiegazione del 42% della varianza del set di dati, è fortemente associato ad arsenico, stronzio, boro, calcio, magnesio, fluoro, solfato, bicarbonato, temperatura e conducibilità elettrica (vuol dire quindi che il primo fattore rappresenta una nuova variabile risultante dalla combinazione pesata dei suddetti parametri chimici). Il secondo fattore, a cui corrisponde la spiegazione del 12% della varianza totale, è fortemente associato a bario, cloro e nitrato. Il terzo fattore, a cui corrisponde il 9% della varianza originale, risulta fortemente associato a uranio, sodio e potassio.

Da questi tre fattori sono state calcolate le “componenti principali” per tutti i campioni di acque, attraverso combinazione lineare tra i dati standardizzati ed i fattori ricavati statisticamente (per approfondimenti sulla procedura vedere Farnham et al., 2000 e Farnham et al., 2003). In conclusione, al termine dell’elaborazione statistica, ogni campione non risulta più caratterizzato da 25 variabili (per altrettanti valori), ma da 3 nuove variabili. In questo modo, i campioni sono stati raffigurati su un grafico 3D (XYZ) e da tale rappresentazione sono stati distinti 4 gruppi di campioni (A, B, C, D) ben differenziati per caratterizzazione geochemica (Figura 7.4). Nel gruppo A rientrano tutte le acque termali, quindi campioni fortemente distinti per carattere chimico e chimico-fisico dagli altri e caratterizzati da valori estremi per numerosi parametri: il gruppo B include le acque fredde campionate nell’acquifero vulcanico e contraddistinte da alte concentrazioni di arsenico, boro, fluoro, uranio; il gruppo C riunisce invece le acque fredde circolanti nei sedimenti quaternari e caratterizzate da alte concentrazioni di calcio, bicarbonato, cloro e conducibilità elettrica; al gruppo D appartengono infine le acque fredde circolanti nell’acquifero vulcanico ma che, a

differenza dei campioni collocati nel gruppo B, non sono contraddistinte dai valori particolarmente elevati per più parametri chimici.

Questa modellizzazione statistica si è rivelata estremamente efficace, in quanto ha saputo identificare gruppi di campioni ben differenziati dal punto di vista chimico, ed ha quindi fornito un criterio di classificazione chimica su più parametri dei campioni nell'area studiata.

Tabella 7.1: Caratterizzazione chimico-fisica dei campioni.

Campione	T (°C)	EC (μS/cm)	pH	Eh (mV)	Campione	T (°C)	EC (μS/cm)	pH	Eh (mV)
1	60	2870	6.4	-130	34	17	640	7.3	350
2	16	438	7.5	238	35	17	245	7.1	278
3	18	212	6.5	224	36	19	206	7.2	361
4	17	1065	6.9	344	37	16	242	7.2	293
5	16	288	6.7	209	38	17	280	7.1	198
6	54	2780	8.1	10	39	13	263	7.5	202
7	18	546	6.9	200	40	15	210	6.9	215
8	22	291	7.6	274	41	13	531	6.9	267
9	18	231	7.0	346	42	16	256	7.3	242
10	18	201	7.1	345	43	16	217	7.7	375
11	14	136	6.9	341	44	16	220	7.8	363
12	57	2800	7.1	-138	45	19	333	6.0	380
13	14	123	7.5	313	46	18	409	6.5	381
14	18	565	6.8	285	47	17	316	7.5	368
15	19	734	7.2	365	48	17	252	6.3	306
16	16	325	7.1	266	49	17	338	7.9	437
17	18	234	6.6	294	50	21	231	7.2	346
18	16	749	7.2	366	51	18	509	7.3	410
19	18	330	7.1	280	52	17	470	7.4	409
20	15	212	7.3	342	53	17	365	7.4	399
21	14	183	7.3	260	54	16	324	6.3	265
22	12	194	6.7	285	55	17	338	7.3	320
23	11	195	7.4	230	56	17	289	7.3	323
24	19	432	7.1	218	57	18	368	5.8	382
25	58	3210	6.6	-181	58	17	393	6.1	353
26	56	3230	6.5	-154	59	18	381	6.3	377
27	16	153	7.3	307	60	18	308	6.7	175
28	16	167	6.8	284	61	19	348	6.7	185
29	15	155	6.9	355	62	19	424	6.9	329
30	16	182	7.0	530	63	15	271	6.6	215
31	21	225	7.4	300	64	17	344	7.0	268
32	19	232	7.3	457	65	17	270	7.3	266
33	7	428	7.2	528					

Tabella 7.2: Arsenico ed altri elementi in traccia nei campioni (parte 1).

Campione	As	U	V	Sb	Rb	Sr	Ba	B	Fe	Mn
	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
1	176	0.07	0.95	<0.01	124	15273	39	1107	3.9	14
2	4.2	5.7	9.5	0.45	44	430	149	672	15	0.25
3	4.2	0.79	6.3	0.24	59	208	19	82	62	1.1
4	1.6	9.1	2.3	0.11	26	1207	35	312	11	20
5	5.7	1.1	11	0.24	89	312	34	97	50	0.3
6	320	0.06	0.92	<0.01	134	14441	36	1038	3.8	20
7	36	2.0	22	0.47	91	940	99	147	3.1	0.18
8	25	2.9	11	0.97	33	242	4.8	187	1.8	0.15
9	14	1.0	13	0.43	22	226	15	120	7.2	0.06
10	14	1.2	12	0.5	21	184	9.4	115	4.7	0.09
11	6.9	0.47	2.5	0.24	25	97	4.1	84	17	0.47
12	329	0.06	0.73	<0.01	135	14899	44	939	3.3	27
13	3.1	0.29	3.2	0.16	29	87	3.7	56	98	1.4
14	9.4	6.3	8.2	0.33	57	523	59	83	0.88	0.09
15	4.1	1.8	4.0	0.09	45	912	201	42	1.6	0.08
16	12	5.8	7.6	0.63	67	191	21	142	0.63	0.06
17	4.7	0.83	7.3	0.3	55	258	35	102	6.1	1.2
18	8.2	3.2	3.1	0.06	38	565	446	62	1.7	0.07
19	21	4.2	12	0.73	46	213	11	207	1.8	0.06
20	9.7	1.2	7.3	0.49	58	142	6.0	98	1.0	0.1
21	18	0.04	0.09	0.02	25	138	3.0	115	117	160
22	15	13	1.9	0.9	244	124	2.8	80	2	0.15
23	3.7	2.6	7.1	0.39	386	284	3.5	77	229	2.6
24	3.7	3.9	4.9	0.21	83	422	44	98	39	9.2
25	371	0.08	0.56	<0.01	130	16725	35	964	6.4	15
26	330	0.09	0.28	<0.01	127	16193	35	955	50	16
27	8.5	0.99	6.8	0.53	37	157	4.2	105	2.9	0.08
28	6.4	0.62	5.5	0.27	27	188	3.3	74	45	0.73
29	5.7	0.62	5.0	0.31	38	143	3.2	74	5.3	0.35
30	6.5	1.5	6.6	0.45	53	196	9.0	111	2.6	0.11
31	16	2.8	11	0.57	62	210	7.5	181	1.3	0.12
32	9.9	0.87	11	0.35	59	197	22	98	24	0.32
33	195	0.53	1.9	0.45	167	349	17	946	8.9	14

(segue nella pagina successiva)

Tabella 7.2: Arsenico ed altri elementi in traccia nei campioni (parte 2).

Campione	As	U	V	Sb	Rb	Sr	Ba	B	Fe	Mn
	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
34	2.7	2.0	2.7	0.12	19	415	547	43	22	2.2
35	38	3.0	16	0.95	36	134	3.3	216	0.44	0.08
36	16	2.9	11	1.0	112	192	18	213	6.1	0.3
37	13	2.4	11	0.61	49	203	19	143	36	0.42
38	75	19	17	1.8	27	140	12	337	2.9	1.9
39	9.9	10	22	0.72	49	375	4.0	137	1.9	0.1
40	17	4.1	12	1.3	25	57	5.4	118	6.6	0.19
41	15	29	6	1.0	82	303	11	554	13	15
42	44	12	11	1.8	21	96	41	258	46	573
43	11	4.1	7.0	0.73	36	178	6.7	131	16	0.56
44	40	3.9	13	1.2	48	141	6.4	220	5.7	0.39
45	28	3.3	14	0.36	77	281	11	377	2.5	0.29
46	44	2.8	13	0.28	88	387	15	638	9.6	0.7
47	39	7.6	16	1.4	117	126	3.2	292	4.9	0.47
48	19	3.1	15	0.78	90	190	15	275	1.9	0.16
49	37	18	2.9	0.77	87	218	4.1	684	3.0	0.22
50	1.7	5.1	1.1	0.93	43	94	9.1	374	396	209
51	27	46	5.6	0.94	163	395	3.5	512	1.8	0.08
52	34	49	5.6	0.91	127	373	4.9	442	2.9	0.11
53	24	20	7.2	1.0	99	235	0.94	283	13	0.34
54	48	5.2	23	0.85	233	211	40	243	19	1.1
55	41	5.0	14	0.85	65	163	32	146	3.0	0.84
56	49	15	9.9	1.6	117	205	1.7	377	1.2	0.07
57	29	14	7.7	0.5	218	356	9.0	274	70	1.5
58	45	14	9.6	1.2	141	255	13	418	1.7	0.24
59	42	20	9.3	1.1	172	252	7.3	341	2.8	0.35
60	47	9.1	13	1.5	170	201	1.0	437	4.3	0.14
61	62	13	12	1.6	182	240	1.4	559	3.3	0.24
62	15	9.1	15	0.58	96	386	64	175	3.7	19
63	12	2.9	9.9	0.57	51	79	0.64	69	5.9	0.6
64	2.9	1.7	14	0.2	77	816	81	39	1.7	0.07
65	1.8	0.86	17	0.12	157	613	54	41	1.5	0.06

Tabella 7.3: Cationi, anioni e silicio nei campioni (parte 1).

