

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DELLA TUSCIA DI VITERBO
DIPARTIMENTO DI SCIENZE BIOLOGICHE ED ECOLOGICHE (DEB)

Corso di Dottorato di Ricerca in
ECOLOGIA E GESTIONE DELLE RISORSE BIOLOGICHE
XXVIII Ciclo

**ORIGINE E DISTRIBUZIONE DELL'ARSENICO IN ROCCE E ACQUE SOTTERRANEE DEL
DISTRETTO VULCANICO VICO-CIMINO: UN ESEMPIO DI APPROCCIO INTEGRATO PER
L'INDIVIDUAZIONE DI RISORSE IDRICHE PER USO POTABILE**

s.s.d. GEO/05

Tesi di dottorato di:

Dott. Maurizio Mazzuoli

Coordinatore del corso

Prof. Daniele Canestrelli

Tutore

Prof. Vincenzo Piscopo

Co-tutori

Dr.ssa Elisa Nardi

Dott. Marco Proposito

17 giugno 2016

INDICE

ABSTRACT	pag. 1
RIASSUNTO	pag. 3
INTRODUZIONE	pag. 5
CAPITOLO 1 – AREA DI STUDIO E STATO DELLE CONOSCENZE SULL’ARSENICO NELLE VULCANITI	pag. 8
1.1 Area di studio	pag. 8
1.2 Idrogeologia dell’area di studio	pag. 11
1.3 Stato dell’arte	pag. 13
1.4 Cronologia delle strategie d’intervento proposte dalla Regione Lazio per fronteggiare il “problema arsenico”	pag. 15
CAPITOLO 2 – MATERIALI E METODI	pag. 18
2.1 Criteri e modalità di campionamento	pag. 18
2.1.1 <i>Campionamento rocce</i>	pag. 18
2.1.2 <i>Campionamento acque</i>	pag. 19
2.2 Preparazione ed analisi dei campioni	pag. 22
2.2.1 <i>Preparazione dei campioni di roccia e dissoluzione acida</i>	pag. 22
2.2.2. <i>Procedure di laboratorio</i>	pag. 22
2.2.3 <i>Tecniche di laboratorio</i>	pag. 24
2.3 Metodi di elaborazione geostatistica (<i>kriging</i>)	pag. 25
2.4 Caratterizzazione idrogeologica delle acque	pag. 26
CAPITOLO 3 – PRESENTAZIONE DEI DATI	pag. 28
3.1 Caratterizzazione delle rocce	pag. 28
3.1.1 <i>Contenuto dell’arsenico delle rocce</i>	pag. 29
3.1.2. <i>Cinetiche di lisciviazioni in batch e in condizioni statiche</i>	pag. 33
3.1.3 <i>Estrazioni sequenziali (BCR)</i>	pag. 38
3.1.4 <i>Isoterme di adsorbimento</i>	pag. 40
3.1.5 <i>Diffrattometria ai raggi X</i>	pag. 42

3.1.6 <i>Analisi al SEM</i>	pag. 45
3.1.7 <i>Analisi XANES</i>	pag. 47
3.2 Caratterizzazione delle acque	pag. 48
3.2.1 <i>Distribuzione dell'arsenico alla scala del sistema Idrogeologico</i>	pag. 48
3.2.2 <i>Distribuzione dell'arsenico nelle acque sotterranee dei domi cimini</i>	pag. 54
CAPITOLO 4 – DISCUSSIONE	pag. 62
4.1 Mobilità dell'arsenico e interazioni acqua-roccia	pag. 62
4.2 Distribuzione dell'arsenico nelle acque sotterranee	pag. 68
CAPITOLO 5 – CONCLUSIONI	pag. 72
BIBLIOGRAFIA	pag. 77

INDICE DELLE FIGURE

Figura 1.1 – Ubicazione dell’area di studio.	pag. 8
Figura 1.2 – Distribuzione dei domi cimini (da Cimarelli e De Rita, 2006).	pag. 9
Figura 1.3 – Vista tridimensionale NW del complesso dei domi cimini. Tutto il settore risulta sollevato rispetto le zone circostanti ad opera dell’intrusione dei criptodomi (da Cimarelli e De Rita, 2006).	pag. 10
Figura 1.4 – Evoluzione del vulcano di Vico. a) fase effusiva con formazione dello strato vulcano; b) inizio attività esplosiva con formazione della caldera e messa in posto delle prime unità ignimbritiche e formazione del Monte Venere (Cimarelli e De Rita, 2008).	pag. 11
Figura 1.5 – Carta idrogeologica semplificata dell’area vulcanica cimino-vicana.	pag. 12
Figura 2.1 – Siti di campionamento delle rocce e geologia dell’area di studio (da Carta Geologica d’Italia – Foglio 137 “Viterbo” e Foglio 143 “Bracciano”).	pag. 20
Figura 2.2 – Ubicazione dei pozzi e della sorgente campionati per le analisi chimiche delle acque nel comune di Corchiano e Gallese.	pag. 21
Figura 2.3 – Ubicazione delle sorgenti campionate all’interno dell’areale del Complesso dei Monti Cimini.	pag. 22
Figura 2.4 – Carta degli acquiferi saturi ricostruita in base alle idrostratigrafie. (da Armiento et al., 2015).	pag. 27
Figura 3.1 – Stratigrafia del sondaggio eseguito nell’area termale di Viterbo in Loc. Bagnaccio.	pag. 29
Figura 3.2 – Ubicazione del transetto eseguito nell’area termale di Viterbo; in evidenza il flusso di calore (da Cataldi et al., 1976, modificato) (A), il sistema di faglie e litologia (B).	pag. 31
Figura 3.3 – Separazione manuale delle scorie nere dalla pasta di fondo in un campione di Ignimbrite C.	pag. 32
Figura 3.4 – Confronto tra il contenuto di scorie nere nei campioni MZ37 e TT.	pag. 33
Figura 3.5 – Confronto tra le curve di rilascio dei campioni di Ignimbrite C TT e P3, ottenute dalle prove di cinetica in batch.	pag. 33
Figura 3.6 – Curva di rilascio del campione di Ignimbrite Cimina MZ12, ottenuta dalla cinetica in batch.	pag. 34

Figura 3.7 – Confronto tra le curve di rilascio dei campioni di travertino MZ102 e P6, ottenute dalle prove di cinetica in batch.	pag. 34
Figura 3.8 – Percentuale di rilascio di arsenico del campione MZ64 (Ignimbrite A) ottenuta dalla cinetica in batch.	pag. 35
Figura 3.9 – Confronto tra i campioni P3 e TT al termine delle prove in condizioni statiche.	pag. 37
Figura 3.10 – Percentuale di arsenico rilasciato nei 3 step previsti dalla procedura di estrazione sequenziale (BCR) e nell’attacco acido del residuo finale.	pag. 39
Figura 3.11 – Isotherma di adsorbimento del campione TT.	pag. 40
Figura 3.12 – Isotherma di adsorbimento del campione MZ59.	pag. 41
Figura 3.13 – Isotherma di adsorbimento del campione MZ33.	pag. 41
Figura 3.14 – Isotherma di adsorbimento del campione MZ33 mantenendo il pH a circa 6.	pag. 42
Figura 3.15 – Diffrattogramma del campione MZ44.	pag. 43
Figura 3.16 – Diffrattogramma del campione MZ45.	pag. 43
Figura 3.17 – Confronto tra i diffrattogrammi del campione TT e quelli dei suoi costituenti (scoria nera e matrice rossa).	pag. 44
Figura 3.18 – Diffrattogramma del campione di travertino P1 (profondità di 7 metri) prelevato dal carotaggio eseguito nell’area termale di Viterbo.	pag. 45
Figura 3.19 – Confronto tra i diffrattogrammi di P3 e TT.	pag. 45
Figura 3.20 – Foto al SEM e analisi EDX della scoria nera prelevata dal Campione TT.	pag. 46
Figura 3.21 – Foto al SEM e analisi EDX del campione P3, lappato, lucidato ed inglobato nella resina.	pag. 46
Figura 3.22 – Foto al SEM e analisi EDX di granuli dispersi del campione P3.	pag. 47
Figura 3.23 – Spettri a confronto dei campioni analizzati alla luce di sincrotrone.	pag. 48
Figura 3.24 – Curve di frequenza cumulata relative alla concentrazione di Arsenico nella falda di base e nelle falde sospese (da Armiento et al., 2015).	pag. 49
Figura 3.25 – Curve di frequenza cumulata relative alla concentrazione di arsenico nella falda di base e nelle falde sospese in rocce cimine e vicane (da Armiento et al., 2015).	pag. 49

Figura 3.26 – Curve di frequenza cumulata per le differenti classi di acquifero (da Armiento et al., 2015, modificato).	pag. 50
Figura 3.27 – a) dati di partenza e b) dati log-trasformati dell'acquifero di base (da Armiento et al., 2015).	pag. 51
Figura 3.28 – a) <i>Ordinary Kriging</i> (OK1) dell'intero acquifero di base con il relativo grafico di validazione e b) <i>Ordinary Kriging</i> (OK2) con raggruppate le concentrazioni $\geq 30 \mu\text{g/L}$ e relativo grafico di validazione (da Armiento et al., 2015).	pag. 52
Figura 3.29 – a) <i>Disjunctive Kriging</i> (DK1) con soglia = $10 \mu\text{g/L}$ e b) <i>Disjunctive Kriging</i> (DK2) con soglia = $30 \mu\text{g/L}$ (da Armiento et al., 2015).	pag. 52
Figura 3.30 – Sezione geologica (A) e distribuzione dell'arsenico nelle acque Sotterranee (B) del settore del territorio comunale di Corchiano.	pag. 53
Figura 3.31 – Ubicazione delle sorgenti cimine considerate nello studio. Nel riquadro sono evidenziate le sorgenti campionate nel comune di Canepina.	pag. 54
Figura 3.32 – Diagramma di Schoeller relativo alle acque delle sorgenti campionate sul (A) Monte Cimino (1 – 6) e (B) nel comune di Canepina (7 – 22).	pag. 59
Figura 3.33 – Diagrammi di Piper relativi alle acque delle sorgenti campionate sul (A) Monte Cimino (1 – 6), (B) nel comune di Canepina (7 – 22) e ad alcuni campioni d'acqua della falda di base (C) (da Spaziani, 2010).	pag. 60
Figura 3.34 – Diagramma di Chebotarev relativo alle acque delle sorgenti Campionate sul Monte Cimino (1 – 7) e nel comune di Canepina (7 – 22).	pag. 61
Figura 4.1 – Curve di rilascio dei campioni A) TT e P3; B) MZ12; C) P6 e MZ102; D) MZ64 relative alle Figure 3.5, 3.6, 3.7 e 3.8 riportate nel Capitolo 3.	pag. 64
Figura 4.2 – Diagramma di fase Eh-pH dell'arsenico.	pag. 65
Figura 4.3 – Schema semplificato del complesso vulcanico Cimino-Vicano. Influenza del percorso delle acque sotterranee e del tipo di litologia permeata sulla concentrazione di arsenico nelle acque sotterranee.	pag. 71