Campione	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SiO ₂
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
1	561	141	33	28	2.8	12	<0.01	<0.1	1272	976	23
2	45	11	30	14	0.4	33	0.10	15	28	201	25
3	18	6.9	12	6.0	0.2	14	0.07	15	9.1	87	32
4	179	29	37	18	0.5	40	0.11	20	162	550	17
5	26	8.6	15	8.4	0.2	18	0.09	28	9.9	111	38
6	530	139	33	29	2.6	12	0.07	<0.1	1320	786	25
7	58	12	25	21	1.3	27	0.09	50	61	190	36
8	22	7.5	20	3.9	0.1	20	0.07	2.3	4.6	120	30
9	19	8.4	17	4.0	0.1	17	0.07	1.2	6.1	120	32
10	17	7.9	15	3.8	0.1	15	0.06	1.2	4.4	112	32
11	9.4	4.2	10	3.1	0.1	13	0.06	2	6.7	55	26
12	531	122	32	29	3.0	13	0.09	<0.1	1080	1018	27
13	7.9	4.2	7.9	2.9	0.1	11	0.04	0.89	5.5	44	21
14	81	12	19	9.7	0.2	37	0.08	33	21	264	33
15	144	8.2	16	2.7	0.2	42	0.11	27	7.6	434	23
16	19	6.6	20	16	0.4	21	0.06	20	14	97	31
17	22	7.7	12	6.7	0.1	21	0.08	14	4.7	99	39
18	138	9.4	21	3.8	0.2	45	0.14	45	11	408	23
19	19	6.8	17	20	0.5	20	0.07	20	15	97	29
20	12	4.8	12	7.4	0.3	8.8	0.04	8	2.3	79	28
21	13	8.7	12	3.8	0.3	8.4	0.03	0.1	16	98	40
22	16	4.6	17	4.9	0.3	9.1	0.05	11	8.2	101	24
23	17	4.7	12	9.4	0.1	12	0.03	3.9	15	87	24
24	33	15	27	13	0.1	32	0.05	50	17	150	29
25	690	156	32	31	2.9	12	0.06	<0.1	1600	1037	23
26	670	160	32	31	2.7	11	0.05	<0.1	1574	1027	22
27	12	3.4	13	7.7	0.2	7.5	0.05	5.2	3.3	85	23
28	15	4.7	12	3.6	0.1	8.3	0.04	3.3	2.5	94	23
29	12	4.6	10	4.1	0.1	8.6	0.02	8.5	7	67	28
30	15	5.2	12	8.8	0.2	8.8	0.19	10	4.8	90	29
31	15	6.2	17	14	0.3	11	0.08	11	5.3	112	34
32	19	7.7	15	1.4	0.3	11	0.06	15	8.5	100	36
33	32	5.1	36	37	4.2	18	0.08	0.3	36	201	46

(segue nella pagina successiva)

Tabella 7.3: Cationi, anioni e silicio nei campioni (parte 2).

Campione	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SiO ₂
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
34	128	7.6	15	3.8	0.2	35	0.10	18	6.5	400	15
35	13	4.8	13	17	0.1	13	0.05	5.2	4.2	91	28
36	16	5.2	15	8.3	0.5	10	0.05	6.7	5.9	103	34
37	17	6.3	15	13	0.3	13	0.06	15	10	103	30
38	19	4.8	17	27	1.1	10	0.05	8.1	5.4	145	24
39	21	6.9	15	17	0.4	29	0.05	3.2	9.3	102	23
40	14	4.1	17	16	0.5	14	0.08	2.6	6.3	97	31
41	52	13	34	33	0.3	26	0.05	37	84	190	23
42	16	4.0	17	25	1.1	12	0.06	7	5.6	117	24
43	16	5.0	14	18	0.4	12	0.07	16	9.6	87	29
44	14	4.6	15	22	1.0	12	0.06	10	7.6	102	30
45	23	9.5	18	25	0.8	16	0.07	18	16	133	43
46	28	13	20	31	0.7	19	0.07	8.5	11	206	45
47	20	7.8	26	25	1.7	13	0.06	8.4	10	170	38
48	20	6.3	17	15	1.0	16	0.07	18	6.2	109	36
49	30	12	22	23	0.5	11	0.06	3.7	25	191	12
50	15	4.2	14	21	0.6	23	0.09	0.34	12	81	19
51	44	19	31	32	0.8	13	0.06	7.2	11	318	21
52	44	18	28	28	0.8	13	0.06	9.4	14	293	20
53	30	11	23	23	1.0	14	0.06	15	13	191	27
54	23	7.9	23	23	1.6	13	0.07	14	7.8	168	40
55	24	5.2	26	34	1.5	13	0.06	11	13	173	29
56	22	7.9	19	20	1.0	12	0.06	8.3	10	144	25
57	31	9.2	21	18	0.5	13	0.08	15	4.6	190	43
58	28	10	26	26	1.0	14	0.07	7.2	3.2	221	32
59	29	9.6	26	21	0.9	15	0.08	15	5.7	188	34
60	25	8.2	20	18	1.3	12	0.05	16	10	154	32
61	30	9.8	22	21	1.4	13	0.06	16	13	179	30
62	44	11	25	22	0.5	17	0.06	13	7.2	252	34
63	22	5.6	18	17	0.7	12	0.10	31	8.6	110	36
64	33	11	20	5.3	0.1	19	0.08	54	9.9	123	39
65	29	9.9	14	4.0	0.1	12	0.05	16	5.4	141	28

Tabella 7.4: Statistica descrittiva dei campioni di acque fredde.

<i>Analita</i>	<i>Unità</i>	<i>Media</i>	<i>Mediana</i>	<i>Minimo</i>	<i>Massimo</i>	<i>Quartile inferiore</i>	<i>Quartile superiore</i>	<i>Dev. Standard</i>
As	µg/L	23	15	1.6	195	6.5	36	28
U	µg/L	7.2	3.2	0.04	49	1.4	9.1	9.8
V	µg/L	9.4	9.5	0.09	23	5.6	13	5.2
Sb	µg/L	0.67	0.57	0.02	1.8	0.31	0.95	0.45
Rb	µg/L	84	59	19	386	37	106	69
Sr	µg/L	291	212	57	1207	160	364	221
Ba	µg/L	39	9.9	0.64	547	4.0	33	93
B	µg/L	232	146	39	946	97	325	194
Fe	µg/L	25	4.8	0.44	396	1.9	17	61
Mn	µg/L	17	0.30	0.06	573	0.11	1.1	80
Ca ²⁺	mg/L	33	22	7.9	179	16	31	34
Mg ²⁺	mg/L	8.3	7.7	3.4	29	5.0	9.8	4.4
Na ⁺	mg/L	19	17	7.9	37	14	22	6.6
K ⁺	mg/L	15	16	1.4	37	5.7	22	9.6
F ⁻	mg/L	0.59	0.38	0.05	4.2	0.17	0.88	0.65
Cl ⁻	mg/L	17	13	7.5	45	12	20	9.0
Br ⁻	µg/L	68	64	24	188	53	76	26
NO ₃ ⁻	mg/L	14	11	0.10	54	6.0	17	13
SO ₄ ²⁻	mg/L	14	8.9	2.3	162	5.6	13	23
HCO ₃ ⁻	mg/L	159	120	44	550	98	190	98
SiO ₂	mg/L	30	30	12	46	24	34	7.3
T	°C	17	17	7.0	22	16	18	2.4
EC	µS/cm	330	289	123	1065	219	387	168
pH		7.0	7.1	5.8	7.9	6.8	7.3	0.43
Eh	mV	314	310	175	530	266	364	78

Tabella 7.5: Statistica descrittiva dei campioni di acque termali.

<i>Analita</i>	<i>Unità</i>	<i>Media</i>	<i>Mediana</i>	<i>Minimo</i>	<i>Massimo</i>	<i>Quartile inferiore</i>	<i>Quartile superiore</i>	<i>Dev. Standard</i>
As	µg/L	305	329	176	371	320	330	75
U	µg/L	0.07	0.07	0.06	0.09	0.06	0.08	0.01
V	µg/L	0.69	0.73	0.28	0.95	0.56	0.92	0.28
Sb	µg/L	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00
Rb	µg/L	130	130	124	135	127	134	4.6
Sr	µg/L	15506	15273	14441	16725	14899	16193	937
Ba	µg/L	38	36	35	44	35	39	3.8
B	µg/L	1001	964	939	1107	955	1038	70
Fe	µg/L	13	3.9	3.3	50	3.8	6.4	20
Mn	µg/L	19	16	14	27	15	20	5.3
Ca ²⁺	mg/L	596	561	530	690	531	670	78
Mg ²⁺	mg/L	144	141	122	160	139	156	15
Na ⁺	mg/L	32	32	32	33	32	33	0.61
K ⁺	mg/L	30	29	28	31	29	31	1.4
F ⁻	mg/L	2.8	2.8	2.6	3.0	2.7	2.9	0.17
Cl ⁻	mg/L	12	12	11	13	12	12	0.49
Br ⁻	µg/L	56	60	10	90	50	70	30
NO ₃ ⁻	mg/L	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SO ₄ ²⁻	mg/L	1369	1320	1080	1600	1272	1574	218
HCO ₃ ⁻	mg/L	969	1018	786	1037	976	1027	105
SiO ₂	mg/L	24	23	22	27	23	25	1.9
T	°C	57	57	54	60	56	58	2.2
EC	µS/cm	2978	2870	2780	3230	2800	3210	224
pH		7.0	6.6	6.4	8.1	6.5	7.1	0.72
Eh	mV	-118	-138	-181	9.7	-154	-130	74

Tabella 7.6: Tabella di correlazione sul'intero set di campioni.

	As	U	V	Sb	Rb	Sr	Ba	B	Fe	Mn	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SiO ₂	T	EC	pH	Eh
As	1.0																								
U	-0.1	1.0																							
V	-0.4	0.0	1.0																						
Sb	-0.2	0.5	0.4	1.0																					
Rb	0.3	0.2	0.0	0.1	1.0																				
Sr	0.9	-0.2	-0.4	-0.4	0.2	1.0																			
Ba	-0.1	-0.1	-0.2	-0.3	-0.2	0.0	1.0																		
B	0.8	0.2	-0.3	-0.0	0.3	0.7	-0.1	1.0																	
Fe	-0.1	-0.1	-0.3	-0.1	0.1	-0.1	-0.1	-0.1	1.0																
Mn	0.0	0.0	-0.1	0.3	-0.2	-0.0	-0.0	0.0	0.4	1.0															
Ca ²⁺	0.9	-0.2	-0.5	-0.4	0.2	1.0	0.1	0.7	-0.1	-0.0	1.0														
Mg ²⁺	0.9	-0.1	-0.4	-0.4	0.2	1.0	0.0	0.8	-0.1	-0.0	1.0	1.0													
Na ⁺	0.6	0.4	-0.2	-0.0	0.3	0.5	0.0	0.7	-0.2	-0.1	0.6	0.6	1.0												
K ⁺	0.6	0.4	0.0	0.3	0.3	0.4	-0.2	0.7	-0.1	0.1	0.4	0.4	0.7	1.0											
F ⁻	0.9	-0.0	-0.2	0.0	0.4	0.7	-0.1	0.8	-0.1	0.1	0.7	0.7	0.7	0.7	1.0										
Cl ⁻	-0.2	-0.0	-0.1	-0.3	-0.2	-0.1	0.6	-0.1	-0.0	-0.1	0.0	-0.1	0.2	-0.1	-0.2	1.0									
Br ⁻	-0.1	-0.1	-0.0	-0.2	-0.2	-0.1	0.4	-0.1	-0.1	-0.1	-0.0	-0.1	0.1	-0.1	-0.1	0.5	1.0								
NO ₃ ⁻	-0.3	0.0	0.2	-0.1	-0.1	-0.3	0.4	-0.3	-0.2	-0.1	-0.2	-0.3	0.1	-0.1	-0.3	0.6	0.3	1.0							
SO ₄ ²⁻	0.9	-0.2	-0.4	-0.4	0.2	1.0	-0.0	0.7	-0.0	0.0	1.0	1.0	0.5	0.4	0.7	-0.1	-0.1	-0.3	1.0						
HCO ₃ ⁻	0.8	-0.0	-0.5	-0.4	0.2	0.9	0.2	0.7	-0.1	-0.0	1.0	0.9	0.7	0.4	0.7	0.1	0.0	-0.2	0.9	1.0					
SiO ₂	-0.1	-0.3	0.4	-0.0	0.1	-0.2	-0.3	-0.1	-0.2	-0.1	-0.3	-0.2	-0.1	0.0	0.1	-0.2	0.1	0.2	-0.2	-0.3	1.0				
T	0.9	-0.2	-0.4	-0.4	0.1	1.0	0.0	0.7	-0.1	0.0	1.0	1.0	0.5	0.4	0.6	-0.1	-0.1	-0.3	1.0	0.9	-0.2	1.0			
EC	0.9	-0.1	-0.4	-0.4	0.2	1.0	0.1	0.8	-0.1	-0.0	1.0	1.0	0.6	0.4	0.7	0.0	-0.0	-0.2	1.0	1.0	-0.3	1.0	1.0		
pH	-0.0	0.0	-0.1	0.1	-0.2	-0.1	0.1	-0.0	0.1	0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	0.0	-0.1	-0.2	-0.1	-0.1	-0.4	-0.1	-0.1	1.0	
Eh	-0.7	0.2	0.2	0.2	-0.2	-0.8	0.0	-0.5	-0.0	-0.1	-0.8	-0.8	-0.3	-0.3	-0.5	0.1	0.3	0.1	-0.8	-0.7	0.2	-0.8	-0.8	0.1	1.0

Tabella 7.7: Indici di saturazione, per alcune fasi minerali, in alcuni campioni: campione 12 (acqua termale), campione 33 (falda di base in acquifero vulcanico, nell'area idrotermale di Viterbo), campioni 38-51-54-64 (falda di base in acquifero vulcanico, non in area idrotermale), campione 40 (falda sospesa in acquifero vulcanico), campione 15 (falda di base in acquifero sedimentario).

Fase minerale	Campione 12	Campione 33	Campione 38	Campione 54	Campione 51	Campione 40	Campione 15	Campione 64
	As: 329 µg/L	As: 195 µg/L	As: 75 µg/L	As: 48 µg/L	As: 27 µg/L	As: 17 µg/L	As: 4.1 µg/L	As: 2.9 µg/L
Calcite - CaCO_3	1.41	-0.68	-1.02	-1.69	-0.12	-1.49	0.35	-0.95
Siderite - FeCO_3	-1.78	-6.15	-2.67	-2.59	-5.08	-2.62	-4.07	-3.16
Witherite - BaCO_3	-3.39	-4.24	-4.60	-4.83	-4.61	-5.27	-2.91	-3.96
Dolomite - $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$	2.62	-2.10	-2.41	-3.62	-0.35	-3.32	-0.27	-2.15
Rhodochrosite – MnCO_3	-0.70	-1.76	-2.57	-3.56	-3.50	-3.88	-3.56	-4.17
Goethite - $\text{FeO}(\text{OH})$	1.05	6.91	4.57	4.16	6.06	4.73	5.91	5.26
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ (a)	-5.88	1.75	-1.01	-1.41	0.44	-0.79	0.24	-0.35
Magnetite - Fe_3O_4	4.18	10.57	9.54	7.93	10.09	9.86	10.59	10.47
Hematite - Fe_2O_3	4.24	15.74	11.10	10.29	14.09	11.41	13.80	12.49
Pyrite - FeS_2	-21.14	-170.76	-88.62	-91.16	-147.00	-89.34	-133.18	-104.57
Barite - BaSO_4	-0.06	-0.37	-1.54	-0.81	-1.84	-1.41	-0.38	-0.47
Anhydrite - CaSO_4	-0.29	-2.51	-3.49	-3.29	-2.97	-3.54	-2.73	-3.07
Chalcedony - SiO_2	-0.13	0.66	0.26	0.48	0.19	0.39	0.21	0.46
Quartz - SiO_2	0.21	1.15	0.71	0.94	0.64	0.85	0.66	0.91
Fluorite - CaF_2	0.00	0.20	-1.25	-0.91	-1.30	-2.07	-2.31	-3.17
Realgar – AsS	-20.23	-131.11	-69.46	-71.02	-114.12	-70.81	-104.53	-83.17
Orpiment – As_2S_3	-51.67	-335.87	-178.96	-182.60	-292.28	-182.01	-267.49	-212.97
As_2S_3 (a)	-52.75	-337.48	-180.46	-184.10	-293.77	-183.52	-268.96	-214.46
Arsenolite - As_2O_3	-9.87	-45.63	-22.66	-22.51	-40.28	-23.89	-37.90	-30.00
As_2O_5	-31.44	-28.93	-29.01	-27.39	-30.74	-29.89	-31.94	-31.66
$\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$	3.99	8.31	6.53	4.92	4.54	3.76	7.57	5.80
$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-12.37	-12.06	-13.66	-16.61	-12.93	-15.85	-13.60	-16.13
$\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-16.53	-13.04	-16.54	-20.39	-20.97	-21.14	-23.23	-23.49
Scorodite – $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-14.17	-5.37	-8.15	-7.74	-7.56	-8.38	-8.36	-8.82
log (pCO ₂)	-2.74	-3.25	-3.30	-2.45	-3.24	-3.30	-2.98	-3.31

Figura 7.1: Diagramma di Piper per le acque campionate, con evidenziazione delle due tipologie di campioni (acque fredde e termali).

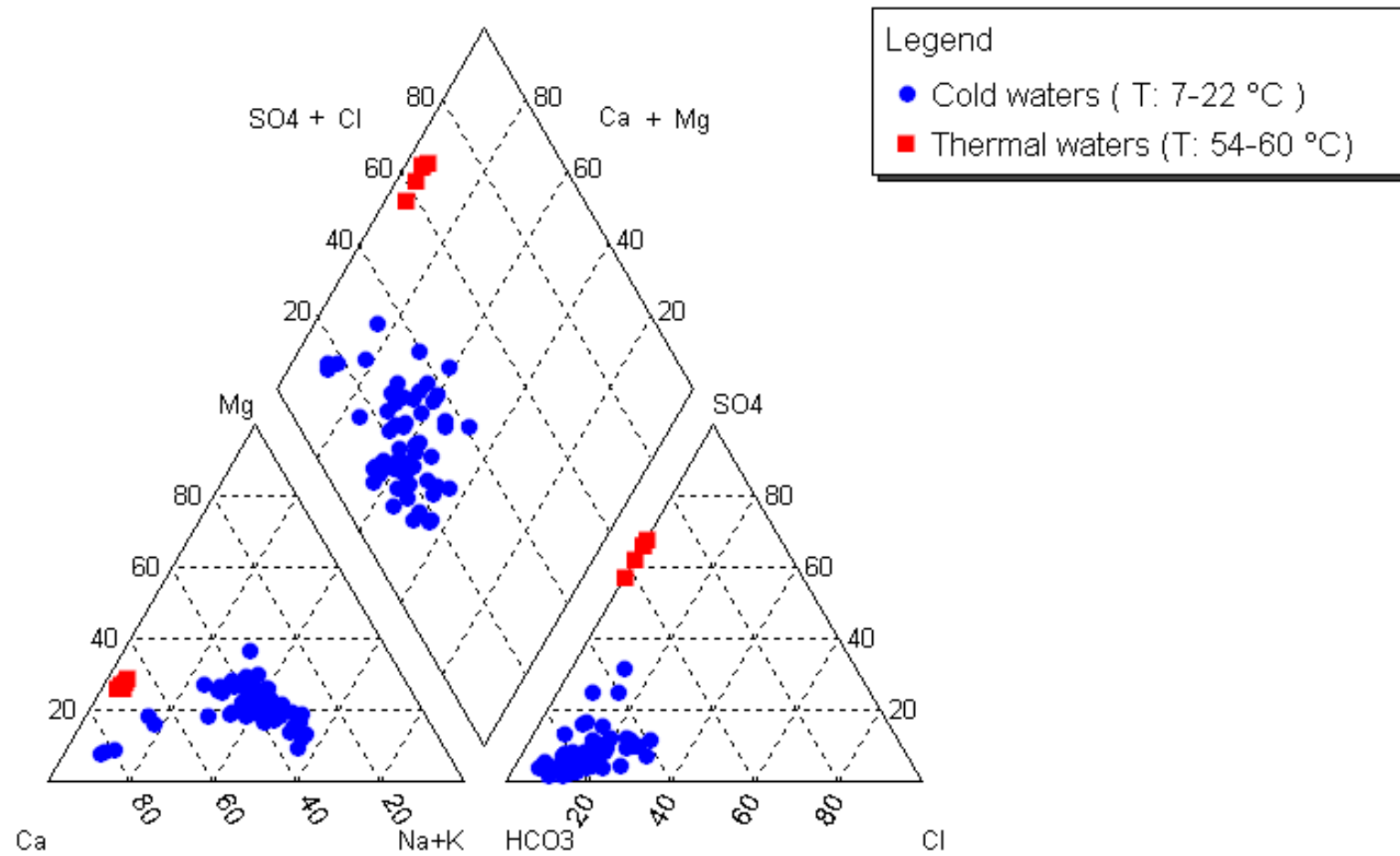


Figura 7.2: Diagrammi box-plot riguardanti la statistica descrittiva dell'arsenico.