INDICE DELLE TABELLE

Tabella 1.1 – Contenuto di arsenico negli acquiferi vulcanici italiani (da Biocchi et al., 2011).	pag. 7
Tabella 2.1 – Dettaglio delle analisi delle acque di falda considerate (*dati non pubblicati).	pag. 19
Tabella 2.2 – Schema riassuntivo delle soluzioni impiegate nel procedimento di estrazione sequenziale.	pag. 24
Tabella 2.3 – Suddivisione in classi di acquifero e principali caratteristiche delle vulcaniti in studio.	pag. 27
Tabella 3.1 – Litologia, concentrazione di arsenico e provenienza dei campioni utilizzati per i test di laboratorio.	pag. 28
Tabella 3.2 – Elaborazione statistica di base relativa al contenuto di arsenico nei 101 campioni di rocce raccolte in affioramento all'interno dell'area di studio.	pag. 30
Tabella 3.3 – Contenuto di arsenico nei 101 campioni di affioramenti rocciosi: stratificazione dei dati per classi d'acquifero.	pag. 30
Tabella 3.4 – Confronto del contenuto di arsenico (totale, riferito alle scorie nere e alla pasta di fondo) in due campioni di Ignimbrite C; nd: non determinato.	pag. 32
Tabella 3.5 – Percentuale di arsenico rilasciata in condizioni statiche dai campioni TT e P3, a differenti rapporti solido/liquido e tempi di lisciviazione.	pag. 36
Tabella 3.6 – Percentuale di arsenico rilasciato dopo 2 mesi, a differenti rapporti solido/liquido, dalla scoria nera e dalla matrice rossa separate dal campione TT.	pag. 36
Tabella 3.7 – Percentuale di arsenico rilasciata dal campione di Ignimbrite Cimina MZ12 nelle prove in condizioni statiche a 1 settimana e a 2 mesi.	pag. 37
Tabella 3.8 – Percentuale di arsenico rilasciata dai due campioni di travertino a differenti rapporti solido/liquido e tempi di lisciviazione.	pag. 38
Tabella 3.9 – Percentuale di arsenico estratta nei vari step della procedura di estrazione sequenziale.	pag. 39
Tabella 3.10 – Relazione tra la distanza dalla zona termale e il contenuto	

di zolfo e altri elementi (espressi come ossidi) dei campioni analizzati.	pag. 39
Tabella 3.11 – Confronto tra i valori di pH all’equilibrio.	pag. 41
Tabella 3.12 – Fasi mineralogiche riscontrate nelle litologie analizzate utilizzando diffrattometria ai raggi X.	pag. 42
Tabella 3.13 – Classe di acquifero (C.A.), coordinate, quota, misure di portata e Indice di Meinzer (I.M.) delle 22 sorgenti campionate. CI: Ignimbrite Cimina; LD: lave in domi; VI: ignimbriti vicane.	pag. 55
Tabella 3.14 – Parametri chimico-fisici delle 22 sorgenti rilevate nelle campagne di misura.	pag. 56
Tabella 3.15 – Confronto tra le concentrazioni ottenute per gli ioni maggiori nelle campagne di febbraio e novembre 2015.	pag. 57
Tabella 3.16 – Parametri chimico-fisici relativi a 11 campioni di acqua appartenenti alla falda di base (da Spaziani, 2010, modificato).	pag. 58
Tabella 3.17 – Concentrazione di arsenico determinato nelle varie campagne di misura effettuate nel corso dell’anno 2015.	pag. 59
Tabella 4.1 – Valori di pH e Eh dei campioni utilizzati per i test di cessione.	pag. 65
Tabella 4.2 – Percentuale di arsenico estratta nei vari step della procedura di estrazione sequenziale e contenuto percentuale dello zolfo.	pag. 66

ABSTRACT

The research activities carried out and reported in this thesis concern the occurrence of arsenic in groundwater of the Cimino-Vico volcanic area (central Italy). Groundwater resources are currently widely used for local drinking water supply and irrigation. The Cimino-Vico system presents a complex groundwater circulation, which includes a continuous basal aquifer, discontinuous perched aquifers, groundwater flows at high altitude, and local interactions with rising thermal fluids.

Data on arsenic concentrations in 250 water samples from springs and wells, 101 samples from rock outcrops, and 3 rock samples from a core drilled in the thermal area of Viterbo, were taken into account and combined together with existing information.

The approach applied included leaching tests, sequential extraction tests (to investigate the arsenic behavior relatively to the water-rock interaction) and a geostatistical modeling of data. This integrated approach allowed to identify and preliminarily quantify water resources with an arsenic concentration below 10 µg/L, the present limit for drinking water.

The leaching tests showed a low arsenic release ($< 1\%$) for all lithologies analyzed. This result was subsequently confirmed by sequential extraction tests, performed on four samples of Vico Ignimbrite. In addition, the results showed that more than 90% of arsenic is retained until the last step. The behavior of the core drilling sample showed a different response, because of the significant percentage of arsenic which was found to be linked to Al-, Fe- and Mn oxides (56%). This different behavior is probably due to the interaction with the geothermal fluids: during the rise of geothermal fluids, As^{3+} is oxidized to As^{5+} as it interacts with atmospheric oxygen. The As^{5+} species is then sorbed depending on pH and availability of sorption sites of oxide minerals (such as amorphous Al-, Mn- and Fe oxides and hydroxides).

Results highlight that arsenic concentrations in groundwater are influenced by type of aquifer, groundwater flow path, arsenic content of the aquifer rocks, and interaction with fluids rising from depth. Waters circulating in the Vico volcanics have high concentrations of arsenic, both for basal and perched aquifers. A large percentage of the waters associated to these rocks have arsenic contents higher than 10 µg/L (82% for basal, 40% for perched). On the contrary, waters circulating in the Cimino volcanics present lower arsenic contents:

only 30% of basal and 10% of perched aquifers have waters with arsenic concentrations higher than 10 µg/L. Specifically, these good quality waters are found in the basal aquifer constituted by fissured rocks of the Cimino complex, and at high altitude in the lava domes of the same complex.

Based on the results obtained in this study, the following recommendations have been defined to facilitate a sustainable withdrawal of this naturally contaminated resources:

1. To avoid the realization of wells close to hydrothermal areas;
2. To limit the drawdown induced by the pumping from wells;
3. To prefer the exploitation of aquifers characterized by short flow path (i.e. with less water-rock interactions);
4. To prefer aquifers hosted in rocks characterized by low arsenic concentration.

The minimum yield of groundwater suitable for human consumption in the hydrogeological volcanic system is about 5,7 L/s per km², about 32×10^6 m³/y (about 1.015 L/s) (Baiocchi et al., 2006). The instream flows were calculated using the method adopted by the Provincia Autonoma di Trento, Italy (DPR 22.12.1986), for the NE sector of the system (about 178 km²).

Maintaining at least the 50% of this resource to limit the impact on fluvial ecosystems, a drinking water amount for the needs of about 170.000 inhabitants (250 L/s) is still available, avoiding part of the expensive treatment plants scattered over the area.

Same considerations can be done for the Cimino Mountain (about 56 km²), where 300 L/s would be available, i.e. 150 L/s available for human consumption. In this case the withdrawal of groundwater may occur through horizontal drainage systems, taking into account the topographical and hydrogeological characteristics of the area. Such a solution would have the further advantages of producing limited cones of depression and of energy saving since it would work without the use of any electric pump.

RIASSUNTO

Questo lavoro di dottorato ha come oggetto lo studio delle interazioni acqua-roccia che avvengono all'interno degli acquiferi vulcanici nell'area del Cimino-Vico (Italia centrale) con particolare attenzione per ciò che concerne l'arsenico. Le acque sotterranee dell'area indagata sono ampiamente utilizzate per il locale approvvigionamento e per l'irrigazione. Il sistema idrogeologico mostra una complessa circolazione idrica sotterranea comprendente un acquifero di base continuo, acquiferi sospesi discontinui, un settore dove la falda di base è localmente sollevata in quota e un'area termale.

Al fine di definire i criteri da seguire per la captazione sostenibile di acque ospitate in acquiferi vulcanici da destinare ad uso potabile, sono state campionate sia acque che rocce nell'area di studio. 250 campioni provenienti da sorgenti e pozzi sono stati caratterizzati idrogeologicamente in base alla falda e al distretto vulcanico di appartenenza definendo così delle classi di acquifero. Per quanto riguarda le rocce, sono stati esaminati 101 campioni, comprendenti le principali litologie in affioramento, ai quali sono stati aggiunti ulteriori 3 campioni provenienti da due carotaggi eseguiti nell'area termale di Viterbo. Da uno di questi sondaggi, eseguito in corrispondenza di una risalita termale, è stato prelevato un campione di Ignimbrite C di Locardi: principale prodotto dell'attività vicana, nonché principale roccia acquifera. Ciò ha permesso di studiare le alterazioni dovute all'interazione con questi fluidi termali di risalita e di esaminare e confrontare la stessa litologia interessata o meno da termalismo.

Con riferimento alle acque, i risultati evidenziano che la concentrazione di arsenico delle falde è influenzata oltre che dall'apporto diretto dovuto ai fluidi di risalita termale, anche dal tipo di falda, dal percorso di flusso idrico compiuto dalle acque sotterranee e dal contenuto di arsenico delle rocce acquifere. Inoltre è stato evidenziato come le acque circolanti nelle vulcaniti vicane presentino spesso un contenuto di arsenico superiore ai 10 µg/L (82% per la falda di base e 40% per la falde sospese). Al contrario, nelle vulcaniti cimine soltanto il 30% delle acque ospitate nella falda di base e il 10% nelle falde sospese hanno concentrazioni di arsenico superiori a 10 µg/L.

Attraverso un approccio integrato comprendente test per valutare la mobilità dell'arsenico e definire a quale fase questo elemento sia maggiormente affine (test di lisciviazione e di

estrazioni sequenziali) e con il supporto di un modello geostatistico dei dati, è stato possibile identificare e provvisoriamente quantificare risorse idriche con tenori di arsenico in accordo con gli attuali limiti di legge, potenzialmente disponibili per l'uso potabile.

Le acque ospitate nella falda di base del settore nord-orientale del sistema idrogeologico studiato (178 km²), risultano essere quelle più idonee per un loro impiego ad uso potabile. Considerando il rendimento dell'intero sistema (5,7 L/s per km²), in quest'area sarebbero potenzialmente disponibili 1.015 L/s.

Infine, dall'indagine di dettaglio condotta sulle sorgenti in quota dei domi cimini, è stato evidenziato come sia possibile evitare i costi destinati all'istallazione e al mantenimento di impianti di trattamento. Con una diversa gestione di queste risorse senza danneggiare gli ecosistemi ad essi connessi, sarebbero comunque disponibili 150 L/s da destinare al locale fabbisogno.

INTRODUZIONE

La problematica legata al reperimento di acque di buona qualità da destinare ad uso potabile è da sempre al centro delle attività umane. Il comune denominatore delle principali civiltà che hanno maggiormente prosperato nella storia dell'uomo è stato proprio la disponibilità di questa risorsa basilare allo sviluppo della vita. In tale contesto, le acque sotterranee rivestono un ruolo di primo ordine, in quanto principali fonti di acqua potabile grazie anche alla capacità delle rocce acquifere di renderle tali. Proprio l'interazione acqua-roccia ha un importante ruolo nel caratterizzare la risorsa idrica, determinandone i contenuti degli elementi maggiori (presenti nell'ordine dei mg/L), ma anche e soprattutto degli elementi in traccia (presenti nell'ordine dei µg/L). Nonostante la concentrazione di quest'ultimi sia inferiore di tre ordini di grandezza rispetto a quella degli elementi maggiori, gli elementi in traccia rivestono un ruolo determinante nel definire la qualità delle acque. È questo il caso dell'arsenico, elemento in traccia naturalmente presente a diverse concentrazioni nelle acque di molti tipi di acquiferi, in particolare in quelli vulcanici.