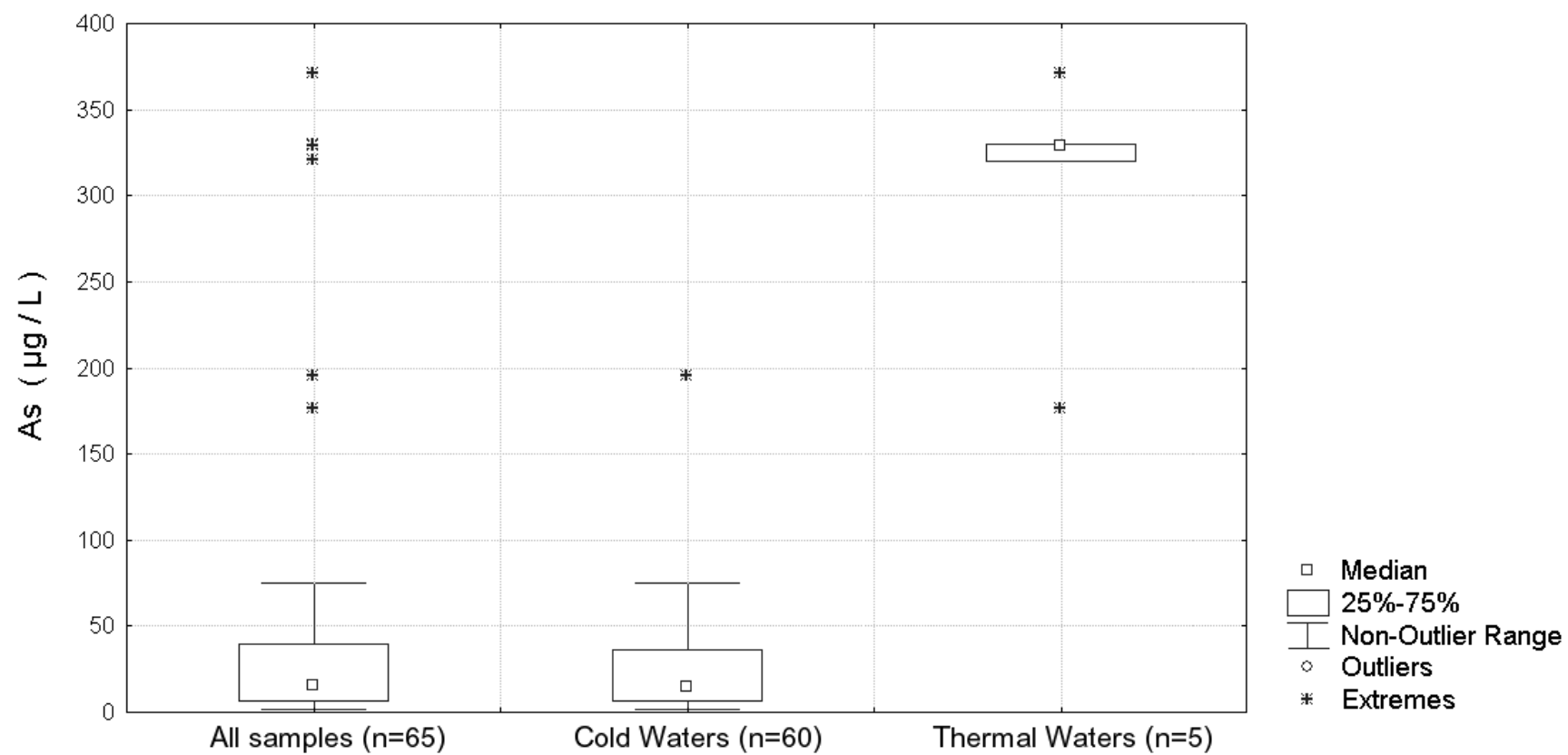


Figura 7.3: Distribuzione dei campioni di acque sul diagramma Eh-Ph, al fine della stima della speciazione.

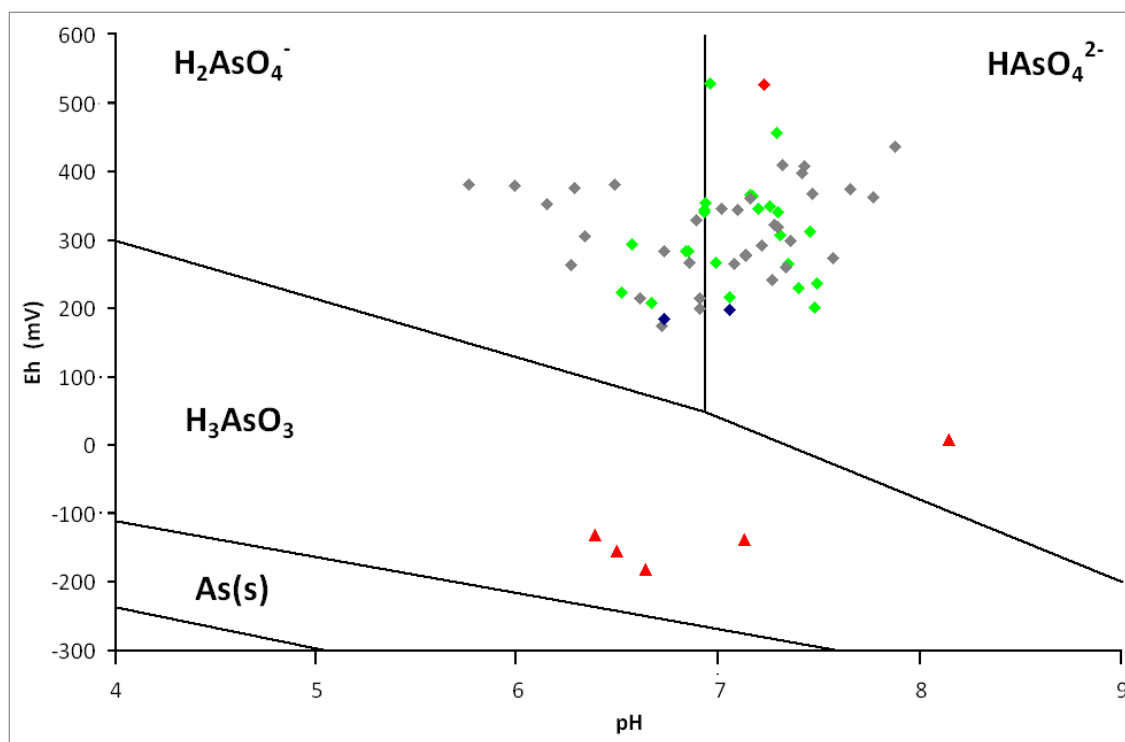
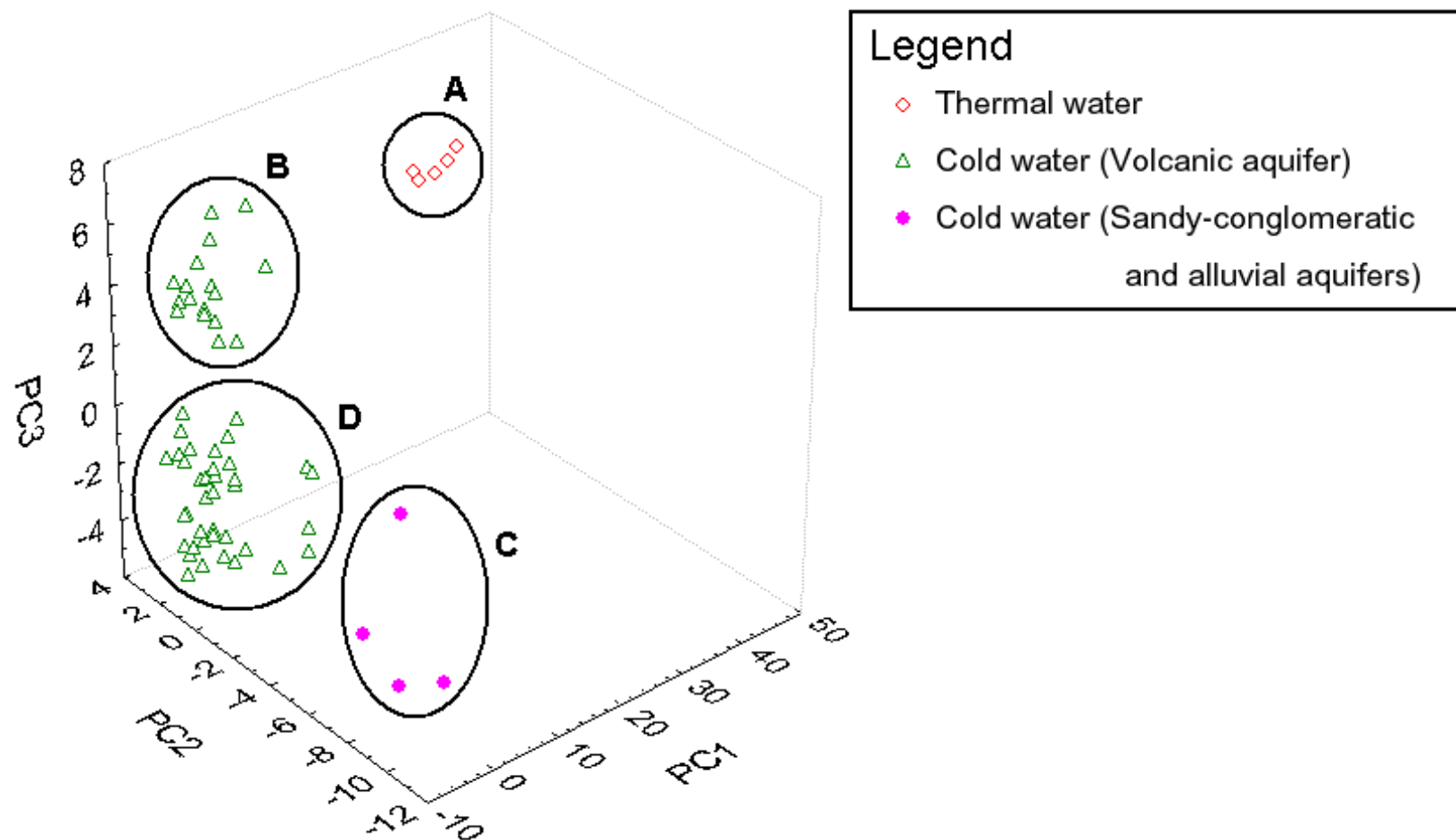


Figura 7.4: Rappresentazione scatterplot, su diagramma 3D, dell'analisi dei componenti principali.



CAPITOLO 8

DISCUSSIONE

I dati geochimici ricavati dalle attività di campionamento, posti in relazione con le conoscenze idrogeologiche dell'area in esame, hanno permesso di stabilire che la presenza di arsenico nelle acque sotterranee nella zona Cimino-Vicana è di origine geogenica e principalmente connessa con i processi idrotermali (ovvero è strettamente conseguente alla risalita di fluidi idrotermali profondi).

Le principali evidenze che supportano questa conclusione derivano dalla statistica eseguita sul set di dati di laboratorio e dalla distribuzione spaziale delle concentrazioni di arsenico nei punti di campionamento (Fig. 8.1). Inoltre, dall'integrazione dei risultati di laboratorio con l'assetto idrostratigrafico e strutturale dell'area in esame, i processi geochimici alla base dell'arricchimento in arsenico delle acque sono stati chiariti attraverso la definizione del modello concettuale di circolazione sotterranea riportato in Figura 8.2, in cui sono mostrati i diversi percorsi di flusso delle acque nell'acquifero vulcanico e nell'acquifero profondo. Grazie a questi strumenti la distribuzione di arsenico nelle acque sotterranee dell'area Cimino-Vicana può essere riassunta e illustrata nei seguenti punti fondamentali:

- la forte correlazione tra contenuto di arsenico e temperatura dell'acqua è un primo indizio circa il contributo della risalita di fluidi profondi sull'occorrenza naturale di arsenico, come del resto già dimostrato in altre aree vulcaniche italiane (Cremisini et al. 1979; Dall'Aglia et al. 2001; Aiuppa et al. 2003).
- le più alte concentrazioni di arsenico sono state misurate nelle acque termali, ovvero le acque, con temperature comprese tra 50-60°C, provenienti dall'acquifero carbonatico profondo. Queste

acque appartengono al gruppo A identificato nell'analisi dei componenti principali.