Casi di contaminazione in regioni con evidenti manifestazioni geotermiche sono documentati in tutto il mondo: Giappone, Kamchatka (Russia), Nuova Zelanda, Cina, Cile, Bolivia, Argentina (Smedley & Kinniburgh, 2002; Blanco et al., 2006; Zhang et. al., 2008; Yoshizuka et al., 2010). Proprio in Argentina (pianura di Chaco-Pampean - Argentina centrale) è presente un'estesa zona vulcanica (circa un milione di km²) con acque di falda in cui la concentrazione di arsenico è mediamente 255 µg/L, ma può arrivare fino a punte di 11.500 µg/L (Nicolli et al., 1989), coinvolgendo almeno due milioni di persone. Tale area presenta depositi quaternari limosi, intervallati da ceneri vulcaniche di tipo riolitico e dacitico (Smedley & Kinniburgh, 2002).

Nel mondo, tra i rimedi più diffusi per risolvere il problema di acque con elevata concentrazione di arsenico vengono utilizzati impianti di trattamento che sfruttano l'affinità dell'arsenico con sali di ferro, alluminio e manganese (Edwards, 1994). In Cile, per esempio, le popolazioni delle maggiori città sono rifornite di acqua trattata proveniente dai fiumi Toconce e Loa (Karcher et al., 1999), anche se le comunità rurali ancora utilizzano risorse idriche non trattate contenenti arsenico.

Con il Decreto legislativo 31/2001, l'Italia ha recepito la direttiva della Comunità Europea 98/83/CE che ridefinisce i limiti di concentrazione dei microelementi nelle acque da destinare al consumo umano. Il recepimento della direttiva ha comportato un drastico abbassamento del limite di concentrazione dell'arsenico da 50 a 10 µg/L, causando non pochi disagi a molti comuni italiani.

Gli Stati membri della UE avrebbero dovuto adeguarsi ai nuovi limiti di legge entro dicembre 2003. Tuttavia, alcune regioni italiane, tra cui il Lazio, usufruirono di due proroghe triennali previste dalla direttiva (spostando il termine ultimo a dicembre 2009). A dicembre 2010 l'Italia chiese un'ulteriore proroga di un anno. Questa venne concessa dalla UE nel marzo 2011, fissando le scadenze a dicembre 2012. Nonostante più di dieci anni di deroghe, a gennaio 2013 l'Italia ancora non aveva risolto il “problema arsenico”. Su richiesta della Regione Lazio, il Consiglio dei Ministri nominò un Commissario Delegato per fronteggiare questa emergenza. È stato così redatto un piano d'azione che ha previsto la costruzione e messa in opera di 83 potabilizzatori distribuiti sul territorio (coinvolgendo 52 comuni), per i quali sono state stanziare ingenti risorse. Si tratta di un'importante risposta a questo problema, benché molto dispendiosa.

La Regione Lazio comprende una vasta area vulcanica peritirrenica estesa dalla Toscana alla Campania. Le risorse idriche sotterranee presenti in questo areale sono ampiamente utilizzate a scopo idropotabile per soddisfare la richiesta di circa due milioni di abitanti, nonché per il sostentamento delle attività economiche presenti. Le concentrazioni di arsenico nelle acque sotterranee delle aree vulcaniche del centro e sud Italia variano sia all'interno del singolo sistema acquifero sia tra i diversi sistemi acquiferi. In particolare, come si può vedere dalla Tabella 1.1, che riporta una sintesi delle conoscenze sul contenuto di arsenico nei diversi acquiferi vulcanici dell'Italia centro-meridionale, il contenuto dell'elemento è funzione anche della temperatura delle acque, in quanto i valori più elevati si riscontrano in corrispondenza dei vulcani con significative manifestazioni idrotermali (Baiocchi et al., 2011).

Sistema	n	Range T (°C)	Media As (µg/L)	Range As (µg/L)	SD (µg/L)	Reference
Cimino-Vico	65	11 – 60	45,0	1,6 – 371	82,6	Angelone et al., 2009
Sabatini	60	10 – 24	19,3	1,9 – 128	21,1	Giuliano et al., 2006
Colli Albani	14	13 – 20	13,9	0,8 – 37,6	11,2	Dall’Aglia, 2007
Roccamonfina	68	12 – 25	8,1	0,5 – 120	14,7	Cuoco et al., 2010
Campi Flegrei	64	15 – 95	328	2 – 6939	1001	Aiuppa et al., 2006
Isola di Ischia	73	11 – 99	205	0,5 – 1558	327	Lima et al., 2003
	93	13 – 100	752	3 – 8345	1387	Aiuppa et al., 2006
Somma Vesuviana	55	11 – 28	8,3	0,9 – 92	nd	Aiuppa et al., 2003
Etna	53	9 – 22	2,8	0,1 – 21,5	3,3	Aiuppa et al., 2000

Tabella 1.1 – Contenuto di arsenico negli acquiferi vulcanici italiani (da Baiocchi et al., 2011).

Essendo l’arsenico un elemento naturalmente presente nelle acque ospitate in acquiferi vulcanici, la soluzione definitiva a questo problema deve essere ricercata utilizzando un approccio integrato, comprendente la conoscenza idrogeologica e idrochimica dell’area investigata, ma anche le dinamiche che governano le interazioni acqua-roccia, in modo da meglio comprendere come l’arsenico si comporti all’interno degli acquiferi. Lo scopo di questa ricerca è di affrontare il “problema arsenico” in maniera multidisciplinare, al fine di fornire dei validi strumenti per individuare le zone più idonee al reperimento di acque con concentrazioni di arsenico entro i limiti di legge, riducendo così i costi attualmente destinati per il loro trattamento. Ciò sembra possibile, se si confrontano i costi stimati nel 2013 per il trattamento di acque con concentrazioni di arsenico superiori a 10 µg/L rispetto a quelli necessari per la realizzazione di nuovi pozzi in zone strategiche del territorio per poter emungere acqua con contenuti di arsenico a norma di legge, così come risulta da uno studio a carattere preliminare e locale relativamente ad un prelievo di 14 L/s (Baiocchi et al., 2013/a).

Il lavoro di dottorato è frutto della collaborazione di ricerca tra l’Università della Tuscia di Viterbo e il Laboratorio di Biogeochimica Ambientale (SSPT-PROTER-BIOGEOC) del Centro Ricerche ENEA-Casaccia.

CAPITOLO 1

AREA DI STUDIO E STATO DELLE CONOSCENZE SULL'ARSENICO NELLE VULCANITI

Per meglio inquadrare la problematica legata alle elevate concentrazioni di arsenico nelle acque sotterranee viterbesi, sono state dapprima definite le caratteristiche geologiche e idrogeologiche dell'area indagata. Successivamente, sono stati riportati i principali lavori aventi come oggetto lo studio dell'arsenico sia nelle acque che nelle rocce in modo da poter avere un quadro quanto più completo sulle attuali conoscenze inerenti l'argomento. Infine sono state riportate le strategie attuate e in fase di progettazione, proposte dalla Regione Lazio per garantire acque con contenuti di arsenico entro i limiti di legge definiti dalla UE.

1.1 Area di studio

L'area di studio comprende una superficie di circa 900 km², localizzata tra la costa tirrenica e la catena appenninica e ricadente in prevalenza nel territorio della Provincia di Viterbo (Fig. 1.1).



Figura 1.1 – Ubicazione dell'area di studio.

Dal punto di vista geologico, successivamente alle fasi finali dell'orogenesi e in conseguenza dello sviluppo di una tettonica distensiva post-miocenica, l'area è stata interessata da un'intensa attività vulcanica che ha portato alla formazione dei complessi vulcanici Cimino e Vicano e allo sviluppo di una forte anomalia regionale del flusso di calore ($>150 \text{ mW/m}^2$), localizzata prevalentemente nel settore occidentale dell'area di studio (Calamai et al., 1976).

Il Complesso Cimino è stato attivo tra 1,35 e 0,95 milioni di anni fa, alternando eruzioni effusive ed esplosive che hanno dato luogo a vari domi con una disposizione radiale rispetto al Monte Cimino. In Figura 1.2 si nota come queste strutture domiformi siano completamente assenti nel versante sud del Monte Cimino; ciò potrebbe rappresentare il risultato del collasso avvenuto in questo settore successivamente la messa in posto dei domi stessi. Cimarelli e De Rita (2008) mettono in relazione il sollevamento di argille plio-pleistoceniche nel settore settentrionale dell'edificio cimino con la presenza di un criptodomo: i limitati affioramenti di argille del basamento pre-vulcanico plio-pleistocenico testimonierebbero il sollevamento ad opera dell'intrusione dei domi (Fig. 1.3). I prodotti dell'attività vulcanica cimina sono rappresentati principalmente da ignimbriti riodacitiche e da domi di lave latitiche e olivin-latitiche (Locardi e Nappi, 1987; Sollevanti, 1983).

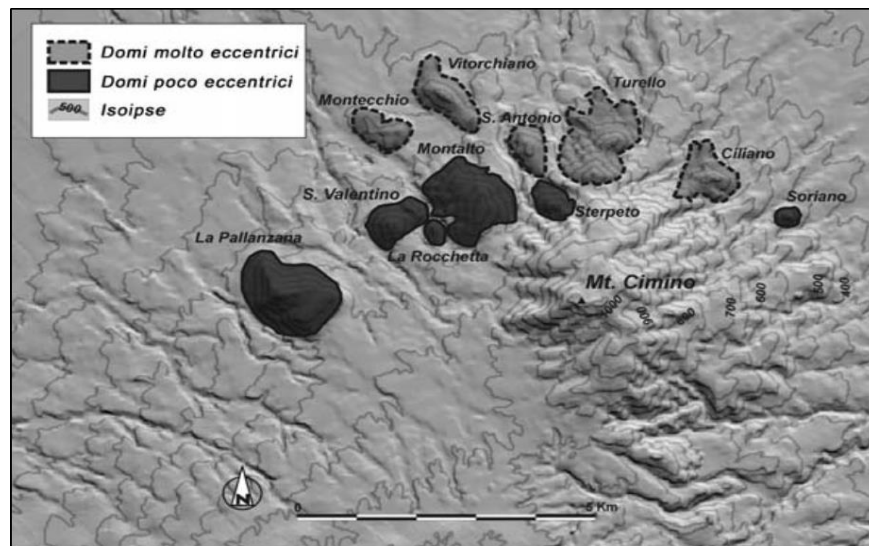


Figura 1.2 – Distribuzione dei domi cimini (da Cimarelli e De Rita, 2006).

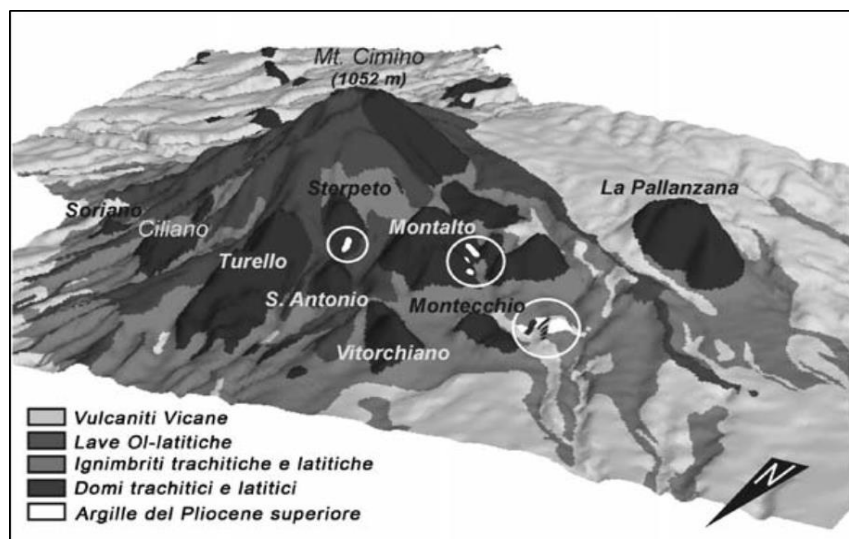


Figura 1.3 – Vista tridimensionale NW del complesso dei domi cimini. Tutto il settore risulta sollevato rispetto le zone circostanti ad opera dell'intrusione dei criptodomi (da Cimorelli e de Rita, 2006).

Il sollevamento verticale del criptodomo ha quindi indotto processi estensionali e fratturazione radiale e tangenziale della parte sommitale dell'area sollevata, permettendo così al magma di risalire in superficie come domo (Cimorelli e De Rita, 2008).

Il Complesso di Vico è costituito da uno stratovulcano con una caldera centrale ospitante l'omonimo lago. L'attività di questo vulcano ha avuto luogo principalmente tra 0,8 e 0,09 milioni di anni fa, sviluppandosi lungo un graben con direzione NW-SE, risultante dall'azione della tettonica estensionale del post-Miocene all'intersezione con una frattura NE-SW. Bertagnini e Sbrana (1986) suddividono l'attività vicana in quattro fasi principali; più recentemente, nel 2008, Cimorelli e De Rita riducono a tre queste fasi collocando la messa in posto dei principali litotipi vicani a cavallo tra la seconda e la terza (Fig. 1.4). I prodotti sono rappresentati principalmente da diversi depositi piroclastici e colate laviche di composizione fonolitica, tefritica e trachitica (Bertagnini e Sbrana, 1986; Locardi, 1965; Mattias e Ventriglia, 1970).

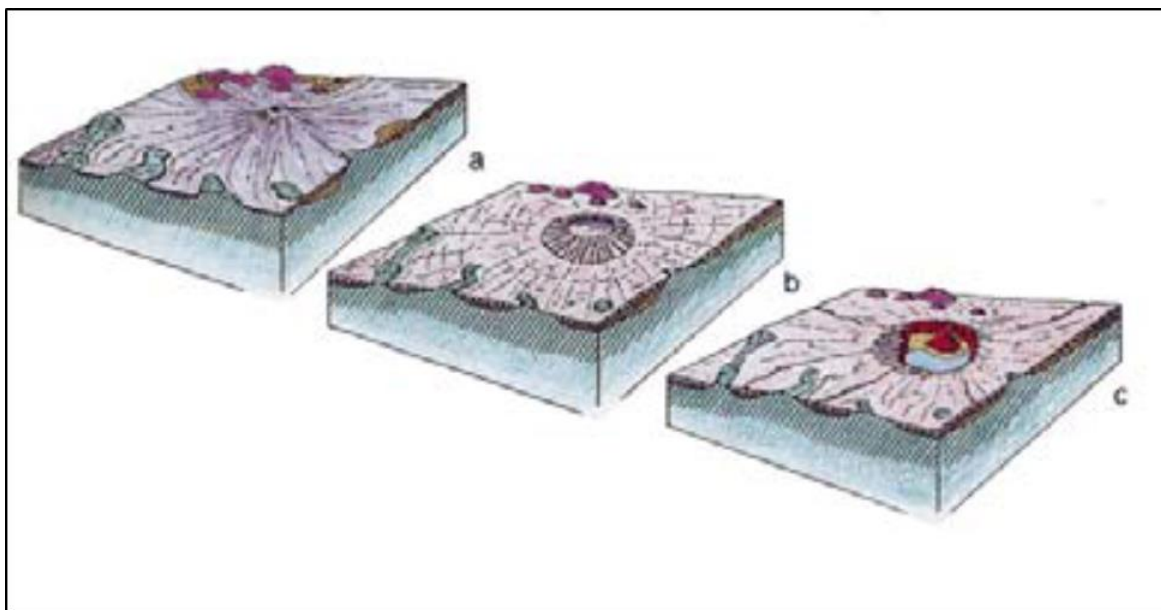


Figura 1.4 – Evoluzione del vulcano di Vico. a) fase effusiva con formazione dello strato vulcano; b) inizio attività esplosiva con formazione della caldera e messa in posto delle prime unità ignimbriche; c) messa in posto delle ultime unità ignimbriche e formazione del Monte Venere (Cimarelli e De Rita, 2008).

Le vulcaniti sono limitatamente e localmente ricoperte da sedimenti continentali costituiti da depositi sabbiosi-limosi alluvionali e travertini del Pleistocene-Olocene. Le vulcaniti poggiano su un substrato che si compone di diverse rocce sedimentarie: un complesso sedimentario Plio-Pleistocenico comprendente conglomerati, arenarie, sabbie e argille; un flysch del Cretaceo superiore-Oligocene, costituito da un alternarsi di calcari-peliti-calcareni e arenarie-peliti-torbiditi; e uno spessore di diverse migliaia di metri di rocce carbonatiche Triassico-Paleogeniche comprendenti calcari, calcari marnosi, marne, calcari dolomitici, dolomie e anidriti (Baldi et al., 1974; Buonasorte et al., 1991; Funicello et al., 1977; La Torre et al., 1981).

1.2 Idrogeologia dell'area di studio

Le vulcaniti cimino-vicane costituiscono un sistema idrogeologico delimitato alla base dal complesso sedimentario Plio-Pleistocenico e dal flysch del Cretaceo superiore-Oligocene. All'interno di tale sistema, che comprende un acquifero di base continuo e diverse falde sospese, sono presenti unità idrostratigrafiche ad elevata permeabilità (come ignimbriti e colate laviche), che si alternano ad unità discontinue a bassa permeabilità (come tufi e depositi piroclastici).

La falda di base, ospitata principalmente in ignimbriti e lave prodotte dall'attività del distretto vulcanico cimino-vicano, ha un deflusso radiale centrifugo. La superficie

potenziometrica segue la topografia, con un alto piezometrico nel settore centrale del sistema che comprende i domi cimini e la caldera del Lago di Vico (Fig. 1.5).

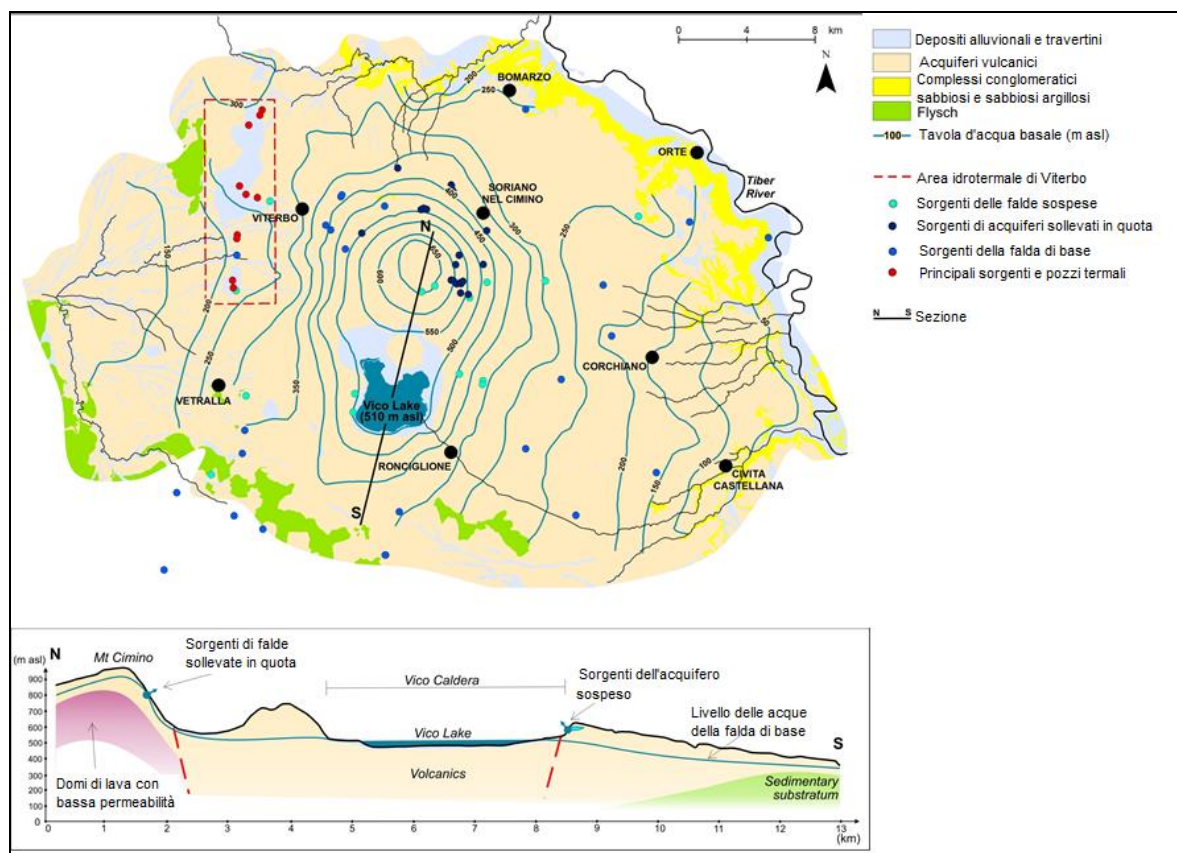


Figura 1.5 – Carta idrogeologica semplificata dell'area vulcanica cimino-vicana (da Baiocchi et al., 2013/b, modificato).

L'acquifero di base ha i suoi recapiti principali verso torrenti soprattutto a nord, a sud-est e ad ovest del sistema, mentre sono presenti dei travasi verso gli acquiferi adiacenti, soprattutto nel settore orientale verso i depositi alluvionali del fiume Tevere dove, peraltro, si hanno le quote piezometriche più basse dell'acquifero vulcanico (Baiocchi et al., 2006).

Le falde sospese defluiscono in sorgenti poste ad alta quota, caratterizzate da una bassa portata (generalmente inferiore a $0,005 \text{ m}^3/\text{s}$). L'origine di queste sorgenti è diversa a seconda del tipo di roccia: depositi di cenere e paleosuoli nei prodotti piroclastici di ricaduta, riducono localmente la permeabilità della formazione costituita da strati di pomice e scorie.

Diverse sorgenti si trovano ai margini dei domi di lava del complesso vulcanico Cimino. Il deflusso di alcune sorgenti cimine è stato anche attribuito alla falda di base localmente sollevata in quota (Baiocchi et al., 2014/a). Le acque delle sorgenti alimentate dalle falde sospese e dalla falda di base localmente sollevata sono caratterizzate da una limitata lunghezza del percorso del flusso idrico (qualche chilometro). Ciò è dovuto all'elevata

quota della sorgente, più vicina alla zona di ricarica. Al contrario, le acque della falda di base sono caratterizzate da percorsi all'interno dell'acquifero vulcanico più lunghi (alcune decine di chilometri).