- nelle acque fredde campionate dove l'acquifero vulcanico è caratterizzato da faglie o fratture, o separato dall'acquifero profondo da strati semiconfinanti, ossia dove sussistono condizioni per il mescolamento tra acque di ricarica (infiltrazione diretta) e fluidi verticali profondi, la concentrazione di arsenico è compresa nell'intervallo 20-100 µg/L. Queste acque rientrano nel gruppo B dell'analisi dei componenti principali.
- nelle acque fredde campionate dove l'acquifero vulcanico è separato dall'acquifero profondo, quindi in condizioni che escludono i suddetti fenomeni di mescolamento, la concentrazione di arsenico nelle acque è inferiore a 10 µg/L. Queste acque appartengono in parte al gruppo C e in parte al gruppo D dell'analisi dei componenti principali.
- le acque circolanti in formazioni geologiche di natura differente mostrano alcune diversità nel contenuto di arsenico. Si può quindi ipotizzare un contributo minoritario, ma comunque non trascurabile, della mineralogia nella definizione della chimica dell'arsenico nelle acque sotterranee della zona studiata.

Sulla base di questi cinque punti possiamo ora approfondire la discussione.

8.1 Il contributo dell'idrostratigrafia nell'interpretazione della presenza naturale di arsenico nelle acque

Nella Figura 8.1, in cui sono state stimate alcune isoplete di concentrazione per l'arsenico, si nota che i punti d'acqua con un quantitativo di arsenico compreso tra 20 e 100 µg/L si raccolgono lungo una "striscia" di territorio che dall'area idrotermale si estende con orientamento NW-SE. In questa porzione di territorio il substrato delle vulcaniti è rappresentato da formazioni semipermeabili di ridotto

spessore e variamente fagliate (principalmente Flysch), e da formazioni scarsamente permeabili (i sedimenti marini Plio-Pleistocenici) ma associate a profonde fratture vulcano-tettoniche essenzialmente localizzate in corrispondenza del lago di Vico, che favoriscono la risalita di fluidi idrotermali ed il processo di mescolamento precedentemente citato (Figura 8.2, sezione a). Nell'estremità superiore destra della "striscia" presa come riferimento, ossia in prossimità dei campioni 8-9-10-21-22, le concentrazioni relativamente alte di arsenico possono essere spiegate con fenomeni di apporto laterale dai settori adiacenti dove si verifica il mescolamento con i fluidi idrotermali

Nella zona NE dell'area studiata, invece, le basse concentrazioni di arsenico misurate (minori di 10 µg/L) trovano spiegazione nella separazione tra i fluidi idrotermali in risalita e il flusso delle acque nell'acquifero vulcanico; lo spartiacque sotterraneo, individuabile osservando l'andamento delle isopieze in Figura 6.1, separa infatti la porzione NE dell'area in esame dall'influenza dell'area idrotermale e dall'interazione con i fluidi idrotermali in risalita. Inoltre, in questo settore il substrato delle vulcaniti è rappresentato dalle unità sedimentarie Plio-Pleistoceniche, scarsamente permeabili, non associate a faglie o fratture vulcano-tettoniche (Figura 8.2, sezione b). Lo spartiacque sotterraneo isola quindi un settore di acquifero in cui la circolazione idrica sotterranea è sostenuta dalle sole acque di ricarica che si infiltrano nella zona N dell'area vulcanica (per meglio visualizzare quanto detto si consiglia di confrontare la Figura 6.1 con la Figura 8.1). E' proprio in questa porzione NE dell'area studiata, infatti, che sono state riscontrate le più basse concentrazioni di arsenico.

Anche le acque provenienti da falde sospese non risentono dell'influenza dei fluidi idrotermali in risalita, venendo alimentate dalle sole acque di infiltrazione superficiale, e questo spiega i loro valori di arsenico, e generalmente anche di temperatura, più bassi rispetto ai punti d'acqua vicini (confrontare, ad esempio, il campione 39 con il vicino campione

38, oppure il campione 23 con gli adiacenti campioni 21 e 22, oppure confrontare il campione 11 con i vicini campioni 8, 9 e 10).

8.2 Il contributo della mineralogia nella presenza di arsenico e nella definizione della concentrazione di background delle acque

Oltre al ruolo dell'idrostratigrafia nella presenza naturale di arsenico nelle acque, un contributo, sebbene assai minore, è possibile attribuirlo anche alla mineralogia. Questa ipotesi è riconducibile alle differenze nelle concentrazioni di arsenico riscontrate tra acque appartenenti allo stesso settore dell'area in esame ma circolanti in formazioni geologiche differenti. Infatti, confrontando le concentrazioni di arsenico misurate nei pozzi che emungono dalla falda di base ed influenzati dalla circolazione nell'acquifero sedimentario quaternario (campioni 4, 15 e 34) con i campioni di acqua provenienti dalle falde sospese impostate nelle vulcaniti (campioni 14 e 18), si nota una evidente differenza. Questo indica che le rocce vulcaniche costituiscono una potenziale "sorgente mineralogica" che definisce il background di concentrazione di arsenico nelle acque attraverso l'interazione acqua-roccia. Tale ipotesi è ulteriormente avvalorata se spostiamo l'attenzione nell'estrema zona sud dell'area in esame, dove sono state riscontrate nette differenze nel contenuto di arsenico tra acque circolanti nelle vulcaniti (campione 63) ed acque circolanti in formazioni sedimentarie (campione 65).

L'idea sul ruolo della mineralogia nella definizione del background geochimico in arsenico delle acque è supportata anche dalla Figura 8.3, dove si notano differenze nei range di concentrazione di arsenico misurati nelle acque circolanti in formazioni di natura diversa; si evince quindi che la tipologia di roccia in cui si inserisce il percorso di circolazione sotterranea influisce in modo indiscutibile sul primario arricchimento in arsenico delle acque, cioè sull'arricchimento derivante dalla semplice circolazione nel sottosuolo (a cui può seguire, come descritto in precedenza, un arricchimento secondario per mescolamento con fluidi idrotermali).

Dalla Figura 8.3 si nota inoltre che le acque circolanti nelle vulcaniti Vicane sono in media più ricche in arsenico rispetto a quelle circolanti nelle vulcaniti Cimine. Questo riscontro è sicuramente interessante, ma saranno necessari ulteriori approfondimenti per comprendere al meglio questo aspetto.

Altri processi geochimici legati alla mineralogia potrebbero teoricamente partecipare alla definizione del contenuto in arsenico delle acque sotterranee, ma il loro ruolo è stato giudicato trascurabile nell'area Cimino-Vicana. Ad esempio, la dissoluzione ossidativa di solfuri minerali associati ad arsenico potrebbe avere luogo, ma i valori di pH misurati nelle acque (nella maggior parte dei casi ≥ 7) e le non significative correlazioni tra arsenico e solfato ed arsenico e ferro nelle acque fredde non consentono di attribuire a questo processo un contributo, neanche minimo, sulla chimica dell'arsenico. Analogamente, anche il desorbimento di arsenico da ossidi di ferro e manganese può essere escluso, in quanto sebbene le acque mostrino buone correlazioni tra arsenico e ioni competitori (B, F, HCO_3) i valori misurati di pH e l'assenza di correlazione dell'arsenico con ferro e manganese non consentono di supportare questa ipotesi.

8.3 Confronto della presenza di arsenico nell'area Cimino-Vicana con altri acquiferi vulcanici dell'Italia centro-meridionale

Negli acquiferi vulcanici italiani, con particolare riferimento all'area centro-meridionale (in cui si trova la zona Cimino-Vicana qui trattata) il fenomeno dell'occorrenza naturale di Arsenico nelle acque sotterranee è purtroppo ampiamente diffuso. La documentazione bibliografica a disposizione ci permette di affiancare i risultati del presente progetto di dottorato con i dati ottenuti da studi precedenti, al fine di compilare un interessante confronto riassuntivo (Tabella 8.1) sulla distribuzione di arsenico nelle acque sotterranee di gran parte del territorio italiano (Figura 8.4).

Dal confronto dei dati si evidenzia un'ampia variabilità del contenuto di arsenico nelle acque sotterranee, sia a livello della stessa area vulcanica sia tra aree diverse.

I valori più elevati sono stati trovati nell'area dei Campi Flegrei e dell'Isola d'Ischia, dove la presenza di arsenico è fortemente influenzata da risalite di fluidi profondi. L'ampia variabilità è principalmente correlata con il frazionamento orizzontale e verticale della circolazione idrica sotterranea, in quanto il sistema acquifero è caratterizzato dalla presenza di più falde sovrapposte che interagiscono con grado diverso con le risalite dei fluidi idrotermali profondi.

I valori più bassi sono stati invece trovati nelle aree Somma-Vesuvio ed Etna, e trovano spiegazione nella minima attività termale e dal chimismo prevalentemente bicarbonatico delle acque.

Nelle altre zone elencate in tabella 8.1 i valori di arsenico sono intermedi tra le due situazioni estreme appena illustrate.

La differenza tra i valori trovati nel sistema Cimino-Vicano e nel sistema Sabatino, entrambi localizzati nell'alto Lazio, trova spiegazione nella maggiore presenza di sorgenti termali nell'area Cimino-Vicana (sorgenti connesse con condizioni idrostratigrafiche e idrostrutturali più favorevoli alla risalita di fluidi profondi).

Nell'area dei Colli-Albani i dati a disposizione sono pochi, ma consentono di tracciare un quadro compatibile con una ridotta attività idrotermale associata ad un assetto idrostratigrafico che limita le risalite di fluidi profondi alle sole aree interessate dalle fratture vulcano-tettoniche più recenti.

Anche nel Vulture, come nei Colli Albani, i dati di arsenico sono contenuti in un range contraddistinto da valori inferiori rispetto agli altri sistemi vulcanici; in questo caso la presenza di arsenico è riconducibile all'assenza di attività termale, ad un ridotto frazionamento del flusso sotterraneo lungo la componente verticale ed a una più bassa trasmissività dell'acquifero.

Tabella 8.1: Confronto tra i dati geochimici sulla distribuzione dell'arsenico nelle acque sotterranee dell'Italia centro-meridionale.

Sistema vulcanico	Campioni analizzati	Media As ($\mu\text{g/L}$)	Range valori ($\mu\text{g/L}$)	Riferimento
Cimino-Vicano	65	45	1,6-371	Questo studio
Sabatino	60	19	1,9-128	Giuliano et al., 2006
Colli Albani	14	14	0,8-38	Dall'Aglia, 2007
Campi flegrei	26	743	1-6940	Brondi et al, 1986; Aiuppa et al., 2003
Campi flegrei	64	328	2-6939	Aiuppa et al, 2006
Isola d'Ischia	73	205	0,5-1558	Lima et al, 2003
Isola d'Ischia	93	752	3-8345	Aiuppa et al, 2006
Somma Vesuvio	55	8,3	0,9-92	Aiuppa et al, 2006
Etna	53	2,8	0,1-22	Aiuppa et al, 2006
Vulture	19	19	11-49	Dati non pubblicati

Figura 8.1: Mappa d distribuzione spaziale dei punti di campionamento, con indicate le relative concentrazioni di arsenico e con rappresentazione delle formazioni geologiche sottostanti le vulcaniti (modificata da baldi et al, 1974).