I dati disponibili di portata, trasmissività e coefficiente di immagazzinamento, riguardano pozzi con una profondità generalmente compresa tra 10 e 200 m, utilizzati per il reperimento di acque da destinare ad usi potabili e per scopi irrigui.

I valori della trasmissività e del coefficiente di immagazzinamento di questi acquiferi sono in genere 10^{-2} - 10^{-6} m²/s e 10^{-2} - 10^{-3} , rispettivamente. La portata media delle acque sotterranee del sistema è compresa tra 5 e 7 m³/s, con un deflusso stimato di circa 2,0 m³/s nei corsi d'acqua superficiali e nelle sorgenti di 2,3 m³/s verso le falde acquifere limitrofe e 1,5 m³/s vengono emunti dai numerosi pozzi sparsi sul territorio (Baiocchi et al., 2006).

Nella parte occidentale del sistema è presente una zona termale, i cui pozzi e sorgenti sono alimentati dalle acque provenienti da un ulteriore acquifero profondo. Questo è ospitato nelle unità sedimentarie del substrato delle vulcaniti e separato da queste idrogeologicamente, più o meno efficacemente, da rocce a bassa permeabilità sedimentarie e del Plio-Pleistocene e del Cretaceo superiore-Oligocene, oppure da orizzonti a bassa permeabilità delle stesse vulcaniti. La portata di questo circuito, almeno per quanto riguarda l'area idrotermale di Viterbo, è di circa 0,1 m³/s (Baiocchi et al., 2012; Baiocchi et al., 2013; Piscopo et al., 2006).

1.3 Stato dell'arte

I lavori che fino ad oggi hanno avuto come oggetto lo studio dell'arsenico sono molteplici ed eseguiti in varie parti del mondo, e possono essere classificati in due gruppi: i lavori svolti su campioni di acque e quelli che hanno riguardato campioni di rocce.

Relativamente agli studi eseguiti sulle acque, un importante lavoro di review è stato condotto da Smedley e Kinniburgh (2002). Tra i lavori riportati da questi autori, alcuni riguardano proprio aree di origine vulcanica dove, per esempio in Argentina, le concentrazioni di arsenico in falda possono arrivare fino a 11.500 µg/L (Nicolli et al., 1989). Una nota particolare viene anche fatta sull'apporto di questo elemento in falda tramite risalite di fluidi termali in varie parti del mondo come USA, Giappone, Nuova Zelanda, Cile, Islanda (per esempio, White et al., 1963; Welch et al., 1988).

Aiuppa et al. (2003) studiando le acque sotterranee di rocce vulcaniche del sud Italia, trovano una correlazione positiva tra la mobilità dell'arsenico e la presenza di solfuri. Questo elemento presenta forti correlazioni anche con potassio, boro, bicarbonato, sodio, ferro e manganese. Proprio ferro e manganese risulterebbero avere un ruolo chiave nel

regolare la concentrazione di arsenico nelle acque sotterranee, come riportato da Kouras et al., (2007) in uno studio condotto su acque di falda campionate nell'area greca del Chalkidiki.

Recenti lavori svolti nell'area viterbese hanno delineato una carta della distribuzione dell'arsenico nelle acque sotterranee, evidenziando un andamento da N-W verso S-E e con valori massimi (da 176 a 371 $\mu\text{g/L}$) riscontrati in corrispondenza dell'area termale di Viterbo (Angelone et al., 2009; Baiocchi et al., 2013a). Cinti et al. (2015) attribuiscono alla composizione della roccia acquifera un importante fattore di controllo sulla concentrazione di arsenico nelle acque di falda, asserendo inoltre che le risalite di fluidi termali aumenterebbero la solubilità e quindi la mobilità di questo elemento. Infine, i primi risultati pubblicati di questo dottorato hanno evidenziato che la concentrazione di arsenico nelle acque di falda è influenzata da varie cause. Oltre ai noti apporti diretti ad opera dei fluidi termali di risalita, anche la lunghezza del flusso idrico, il tempo di interazione acqua-roccia e la composizione della roccia acquifera, influiscono sulla concentrazione di arsenico nelle acque (Armiento et al., 2015).

I lavori relativi allo studio dell'arsenico nelle rocce e ai meccanismi che determinano la sua lisciviazione e relativa biodisponibilità risultano meno numerosi, poiché l'analisi di campioni di rocce e suoli richiede una più lunga procedura di preparazione dei campioni rispetto a quanto necessario per le determinazioni analitiche nelle acque.

I primi studi eseguiti sulle rocce presenti nell'area di studio risalgono a circa un secolo fa (Sabatini, 1912). Tuttavia, questi risultano quasi esclusivamente di carattere geologico e descrittivo a causa soprattutto delle limitate tecnologie disponibili all'epoca. Negli anni il miglioramento delle tecniche di analisi ha consentito un maggiore dettaglio, in particolare a livello mineralogico e chimico. Un lavoro di riferimento per questo studio è stato senza dubbio quello di Locardi (1965), nel quale viene attribuito per la prima volta alle quattro principali unità ignimbritiche vicane il nome con il quale ancora oggi sono identificate: le Ignimbriti A, B, C e D di Locardi. In questo studio l'autore, oltre a definire l'areale di messa in posto dei vari litotipi, esegue anche uno studio di tipo petrografico e geochimico determinando quantitativamente i principali minerali e macroelementi. Subito dopo, Mattias e Ventriglia (1970) ricostruiscono la stratigrafia dell'attività vicana e il parallelismo con il lavoro di Locardi non è immediato, anche se la descrizione data da Mattias e Ventriglia per definire il "Tufo Rosso a Scorie Nere" si associa bene alla *facies* principale dell'Ignimbrite C di Locardi. Un lavoro a cui oggi si fa spesso riferimento è quello di Bertagnini e Sbrana (1986). Gli autori riprendono la nomenclatura proposta da

Locardi e propongono una caratterizzazione molto dettagliata delle *facies* nelle varie unità ignimbriche vicane. Perini et al. (1997) riprendono e descrivono l'intera attività vicana, proponendo una nuova nomenclatura rispetto quella adottata da Locardi più di trenta anni prima. Con il progredire delle tecniche analitiche, in questo lavoro gli autori determinano i principali minerali nelle varie unità ignimbriche vicane, contribuendo ad arricchire le conoscenze relative a questo argomento. Vivona et al. (2007) attribuiscono all'interazione delle acque di falda con le rocce vulcaniche la causa principale della presenza di arsenico ed altri elementi minori (F e V). Le analisi eseguite su rocce cimine e vicane durante il mio precedente lavoro di tesi (conclusosi nel 2012), avevano evidenziato l'elevato contenuto di arsenico all'interno di queste ultime. Tuttavia, dai test di cessione effettuati si è rilevato soltanto un modesto rilascio di questo elemento in acqua (Armiento et al., 2015).

1.4 Cronologia delle strategie d'intervento proposte dalla Regione Lazio per fronteggiare il “problema arsenico”

L'A.T.O. 1 Lazio Nord – Viterbo (L.R. n 6 del 22.01.1996) è stato istituito nel dicembre 1996 e comprende un territorio di circa 3.650 km², al cui interno ricadono 61 Comuni (58 nella Provincia di Viterbo e 3 in quella di Roma) e 2 Province (Viterbo e Roma). Il volume idrico disponibile è ripartito tra pozzi (56%), sorgenti (42%) e laghi (2%). In data 21.11.2005, la Conferenza dei Sindaci e dei Presidenti dell'A.T.O. 1 Lazio Nord – Viterbo ha delegato l'Autorità d'Ambito a farsi carico direttamente del “problema arsenico” e a richiedere una deroga per tutti i Comuni dello stesso A.T.O., al fine di consentire uno studio di dettaglio. Nel maggio 2009 l'ISS ha eseguito un monitoraggio, elaborando delle carte sulla distribuzione di arsenico, fluoro e vanadio. Per quanto riguarda l'arsenico, è emerso che le concentrazioni più elevate (> 20 µg/L) sono localizzate in prossimità del Lago di Vico e nei Comuni di Viterbo e Acquapendente. I Comuni in cui è possibile il superamento dei limiti di legge per tutti e tre i parametri indagati (arsenico, fluoro e vanadio) sono 22 su un totale di 61, coinvolgendo una popolazione di 140.000 abitanti su un totale di 265.000.

Sulla base dei dati analitici forniti, La Regione Lazio ha previsto la programmazione e il finanziamento di una serie di interventi da attuare con le A.T.O. regionali. Per quanto riguarda l'A.T.O. 1 Lazio Nord – Viterbo, è stato sottoscritto un protocollo che prevedeva la realizzazione dei seguenti interventi per poter risolvere il problema:

- A. Realizzazione di impianti per l'abbattimento di arsenico e fluoruri laddove presenti nelle acque in concentrazioni superiori ai limiti di legge (importo stanziato: 2.550.000,00 euro).

- B. Realizzazione di un'opera di presa, sollevamento e potabilizzazione per l'adduttrice idropotabile al serbatoio ed alle reti a servizio dei Comuni del quadrante Nord-Est del Lago di Bolsena e di quelli a Sud-Ovest (importo stanziato: 23.000.000,00 euro).

Le proposte progettuali sono state divise in tre gruppi di interventi: a breve, medio e lungo termine.

Interventi a breve termine:

Nonostante il parere favorevole espresso dal Comitato scientifico dei rischi sanitari e ambientali (SCHER), la deroga chiesta dall'Italia (28.10.2010) all'Unione Europea per l'utilizzo di acque potabili con concentrazione di arsenico fino a 50 µg/L non è stata concessa. A marzo 2011 viene accordata la deroga con la quale viene fissato il limite massimo di questo elemento a 20 µg/L. Ciò ha imposto la realizzazione immediata di molti impianti di trattamento (soprattutto per i Comuni del viterbese nei quali la concentrazione di arsenico nelle acque superava i 20 µg/L), utilizzando i fondi già destinati a questo A.T.O. per la realizzazione di nuovi sistemi acquedottistici (Del. G.R. Lazio 668/2007).

La Provincia di Viterbo, a seguito delle ordinanze di non potabilità emanate dai Sindaci dei Comuni con acqua a concentrazione di arsenico maggiori di 10 µg/L, ha coordinato un programma di installazione di distributori automatici di acqua dearsenificata gratuita da ripartire tra Comuni e Frazioni in ragione di bacini d'utenza non superiori ai 2.500 abitanti (ordinanze n. 14 del 04.02.2011 e n. 25 del 23.02.2011).

Interventi a medio termine:

Nel 2011, la Regione Lazio ha programmato un impegno economico complessivo di circa 35.000.000,00 euro, per la potabilità idrica in 13 Comuni dell'A.T.O. 1 Lazio Nord – Viterbo, in cui la concentrazione di arsenico nelle acque risultasse superiore a 20 µg/L. Quest'azione è stata programmata sulla base dei dati analitici forniti nello stesso anno da ASL, Talete S.p.A. e ISS, e suddivisa in due fasi di realizzazione:

- A. La *prima* prevedeva la realizzazione di 34 impianti di trattamento da destinare ai Comuni con acque a concentrazioni di arsenico > 20 µg/L, finanziati interamente (circa 11.000.000,00 euro) dalla Regione Lazio (Disposizione n. 6 del 28.11.2011) ed appaltato alla struttura commissariale (contratto approvato con Disp. n.1 del 10.02.2012).
- B. La *seconda fase* prevedeva la realizzazione di ulteriori 49 impianti di trattamento dopo la mancata concessione di ulteriori deroghe a partire dal 31.12.2012. La

Regione Lazio ha messo a disposizione circa 24.000.000,00 euro per questa seconda fase. Con le Disposizioni n. 72 e 73 del 07.12.2012, sono stati approvati i progetti appositamente redatti, prevedendo il completamento dei lavori entro il 31.12.2014.