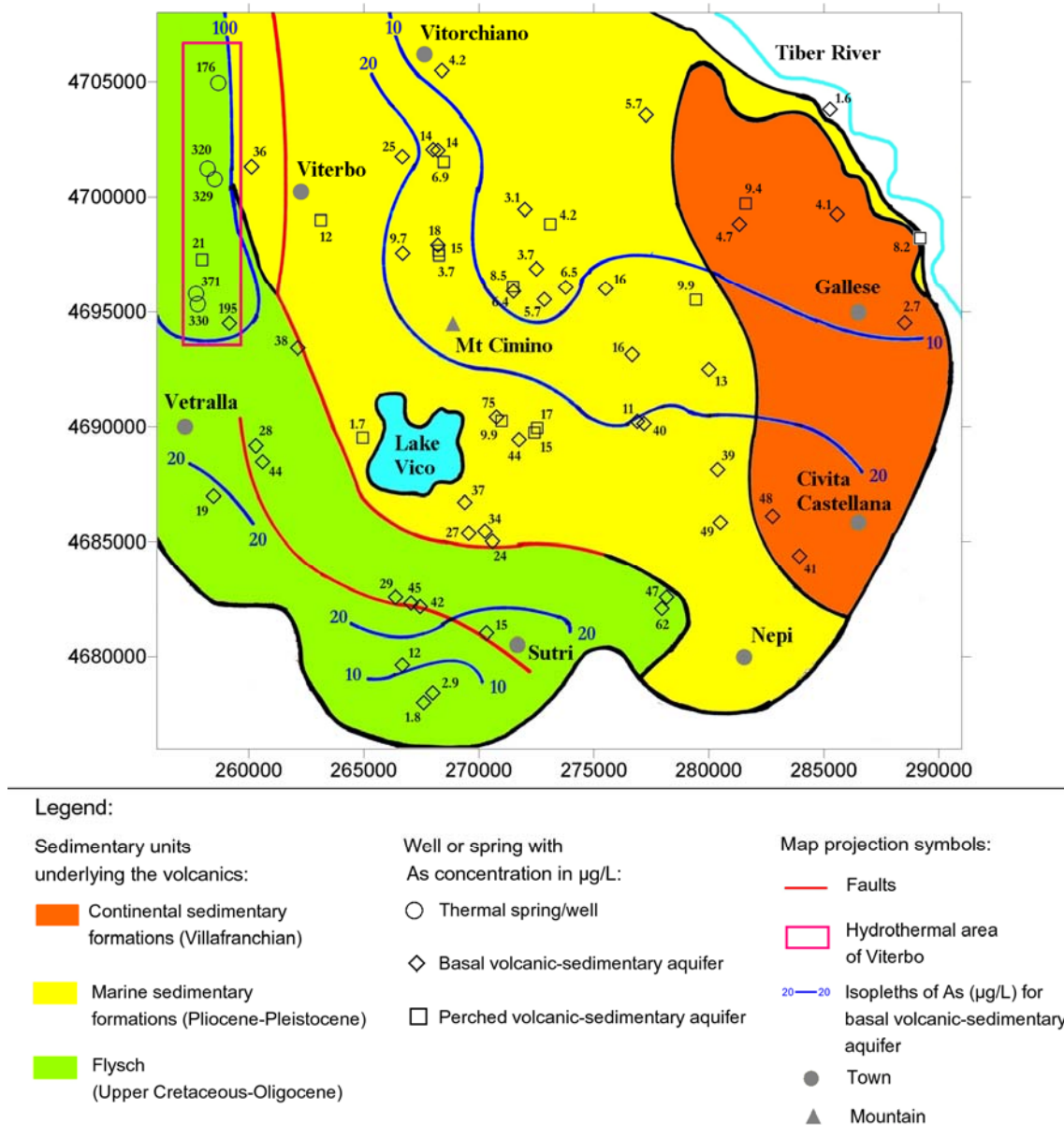


Figura 8.2: Modello concettuale di circolazione sotterranea nell'area Cimino-Vicana (parte "a", corrispondente alla sezione A-B, con orientamento W-E, riportata in Figura 6.1; parte "b", corrispondente alla sezione C-D, con orientamento N-S, riportata in Figura 6.1).

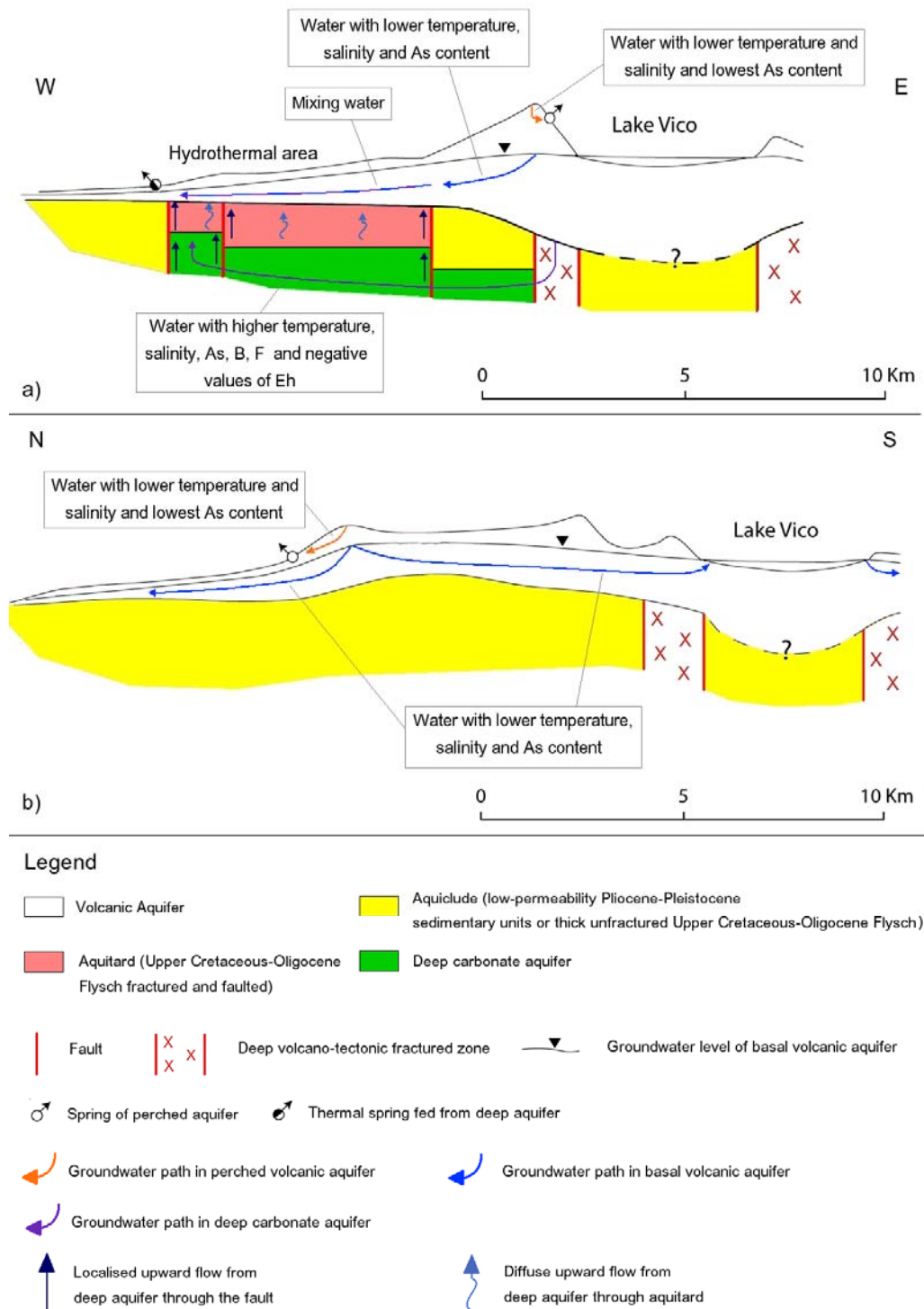


Figura 8.3: Grafici box-plot relativi alla relazione tra contenuto in arsenico e natura dell'acquifero.

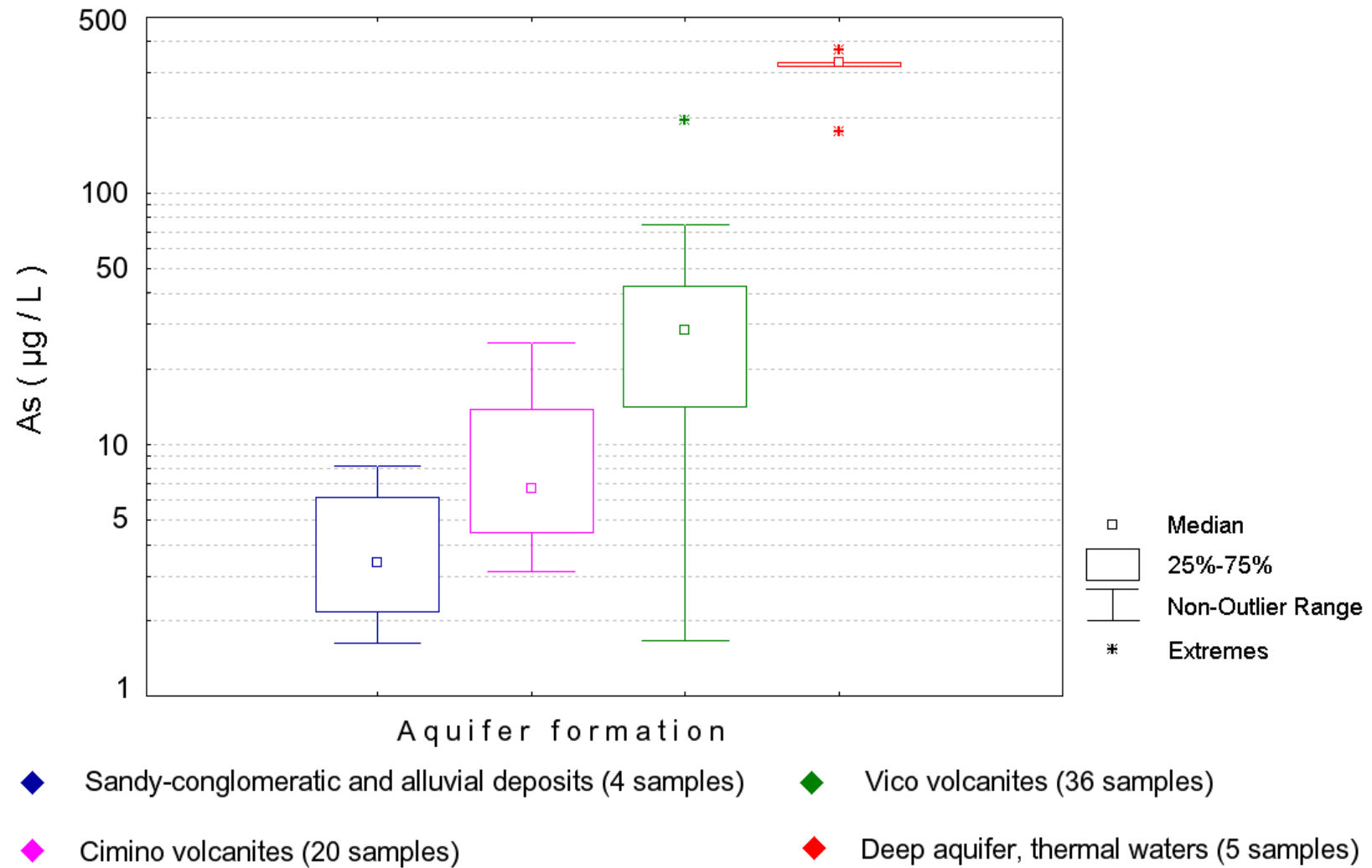
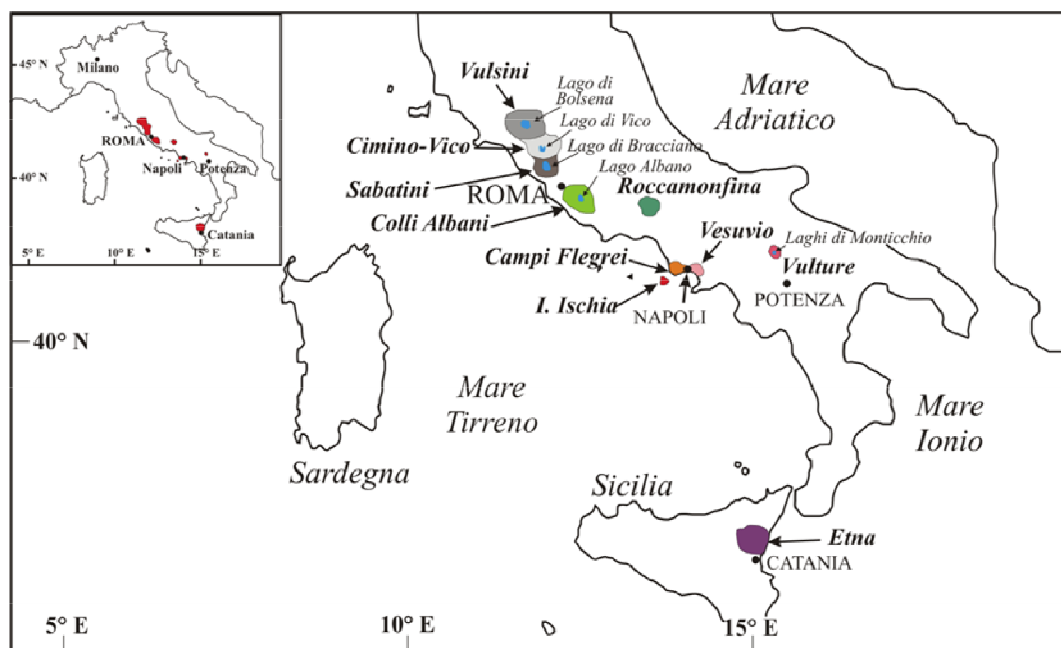


Figura 8.4: Ubicazione dei principali acquiferi vulcanici dell'Italia centro-meridionale.



CAPITOLO 9

CONCLUSIONI

Con questo progetto di dottorato si è cercato di fornire un quadro completo sulla distribuzione dell'arsenico nelle acque sotterranee dell'area Cimino-Vicana e, in particolare, si è cercato di chiarire e comprendere i principi geochimici ed idrogeologici responsabili della chimica dell'arsenico. Poiché gran parte delle acque studiate provengono da opere di captazione e da sorgenti che forniscono acqua potabile alla popolazione locale, i risultati di questo progetto hanno non solo una valenza nell'ambito delle scienze ambientali ma costituiscono un supporto fondamentale per la tutela della salute pubblica e per i competenti organi amministrativi locali.

In base ai risultati ottenuti possiamo concludere che la presenza di arsenico nelle acque sotterranee dell'area vulcanica Cimino-Vicana è principalmente legata alla risalita di fluidi profondi derivanti dall'attività idrotermale attiva nella zona in esame.

Le più alte concentrazioni di arsenico (comprese nel range 180-370 µg/L) sono state misurate in sorgenti e pozzi termali (acque con temperature comprese tra i 50 ed i 60°C), alimentate dall'acquifero idrotermale profondo.

Per le acque campionate nell'acquifero vulcanico, che per il loro range di temperatura possiamo definire acque fredde, la concentrazione di arsenico dipende dall'idrostratigrafia, dall'assetto strutturale e dalla componente orizzontale di flusso delle acque. In particolare, nei settori in cui il substrato delle vulcaniti è costituito da formazioni geologiche semipermeabili fagliate e/o fratturate (Flysch), sono state misurate concentrazioni di arsenico comprese tra i 20 ed i 100 µg/L; queste

concentrazioni sono la conseguenza del mescolamento tra fluidi idrotermali profondi in risalita e le acque di ricarica infiltrate superficialmente. In questo contesto, i campioni di acque fredde con le concentrazioni di arsenico più alte sono stati riscontrati nelle zone in cui sono presenti nel sottosuolo profonde fratture vulcano-tettoniche.

Dove l'acquifero vulcanico è ricaricato solo dalle acque meteoriche di infiltrazione superficiale, ossia dove il substrato delle vulcaniti è rappresentato da formazioni scarsamente permeabili (sedimenti Plio-Pleistocenici) e/o formazioni semipermeabili poco fratturate, concentrazioni di arsenico inferiori a 10 µg/L sono state generalmente misurate; anche in queste condizioni idrostratigrafiche sono state però a volte trovate concentrazioni di arsenico relativamente alte, a causa di acque arricchite in arsenico provenienti dalle zone di mescolamento precedentemente citate.

I risultati e le conclusioni ottenute in questa attività di dottorato possono costituire il punto di partenza su cui sviluppare l'attività di gestione delle risorse idriche nell'area Cimino-Vicana.

La comprensione dei processi geochimici e dei contributi idrostratigrafici responsabili nella chimica dell'arsenico delle acque sotterranee è infatti un importante strumento su cui basare la gestione delle opere di captazione esistenti e la pianificazione delle opere di captazione future.

BIBLIOGRAFIA

Ahamed S, Sengupta MK, Mukherjee A, Hossain MA, Das B, Nayak B, Pal A, Mukherjee SC, Pati S, Dutta RN, Chatterjee G, Mukherjee A, Srivastava R, Chakraborti D (2006) Arsenic groundwater contamination and its health effects in the state of Uttar Pradesh (UP) in upper and middle Ganga plain, India: A severe danger. *Science of the Total Environment* 370: 310-322

Aiuppa A, D'Alessandro W, Federico C, Palumbo B, Valenza M (2003) The aquatic geochemistry of arsenic in volcanic groundwater from southern Italy. *Applied Geochemistry* 18:1283-1296

Aiuppa A, Allard P, D'Alessandro W, Michel A, Parello F, Treuil M, Valenza M (2006) Mobility and fluxes of major, minor and trace metals during basalt weathering at Mt. Etna volcano (Sicily). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64:1827-1841

Aiuppa A, Avino R, Brusca L, Caliro S, Chiodini G, D'Alessandro W, Favara R, Federico C, Ginevra W, Inguaggiato S, Longo M, Pecoraino G, Valenza M (2006) Mineral control of arsenic content in thermal waters from volcano-hosted hydrothermal systems: Insights from island of Ischia and Phlegrean Fields (Campanian Volcanic Province, Italy). *Chem. Geology*, 229:313-330

Anawar HM, Akai J, Mostofa KMG, Safiullah S, Tareq SM (2002) Arsenic poisoning in groundwater: Health risk and geochemical sources in Bangladesh. *Environmental International* 27:597-604

Appleton JD (1972) Petrogenesis of potassium rich lavas from the Roccamonfina volcano, roman Region Italy. *Journal of Petrology* 13:425-456

- Baiocchi A, Dragoni W, Lotti F, Luzzi G, Piscopo V (2006) Outline of the hydrogeology of the Cimino and Vico volcanic area and of the interaction between groundwater and Lake Vico (Lazio Region, Central Italy). *Bollettino Società Geologica Italiana* 125:187-202
- Baldi P, Decandia FA, Lazzarotto A, Calamai A (1974) Studio geologico del substrato della copertura vulcanica laziale nella zona dei laghi di Bolsena, Vico e Bracciano [Geological study of the volcanites substratum in the Latium Region around the lakes Bolsena, Vico and Bracciano]. *Memorie Società Geologica Italiana* 13:575-606
- Ballantyne J.M, Moore JN (1988) Arsenic geochemistry in geothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52:475–483
- Beccaluva L, Di Girolamo P, Serri G (1991) Petrogenesis and tectonic setting of the Roman Volcanic Province, Italy. *Lithos* 26:191-221
- Bertagnini A, Sbrana A (1986) Il vulcano di Vico: stratigrafia del complesso vulcanico e sequenze eruttive delle formazioni piroclastiche [The Vico Volcano: stratigraphy of the volcanic complex and sequence of the eruptions of the pyroclastic units]. *Memorie Società Geologica Italiana* 35:699-713
- Bhattacharyya R, Chatterjee D, Nath B, Jana J, Jacks G, Vahter M (2003) High arsenic groundwater: Mobilization, metabolism and mitigation – an overview in the Bengal Delta Plain. *Molecular and Cellular Biochemistry* 253: 347–355
- Brondi M, Dall’Aglio M, Ghiara E. (1986) Elementi in traccia di interesse geochimico e tossicologico nei fluidi termali e geotermici dei Campi Flegrei e di Larderello. *Acqua e Aria*, 10:1102-1111

Capelli G, Mazza R, Gazzetti C (2005) Strumenti e strategie per la tutela e l'uso compatibile della risorsa idrica del Lazio: gli acquiferi vulcanici [Tools and strategies to the safeguard and sustainable management of water resource in Lazio: the volcanic aquifers]. Pitagora ed, Bologna

Ćavar S, Klapac T, Grubešić RJ, Valek M (2005) High exposure to arsenic from drinking water at several localities in eastern Croatia. *Science of the Total Environment* 339:277-282

Charlet L, Polya DA (2006) Arsenic in shallow, reducing groundwaters in southern Asia: an environmental health disaster. *Elements* 2:91-96

Conticelli S, Peccerillo A (1992) Petrology and geochemistry of potassic and ultrapotassic volcanism in Central Italy: petrogenesis and inferences on the evolution of the mantle sources. *Lithos* 28:221-240