Da circa 8 anni sono state avviate anche attività di ricerca con l'Università della Tuscia, finalizzate all'individuazione di risorse idriche alternative e all'implementazione di modelli di gestione sostenibile degli acquiferi dell'alto Lazio naturalmente contaminati da arsenico e fluoruri.

Interventi a lungo termine:

Gli interventi a medio termine appena discussi si sono resi indispensabili a causa dalla mancata concessione di ulteriori deroghe a partire dal 01/01/2013. Ciò non deve distogliere però l'attenzione dalla necessità di ricercare soluzioni definitive ed economicamente sostenibili per rientrare nei limiti imposti dal D.Lgs 31/2001. Sono state così studiate due ulteriori linee d'azione:

- A. Potabilizzare ed immettere nel sistema acquedottistico viterbese le acque del Lago di Bolsena e del Lago di Vico, trattando le stesse in modo da evitare la presenza di alghe potenzialmente tossiche.
- B. Realizzare un sistema acquedottistico per la fornitura di acque con concentrazioni di arsenico a norma di legge senza l'ausilio di un massiccio uso di impianti di trattamento, ma immettendo in rete acqua con bassi valori di arsenico proveniente dallo schema acquedottistico di Bolsena o dal ramo destro dell'acquedotto del Peschiera, che oggi alimenta il sistema romano emungendo acqua dall'acquifero carbonatico reatino.

CAPITOLO 2

MATERIALI E METODI

Lo scopo di questo dottorato è quello di giungere ad una migliore comprensione dei meccanismi che sovrintendono l'interazione dell'arsenico, naturalmente presente nelle principali rocce del sottosuolo viterbese, con le acque ospitate nelle falde. Per giungere a questo, sono stati eseguite analisi su rocce e acque sotterranee. Le analisi sulle rocce sono state fondamentali per la determinazione dell'arsenico nei diversi litotipi che costituiscono l'acquifero: su questo aspetto non sono presenti dati in bibliografia, almeno per le vulcaniti dell'Italia centrale. Le analisi sulle acque sotterranee sono state necessarie per integrare il quadro delle conoscenze, soprattutto con riferimento alle falde sospese dell'area cimina. Di seguito sono riportati ed illustrati sinteticamente i metodi utilizzati per le analisi sulle rocce e quelle sulle acque, nonché le tecniche adottate per la elaborazione dei dati.

2.1 Criteri e modalità di campionamento

2.1.1 *Campionamento rocce*

Il campionamento delle rocce è stato condotto nel periodo tra agosto 2013 e marzo 2015. Per individuare i punti di campionamento sono stati consultati i Fogli 137 “Viterbo” e 143 “Bracciano” della Carta Geologica d'Italia. In particolare, sono stati raccolti e caratterizzati i principali prodotti dei due complessi vulcanici studiati. Per il complesso vulcanico cimino sono stati raccolti campioni di Ignimbrite Cimina (ignimbrite quarzo-latitica, comunemente detta “Peperino”) e di lave (trachitico-oliviniche); per il complesso vulcanico vicano sono state considerate le principali ignimbriti prodotte dall'attività di questo vulcano, denominate nel 1965 da Locardi come: Ignimbrite A a (fonolitico-tefritica), Ignimbrite B (trachitica), Ignimbrite C (tefritico-fonolitica) e Ignimbrite D (trachitico-fonolitica). Inoltre appartengono a questo distretto vulcanico i Tufi Finali (trachitico-fonolitici) e le lave a leucite (tefritico-fonolitiche).

In totale sono stati raccolti ed analizzati 101 campioni di rocce, rappresentanti i principali litotipi affioranti nell'area di studio (Fig. 2.1). Dalle analisi è stato possibile dedurre il valore di background dell'arsenico nei diversi litotipi e le differenze di concentrazione di questo elemento nei diversi settori dell'acquifero. In aggiunta è stato possibile analizzare anche campioni derivanti da un carotaggio eseguito nell'area termale di Viterbo (Loc. Bagnaccio) in prossimità di una risalita di fluidi termali.

2.1.2 Campionamento acque

I dati inerenti le acque derivano da molteplici fonti: una parte cospicua di essi proviene da lavori pubblicati, altri sono stati messi a disposizione da Talete S.p.A., ARPA Lazio e ISS (Tabella 2.1), altri ancora sono stati determinati nell'ambito di questo dottorato. Il campionamento eseguito direttamente durante questo lavoro ha coinvolto sorgenti, pozzi e acque superficiali di torrenti. Sono state misurate *in situ* le principali caratteristiche chimico-fisiche (temperatura, conducibilità e pH). Durante le varie campagne di misura, sono stati prelevati tre campioni per ogni punto: un campione è stato filtrato con filtri Millipore 0,45µm e immediatamente acidificato all'1% con HNO₃, per le analisi da eseguire all'ICP-MS e all'ICP-OES; un campione è stato solamente filtrato con filtri Millipore 0,45 µm per eseguire le analisi degli anioni in cromatografia ionica; infine un campione è stato conservato tal quale per la determinazione dei bicarbonati tramite titolazione con HCl.

Numero di analisi	Periodo di campionamento	Bibliografia
32	2002-2003	Vivona et al. 2007
48	2007	Angelone et al. 2009
100	2007-2008	Achene et al. 2010
125	2007-2008	ISS*
93	2009-2011	Talete SpA*
19	2005-2013	ARPA Lazio*
24	2009	Baiocchi et al. 2012
84	2011-2015	Questo lavoro

*Tabella 2.1 – Dettaglio delle analisi delle acque di falda considerate (*dati non pubblicati).*

Parallelamente a questo studio a carattere regionale, sono state condotte due ulteriori indagini che hanno coinvolto due zone circoscritte comprese nell'area di studio.

1. Nel 2014 una prima indagine è stata condotta nel Comune di Corchiano campionando acque provenienti da sorgenti e da pozzi privati. In Figura 2.2 sono riportate le ubicazioni dei punti di campionamento. Al fine di ricostruire l'assetto idrostratigrafico e idrogeologico dell'area di studio e del suo intorno sono state acquisite le stratigrafie dagli archivi ISPRA (ISPRA, 2013), da studi inediti di professionisti e dalla letteratura (Capelli et al., 2005; Baiocchi et al., 2006; Piscopo et al., 2006; Baiocchi et al., 2012; Baiocchi et al., 2013), considerando nel complesso circa 100 stratigrafie.

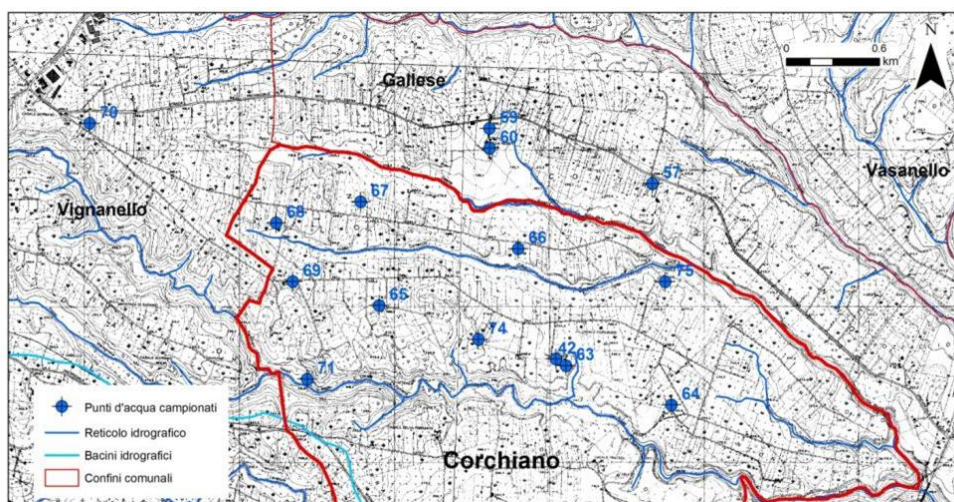


Figura 2.2 – Ubicazione dei pozzi e della sorgente campionati per le analisi chimiche delle acque nel comune di Corchiano e Gallese.

2. Una seconda indagine è stata condotta focalizzando l'attenzione sull'idrogeologia della zona nord-est dell'area d'interesse, ricadente nel complesso vulcanico Cimino. Sono state campionate acque di sorgenti e torrenti (Figura 2.3), misurando *in situ* le principali caratteristiche chimico-fisiche (pH, temperatura e conducibilità elettrica) e la portata. Il campionamento è stato eseguito da febbraio a novembre 2015. Questo, oltre che aiutare a meglio comprendere la complessa idrogeologia dell'area cimina, è servito anche per determinare se la disponibilità e la qualità di tali risorse possa essere compatibile con le esigenze idriche della popolazione presente nell'area di studio, in modo da ridurre i costi attualmente sostenuti

dall'amministrazione locale per il trattamento delle acque destinate al consumo umano.

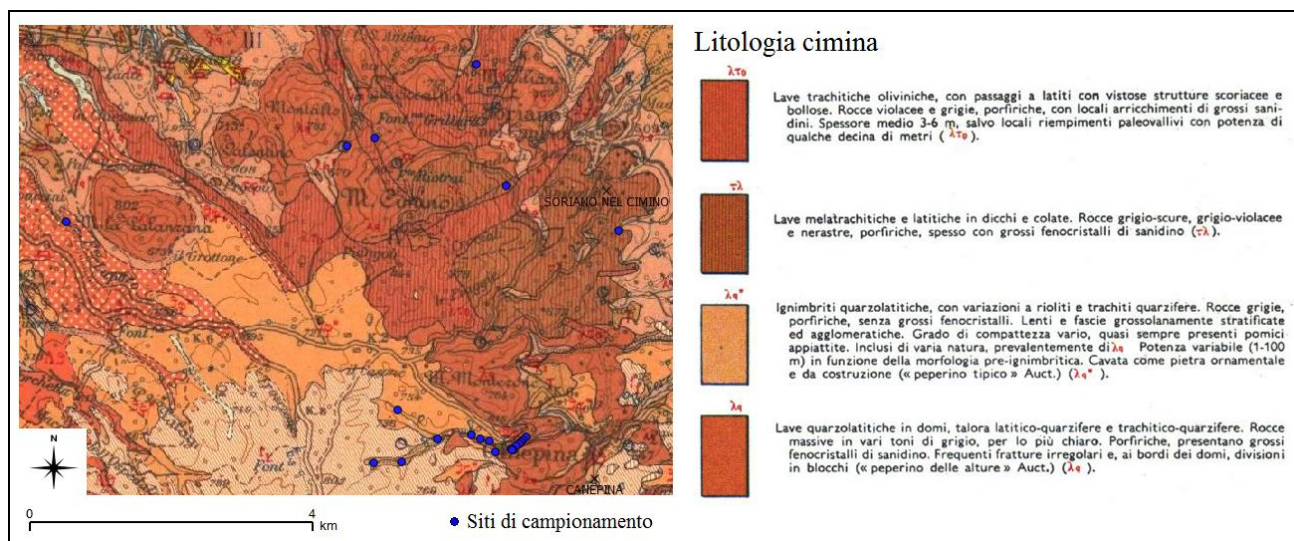


Figura 2.3 – Ubicazione delle sorgenti campionate all'interno dell'areale del complesso dei monti Cimini.