Costa Gonçalves JA, Carvalho de Lena J, Paiva JF, Nalini HA, Cardoso Pereira J (2007) Arsenic in the groundwater of Ouro Preto (Brazil): its temporal behavior as influenced by the hydric regime and hydrogeology. *Environmental Geology* 53: 785-793

Cremisini C, Dall'Aglia M, Ghiara E (1979) Arsenic in Italian rivers and in some cold and thermal spring. In: *Proc. of Int. Conference on Management and Control of Heavy Metals in the Environment*, Imperial College, London:341-344

Cullen, WR, Reimer KJ (1989) Arsenic Speciation in the Environment. *Chemical Reviews* 89: 713-764

Dall'Aglione M, Giuliano G, Amicizia D, Andrenelli MC, Cicioni GB, Mastroianni D, Sepicacchi L, Tersigni S (2001) Assessing drinking water quality in Northern Latium by trace elements analysis. In: Cidu R (ed.) Proc. of the 10th Intern Symp on Water-Rock Interaction, Villasimius, Italy:1063-1066

Dall'Aglione M. (2007) Rischi alla salute da anomalie geochimiche di arsenico nel mondo, in Italia e, in particolare, in Toscana e Lazio. Atti "Conv. Accademia dei Lincei", Roma, 22 Marzo

Daniele L (2004) Distribution of arsenic and other minor trace elements in the groundwater of Ischia Island (southern Italy). Environmental Geology 46: 96-103

Del Razo LM, Arellano MA, Cebrián ME (1990) The oxidation states of arsenic in well-water from a chronic arsenicism area of northern Mexico. Environmental pollution 64:143-153

EPA (2003). Arsenic treatment technology. Evaluation handbook for small systems. 126pp

Farnham IM, Stetzenbach KJ, Singh AK, Johannesson KH (2000) Deciphering groundwater flow systems in Oasis Valley, Nevada, using trace element chemistry, multivariate statistics, and geographical information system. Mathematical Geology 32:943-968

Farnham IM, Johannesson KH, Singh AK, Hodge VF, Stetzenbach KJ (2003) Factor analytical approaches for evaluating groundwater trace element chemistry data. Analytica Chimica Acta 490:123-138

Giuliano G, Preziosi E, Pietrangeli A.B, Vivona R, Patera A, De Luca A, Barbiero G. (2006) Integrazione fra rete di monitoraggio delle acque

sotterranee e cartografia di vulnerabilità delle falde. Proposta metodologica e sperimentazione in provincia di Roma. Mem. Descr. Carta Geol. D'It, LXXII:15-66

Gómez JJ, Lillo J, Sahún B (2006) Naturally occurring arsenic in groundwater and identification of the geochemical sources in the Duero Cenozoic Basin, Spain. *Environmental Geology* 50:1151-1170

Habuda-Stanić M, Kuleš M, Kalajdžić B, Romić Z (2007) Quality of groundwater in eastern Croatia. The problem of arsenic pollution. *Desalination* 210:157–162

Hadi A, Parveen R (2004) Arsenicosis in Bangladesh: prevalence and socioeconomic correlates. *Public Health* 118: 559-564

Hall HA (2002) Chronic arsenic poisoning. *Toxicology Letters* 128: 69-72

Heinrichs G, Udflukt P (1999) Natural arsenic in Triassic rocks: A source of drinking-water contamination in Bavaria, Germany. *Hydrogeology Journal* 7:468–476

Hughes MF (2002) Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. *Toxicology Letters* 133:1–16

IRIS Integrated Risk Information System (2007) Arsenic, inorganic. US Environmental Protection Agency, Washington, DC

Jain CK, Ali I (2000) Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques. *Water Research* 34:4304-4312

Kaltreider RC, Davis AM, Lariviere JP, Hamilton JW (2001) Arsenic alters the function of the glucocorticoid receptor as a transcription factor. *Environ Health Perspect*; 109: 245-251.

Karim MM (2000) Arsenic in groundwater and health problems in Bangladesh. *Water Research* 34:304-310

Kelepetsis A, Alexakis D, Skordas K (2006) Arsenic, antimony and other toxic elements in the drinking water of Eastern Thessaly in Greece and its possible effects on human health. *Environmental Geology* 50:76-84

Kim Mj, Nriagu J, Haack S (2002) Arsenic species and chemistry in groundwater of the southeast Michigan. *Environmental Pollution* 120:379-390

Kondo H, Ishiguro Y, Ohno K, Nagase M, Toba M, Takagi M (1999) Naturally occurring arsenic in the groundwaters in the southern region of Fukuoka Prefecture, Japan. *Water Research* 33: 1967-1972

Kouras A, Katsoyiannis I, Voutsas D (2007) Distribution of arsenic in groundwater in the area of Chalkidiki, Northern Greece. *Journal of hazardous materials* 147:890-899

Kurtio P, Komulainen H, Hakala E, Kahelin H, Pekkanen J (1998) Urinary excretion of arsenic species after exposure to arsenic present in drinking water. *Archives of environmental contamination and toxicology* 34:297-305

Lima A, Cicchella D, Di Francia S. (2003) Natural contribution of harmful elements in thermal groundwaters of Ischia Island (southern Italy). *Environ. Geology*, 43:930-940

Lin YB, Lin YP, Liu CW, Tan YC (2006) Mapping of spatial multi-scale sources of arsenic variation in groundwater on ChiaNan floodplain of Taiwan. *Science of Total Environment* 370:168-181

Locardi E (1967) Uranium and Thorium in the volcanic processes. *Bulletin of Volcanology* 31:235-260
Locardi E (1973) Mineralizzazioni ad uranio in vulcaniti quaternarie del Lazio [Uranium mineralization of Quaternary volcanites in Latium Region]. *Bollettino Società Geologica Italiana* 92:541-566

Mandal BK, Suzuki KT (2002) Arsenic round the world: a review. *Talanta* 58:201235

Marinelli G (1975) Magma evolution in Italy. In: *Geology of Italy* CH Squyres (ed), The Earth Science Society of the Lybian Arab Republic, Tripoli, 165-219

Meliker JR, Franzblau A, Slotnick MJ, Nriagu JO (2006) Major contributors to inorganic arsenic intake in southeastern Michigan. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 209:399–411

Morin G, Calas G (2006) Arsenic in soils, mine tailings, and former industrial sites. *Elements* 2 :97-101

Navas-Acien A, Sharrett AR, Silbergeld EK, Schwartz BS, Nachman KE, Burke TA, Guallar E (2005) Arsenic exposure and cardiovascular disease: a systematic review of the epidemiologic evidence. *Am J Epidemiol*; 162: 1037-1049

Navas-Acien A, Silbergeld EK, Streeter RA, Clark JM, Burke TA, Guallar E (2006) Arsenic exposure and type 2 diabetes: a systematic review of the experimental and epidemiological evidence. *Environ Health Perspect*; 114: 641-648

Negossi M (2009) Esperienze di rimozione dell'arsenico nell'acqua potabile. Atti della giornata di Studio "L'arsenico nelle acque per il consumo umano. Aspetti sanitari, tecnologici e gestionali". Viterbo – 10 Dicembre 2009

Ning Z, Lobdell D, Kwok RK, Liu Z, Zhang S, Ma C, Riediker M, Mumford JL (2007) Residential exposure to drinking water arsenic in Inner Mongolia, China. *Toxicology and applied pharmacology* 222:351-356

Nordstrom DK (2002) Worldwide occurrences of arsenic in groundwater. *Science* 296:2143–2145

Paul BK (2004) Arsenic Contamination Awareness Among the Rural Residents in Bangladesh. *Social Science and Medicine* 59: 1741-1755

Peccerillo A, Manetti P (1985) The potassium alkaline volcanism of Central-Southern Italy: a review of the data relevant to petrogenesis and geodynamic significance. *Trans Geol Soc South Africa* 88:379-384

Piscopo V, Barbieri M, Monetti V, Pagano G, Pistoni S, Ruggi E, Stanzione D (2006) Hydrogeology of thermal waters in Viterbo area, central Italy. *Hydrogeology Journal* 14: 1508-1521

Rahman MM, Sengupta MK, Ahamed S, Chowdhury UK, Hossain MA, Das B, Lodh D, Saha KC, Pati S, Kaies I, Barua AK, Chakraborti D (2005) The magnitude of arsenic contamination in groundwater and its

health effects to the inhabitants of the Jalangi—one of the 85 arsenic affected blocks in West Bengal, India. *Science of the Total Environment* 338:189-200

Rossman TG, Uddin AN, Burns FJ (2004) Evidence that arsenite acts as a cocarcinogen in skin cancer. *Toxicology and Applied Pharmacology* 198:394– 404

Roy P. and Saha A. (2004). Metabolism and toxicity of arsenic: A human carcinogen. *Current science* 82: 38-45

Schreiber ME, Simo JS, Freiberg PG (2000) Stratigraphic and geochemical controls on naturally occurring arsenic in groundwater, eastern Wisconsin, USA. *Hydrogeology Journal* 8 : 161-176

Smedley PL, Kinniburgh DG (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17:517–568

Sollevanti F (1983) Geologic, volcanologic and tectonic setting of the Vico-Cimino area, Italy. *J Volcanol Geotherm Res* 17:203-217

Tchounwou PB, Centeno JA, Patlolla AK (2004) Arsenic toxicity, mutagenesis, and carcinogenesis – a health risk assessment and management approach. *Molecular and Cellular Biochemistry* 255: 47–55

Thomas R. (2003) – Practical guide to ICP-MS – Marcell Dekker: 336pp

Wang S, Mulligan C (2006) Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution. *Science of the Total Environment* 366: 701– 721

Webster, JG, Nordstrom DK (2003) Geothermal arsenic. In: Welch AH, Stollenwerk KG (eds), *Arsenic in Ground Water, Geochemistry and Occurrence*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht:101–125

Yoshida T, Yamauchi H, Sun GF (2004) Chronic health effects in people exposed to arsenic via the drinking water: dose–response relationships in review. *Toxic Applied Pharmacology* 198:243– 252

RINGRAZIAMENTI

Ringrazio il Prof. Piscopo, il Dott. Massimo Angelone ed il Dott. Carlo Cremisini per il supporto, i consigli e l'aiuto offertomi durante lo svolgimento della tesi di laurea e di questo dottorato. Un ringraziamento a loro, in particolare, anche per la pazienza dimostrata nei miei confronti quando la mia mente era più concentrata sullo studio della lingua giapponese anziché sulla geochimica.

Un ringraziamento speciale a Marco Proposito, per l'aiuto nelle attività di campionamento e per i consigli.

Infine, ringrazio tutti gli altri colleghi della sezione ACS-PROT-CHIM del centro ricerche ENEA-Casaccia (Elisa, Valentina, Maurizio, Raffaella, Renata, Maria Rita, Sandro, Giovanna, Cinzia.....) e dell'Università di Viterbo (Francesca ed Antonella) per la loro amicizia.

Grazie a tutti.