2.2 Preparazione e analisi dei campioni

Allo scopo di approfondire la comprensione delle complesse interazioni tra acqua e roccia, è stata condotta una serie di esperimenti in laboratorio tra i quali test di cessione, isoterme di adsorbimento ed estrazioni sequenziali. Inoltre, la composizione mineralogica e petrografica delle rocce è stata investigata con l'ausilio di tecniche di diffrazione ai raggi X, di analisi al SEM e alla luce di sincrotrone.

2.2.1 Preparazione dei campioni di roccia e dissoluzione acida

I campioni di roccia sono stati debolmente disaggregati, essiccati e successivamente macinati con un mulino con lame di acciaio a una granulometria inferiore a 100 μm . Per le successive analisi di caratterizzazione chimica i campioni sono stati fatti reagire con una soluzione acida (HNO_3 , HF e H_2O_2) ad elevata temperatura e pressione (digestore a microonde) e la soluzione risultante è stata quindi recuperata per le analisi spettroscopiche.

2.2.2 Procedure di laboratorio

a) Test di lisciviazione in batch e in condizioni statiche

Le prove di cessione condotte durante questo dottorato tengono conto dei risultati emersi durante il lavoro di tesi (Mazzuoli, 2012). In essa si era visto che il rilascio di arsenico era molto basso sia per l'ignimbrite C che per l'ignimbrite Cimina, (0,8% e 0,4%, rispettivamente). Le prove di lisciviazione sono state condotte su

campioni con granulometria inferiore a 100 μm e hanno previsto sia prove in batch che in condizioni statiche, tempi di contatto di una settimana e due mesi, e rapporti solido/liquido 1:3 e 1:20, come definito negli ASTM Standards (*Standard Test Method for Distribution Ratios by the Short-Term Batch Method* - ASTM D4319-93, 2001).

La cinetica di lisciviazione in batch è stata realizzata utilizzando un rapporto solido/liquido 1:20 e ha previsto i seguenti tempi di dibattimento: 1h, 3h; 6h; 18h; 24h; 48h; 72h. Le prove in condizioni statiche sono state condotte utilizzando siringhe da 60 mL in cui è stato impaccato il campione solido finemente macinato (in rapporto solido/liquido di 1:20 e 1:3) ed introdotta acqua deionizzata come soluzione lisciviante fino a saturazione dei vuoti. Le siringhe sono state sigillate con parafilm e mantenute a temperatura ambiente. Queste prove hanno previsto tempi di contatto più lunghi rispetto a quelli utilizzati per le prove in batch (1 settimana e 2 mesi).

b) Estrazioni sequenziali (BCR)

Le estrazioni sequenziali sono uno dei metodi più efficaci per individuare a quali costituenti del suolo e/o roccia i metalli sono associati, permettendo così di conoscere l'origine e la mobilità degli stessi. La procedura prevede che il campione sia posto a contatto con reagenti a forza estraente sempre maggiore ad ogni *step*; ogni reagente ha lo scopo di solubilizzare fasi specifiche del campione solido mobilizzando, di conseguenza, gli elementi ad esse associati. L'estrazione degli elementi è strettamente legata al reagente usato, al pH ed al tempo di contatto e per questo motivo, su richiesta del *Community Bureau of Reference*, venne definito un programma di estrazione sequenziale standardizzato a tre *step* denominato BCR (*Community Bureau of Reference Materials* della CEE) per studiare la distribuzione dei metalli pesanti nelle matrici solide. In Tabella 2.2 è riportato schematicamente il procedimento adottato nei singoli *step* ed i vari reagenti utilizzati per l'estrazione dei metalli pesanti.

Step	Estraente	Fase estratta
A	CH ₃ COOH 0,11 mol L ⁻¹	Frazione scambiabile/carbonatica
B	NH ₂ OH·HCl 0,1 mol L ⁻¹ pH=2	Frazione facilmente riducibile
C	H ₂ O ₂ 8,8 mol L ⁻¹ poi CH ₃ COONH ₄ 1 mol L ⁻¹ pH=2	Frazione ossidabile
Residuo	HNO ₃ + H ₂ O ₂ + HF + HClO ₄	Frazione residuale

Tabella 2.2 – Schema riassuntivo delle soluzioni impiegate nel procedimento di estrazione sequenziale.

c) Isoterme di adsorbimento

Le isoterme di adsorbimento vengono abitualmente utilizzate per descrivere le relazioni di equilibrio tra la massa di soluto adsorbito per grammo di sorbente (q_e) e la concentrazione di equilibrio (C_e) del soluto nella fase liquida ad una certa temperatura. Solitamente q_e aumenta all'aumentare della concentrazione C , ma non sempre in maniera direttamente proporzionale. Le isoterme di adsorbimento sono state ottenute facendo dibattere in batch i campioni (granulometria <100µm) con soluzioni a concentrazione di arsenico nota e crescente, per una settimana (tempo che garantisce il raggiungimento di una condizione di equilibrio).

Dalle isoterme di adsorbimento spesso è possibile ricavare il coefficiente di partizione solido/liquido (K_d). Esso è definito come il rapporto tra la quantità di contaminante adsorbito per unità di massa di solido e la quantità di contaminante rimasto in soluzione all'equilibrio.

2.2.3 Tecniche analitiche

a) Tecniche spettrometriche e cromatografiche

La caratterizzazione geochimica dei campioni (roccia e acqua) è stata eseguita tramite tecniche spettrometriche quali ICP-MS (Perkin Elmer 6100) e ICP-OES (Perkin Elmer Optima 2000 DV) utilizzate per l'analisi di elementi maggiori e in traccia. L'analisi degli anioni quali, NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ e F⁻ è stata effettuata in cromatografia ionica (Dionex DX-120). Il contenuto dei carbonati è stato determinato per titolazione.

b) Diffrazione

Per l'individuazione delle fasi mineralogiche presenti, i campioni, dopo polverizzazione in mortaio di agata, sono stati analizzati con un diffrattometro (Philips PW 1710), con anodo di rame (Cu Kα), in condizione di tensione e

corrente rispettivamente di 35 kV e 35 mA, con angoli compresi fra 4° e 80°.

c) Scanning Electron Microscope (SEM)

Questo strumento è stato utilizzato per confermare o meno la presenza di minerali contenenti arsenico in alcuni campioni di ignimbrite vicana (Ignimbrite C di Locardi) a varie concentrazioni di arsenico. Benché questa tecnica non consente di ottenere una esatta valutazione quantitativa di metalli presenti in concentrazioni relativamente basse, rappresenta comunque un valido strumento per consolidare ipotesi formulate sulla base di altre tecniche analitiche utilizzate in precedenza o come supporto e complemento ad altre tecniche d'analisi (Roussel et al., 2000; Giere et al., 2003).

d) X-ray Adsorption fine Spectroscopy (XAS)

Misure di spettroscopia di assorbimento di raggi X (XAS) sono state effettuate alla soglia K dell'arsenico (11867 eV) nella beamline LISA-BM08 presso *The European Synchrotron Radiation Facility (ESRF)*, Grenoble, Francia, dove la produzione di raggi X è effettuata attraverso l'uso di bending magnet.

Gli standard secondari di As (As_2O_3 e As_2O_5) e i campioni sono stati finemente macinati, mescolati con polvere di cellulosa e ridotti in pellets caratterizzati da un coefficiente di assorbimento (μ) pari a circa 1.5.

I campioni sono stati poi posti nella camera sperimentale a temperatura pari a 80° K e con la superficie piana ottenuta disposta a 45° rispetto al fascio di raggi X incidente in direzione del detector. La modulazione dell'energia è stata effettuata attraverso un monocromatore dotato di una coppia di cristalli di Si(311) e specchi di Pd. Gli spettri dei campioni sono stati misurati in fluorescenza utilizzando un detector al Ge ultra-puro a 12 elementi. Un filtro di Al è stato posto tra il campione ed il detector per attenuare gli effetti di fluorescenza del Fe presente nei campioni.

Gli spettri degli standard secondari sono invece stati raccolti in trasmissione, misurando l'intensità della radiazione X a monte e a valle del campione per mezzo di camere di ionizzazione riempite dell'opportuna miscela di gas.

2.3 Metodi di elaborazione geostatistica (*Kriging*)

Il *kriging* è un metodo di regressione usato in geostatistica che permette di interpolare una grandezza nello spazio minimizzando l'errore quadratico medio. Tale metodo si fonda sull'ipotesi che osservazioni vicine abbiano maggiori probabilità di essere simili: questa assunzione, verificabile sperimentalmente, può essere espressa matematicamente mediante

una funzione di dipendenza spaziale, fra cui la più nota è quella di variogramma (Matheron, 1962; Goovaerts, 1997). Il valore incognito in un punto viene calcolato con una media pesata dei valori noti. I pesi che vengono dati alle misure note dipendono dalla relazione spaziale tra i valori misurati nell'intorno del punto incognito (cioè il punto in campagna). Per calcolare i pesi si usa il semivariogramma, un grafico che mette in relazione la distanza tra due punti e il valore di semivarianza tra le misure effettuate in questi due punti. Il semivariogramma espone, in maniera sia qualitativa che quantitativa, il grado di dipendenza spaziale, che altro non è che l'autocorrelazione tra punti georiferiti. Quanto detto finora sottintende che i valori degli attributi non siano distribuiti completamente a caso nello spazio ma risultino associati, rendendo il campionamento meno diretto che nel caso di omogeneità spaziale. La conoscenza della variabilità spaziale può essere vantaggiosamente sfruttata per ottenere sensibili risparmi nel costo del campionamento e per migliorare la precisione della stima rispetto ai metodi tradizionali. In questo lavoro sono state utilizzate due diverse tipologie di *kriging*. La prima tiene conto di come la concentrazione di arsenico nelle acque variava sul territorio (*Ordinary Kriging* - OK); la seconda si basa sulla probabilità di trovare acque con concentrazioni di arsenico inferiori rispetto a una soglia prefissata (*Disjunctive Kriging* - DK).

2.4 Caratterizzazione idrogeologica delle acque

Le sorgenti e i pozzi oggetto di analisi chimica delle acque sono stati idrogeologicamente caratterizzati considerando il tipo e la litologia dell'acquifero, utilizzando il database ISPRA 2010, pubblicazioni scientifiche (Vivona et al., 2007; Angelone et al., 2009; Achene et al., 2010; Baiocchi et al., 2012) e documenti tecnici disponibili per l'area di studio. La stratigrafia, le rocce acquifere e i livelli piezometrici di oltre 800 pozzi (profondi tra 10 e 100 metri) sono stati esaminati per definire il contesto geologico e idrogeologico di ogni campione di acqua considerato nel set di dati. Le acque sono state dapprima suddivise in base alla falda di appartenenza (falde sospese o falda di base), confrontando la quota delle sorgenti e il livello statico nei pozzi con il livello piezometrico di base, le portate delle sorgenti, la profondità dei pozzi e la salinità delle acque. Successivamente, le acque sono state attribuite al complesso vulcanico Cimino o Vicano in funzione dell'acquifero saturo che alimenta le sorgenti o che viene intercettato dai pozzi (Fig. 2.4). Una ulteriore suddivisione, basata sulle proprietà idrogeologiche delle vulcaniti, ha permesso la distinzione nelle seguenti classi di acquifero: Ignimbrite Cimino (CI), domi di lava (LD), colate di lava (LFV), ignimbriti vicane (VI), depositi piroclastici sciolti o debolmente

saldati (NWV) (Tabella 2.3).

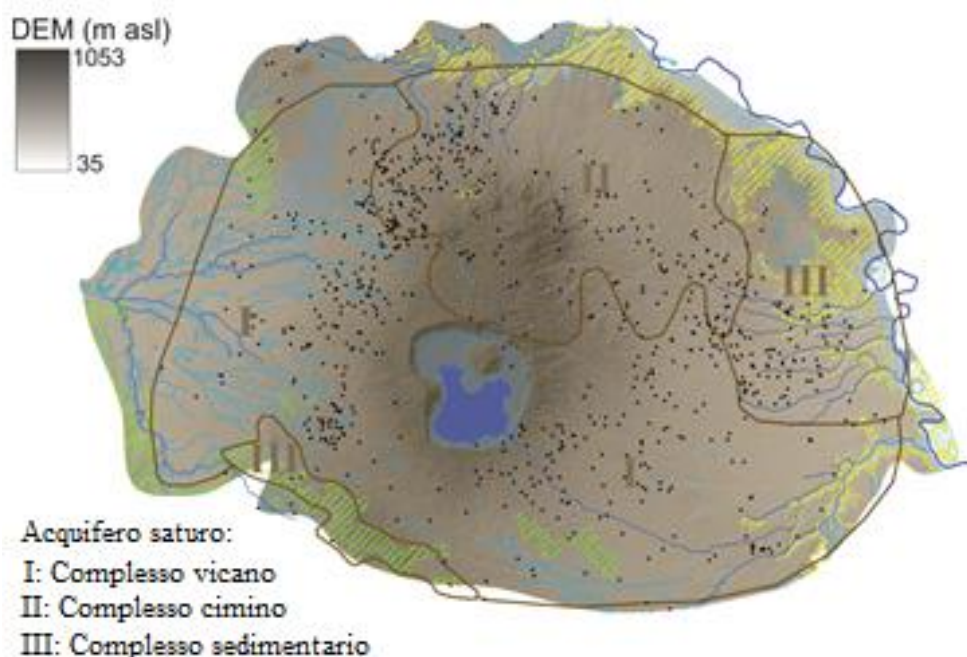


Figura 2.4 – Carta degli acquiferi saturi ricostruita in base alle idrostratigrafie (da Armiento et al., 2015).

Classe di Acquifero	Complesso Vulcanico	Proprietà idrogeologiche	Composizione della roccia
CI	Vulcano Cimino	Porosità secondaria	Quarzo-latitica
LD	Vulcano Cimino	Porosità secondaria	Latitica, olivin-latitica, alcalino-trachitica
LFV	Vulcano di Vico	Porosità secondaria	Trachitica, tefritica, fonolitica-tefritica, tefritico-fonolitica
VI	Vulcano di Vico	Porosità primaria e secondaria	Trachitica, fonolitico-tefritica, tefritico-fonolitica, trachitico-fonolitica
NWV	Vulcano di Vico	Porosità primaria	Trachitica, tefritica, fonolitica

Tabella 2.3 – Suddivisione in classi di acquifero e principali caratteristiche delle vulcaniti in studio.

CAPITOLO 3

RISULTATI

Di seguito sono presentati i risultati delle misure, analisi e elaborazioni, facendo riferimento a quanto emerso per le rocce e quanto determinato per le acque sotterranee.

3.1 Caratterizzazione delle rocce

Per questo lavoro sono stati raccolti 101 campioni di rocce in affioramento e 3 provenienti da sondaggi eseguiti nell'area termale di Viterbo, l'ubicazione dei campionamenti, come già detto, è riportata in Figura 2.1. Per tutti i 104 campioni è stato determinato il contenuto di arsenico. In Tabella 3.1 sono riportati i campioni utilizzati per le prove di laboratorio.

Campione	Litologia	[As] mg/kg	Note
MZ59	Ignimbrite C	13	Affioramento
TT	Ignimbrite C	28	Affioramento
MZ33	Ignimbrite C	94	Affioramento
P3	Ignimbrite C	520	Sondaggio
MZ102	Travertino	25	Sondaggio
P6	Travertino	220	Sondaggio
MZ12	Ignimbrite Cimina	42	Affioramento
MZ64	Ignimbrite A	115	Affioramento

Tabella 3.1 – Litologia, concentrazione di arsenico e provenienza dei campioni utilizzati per i test di laboratorio.

Va notato che i campioni P3 e P6 derivano dallo stesso sondaggio eseguito nell'area termale di Viterbo (Loc. Bagnaccio) in coincidenza di una risalita di fluidi profondi. La ricostruzione della stratigrafia di questo sondaggio è illustrata in Figura 3.1.

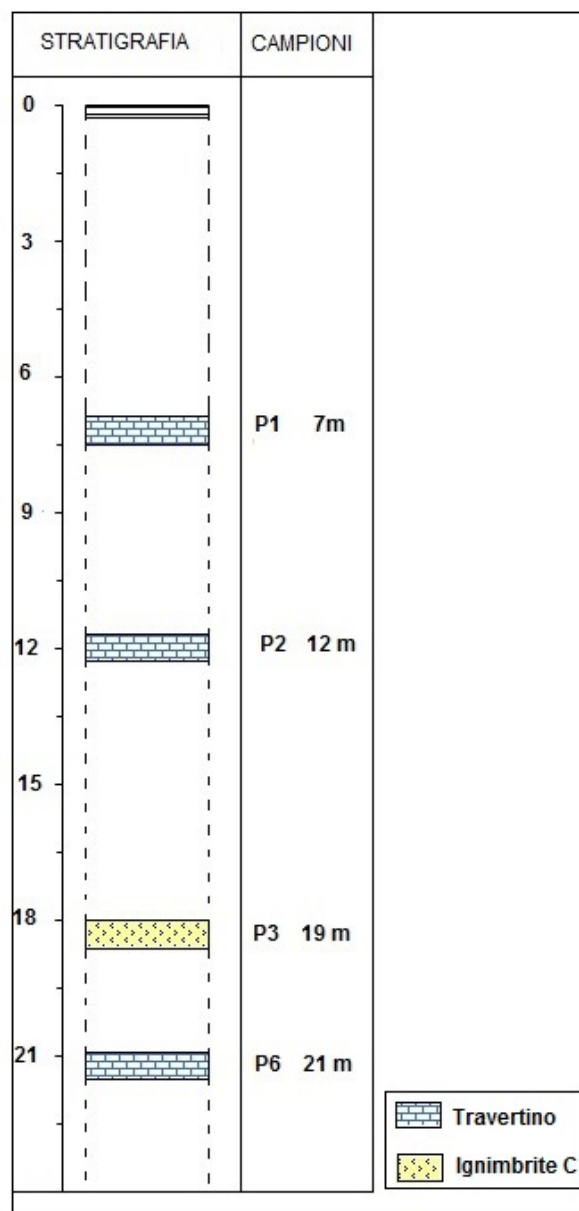


Figura 3.1 – Stratigrafia del sondaggio eseguito nell’area termale di Viterbo in Loc. Bagnaccio.

3.1.1 Contenuto dell’arsenico delle rocce

Una prima elaborazione statistica di base ha mostrato come le rocce vicane abbiano un contenuto medio di arsenico nettamente superiore rispetto alle rocce cimine (Tab. 3.2). In particolare, l’Ignimbrite A presenta i valori più elevati in termini sia assoluti (166 mg/kg) che medi (108 mg/kg). L’Ignimbrite C è il litotipo maggiormente rappresentato nell’area, sia per distribuzione areale che volumetrica. Trattandosi della principale roccia acquifera vicana, è stato il litotipo maggiormente campionato e, come è possibile vedere dalla Tabella 3.2, presenta concentrazioni molto diverse (da 11 a 95 mg/kg). Per quanto riguarda

le rocce cimine, i contenuti maggiori di arsenico sono stati riscontrati nell'Ignimbrite Cimina (42 mg/kg).

Distretto	Litologia	N	Max (mg/kg)	Min (mg/kg)	Media (mg/kg)	Dev.St. (mg/kg)
Vico	Ignimbrite A	14	166	46	108	36
Vico	Ignimbrite B	11	149	43	93	39
Vico	Ignimbrite C	24	69	11	30	16
Vico	Ignimbrite C (area termale)	10	95	18	47	29
Vico	Ignimbrite D	5	124	32	58	38
Vico	Tufi Finali	9	57	23	43	10
Vico	Lave Vicane	14	81	18	54	24
Cimino	Ignimbrite Cimina	11	42	14	29	7
Cimino	Lave Cimine	3	17	7	12	5
TOTALE		101				

Tabella 3.2 – Elaborazione statistica di base relativa al contenuto di arsenico nei 101 campioni di rocce raccolte in affioramento all'interno dell'area di studio.

In Tabella 3.3 sono riportate le concentrazioni di arsenico nei 101 campioni di rocce, differenziati questa volta considerando le diverse classi di acquifero precedentemente individuate (Capitolo 2, Tabella 2.2).

Classe di acquifero	Complesso vulcanico	N	Min (mg/kg)	Max (mg/kg)	Media (mg/kg)	Dev.St. (mg/kg)
CI	Vulcano Cimino	11	14	42	29	7
LD	Vulcano Cimino	3	7	17	12	5
	Cimino (totale)	13	12	42	27	9
LFV	Vulcano di Vico	14	18	81	54	24
VI	Vulcano di Vico	59	11	166	63	44
NWV	Vulcano di Vico	14	23	124	48	24
	Vico (totale)	87	11	166	59	39
TOTALE		101				

Tabella 3.3 – Contenuto di arsenico nei 101 campioni di affioramenti rocciosi: stratificazione dei dati per classi d'acquifero.

Di particolare interesse è un campione di Ignimbrite C vicana prelevato da un carotaggio eseguito in corrispondenza di una risalita di fluidi profondi, nella zona termale di Viterbo (Loc. Bagnaccio). Le analisi effettuate su questo campione hanno indicato una concentrazione di arsenico di circa 500 mg/kg, confermando la notevole influenza esercitata dall'interazione con i fluidi termali.

È interessante notare come la media dei valori dell'Ignimbrite C, campionata nell'area termale (Tabella 3.2), risulti superiore a quella dello stesso litotipo campionato in zone non influenzate dal termalismo. Più precisamente, i risultati delle analisi eseguite su 10 campioni di Ignimbrite C prelevati lungo un transetto nell'area termale ad ovest di Viterbo

(Figura 3.2) hanno confermato che le maggiori concentrazioni di arsenico si riscontrano in prossimità di faglie e/o anomalie positive del flusso di calore e nelle immediate vicinanze delle risalite termali, mentre anche a breve distanza la concentrazione si abbassa anche di molto sotto la media, come peraltro riconosciuto anche in altre aree idrotermali (Iskandar et al., 2012). In particolare, la Figura 3.2 mostra elevati valori di arsenico in prossimità delle “Terme dei Papi” e delle “Terme di San Sisto” (rispettivamente al centro e a sud dell’area termale) e man mano che ci si avvicina all’anomalia termica di Vetralla.

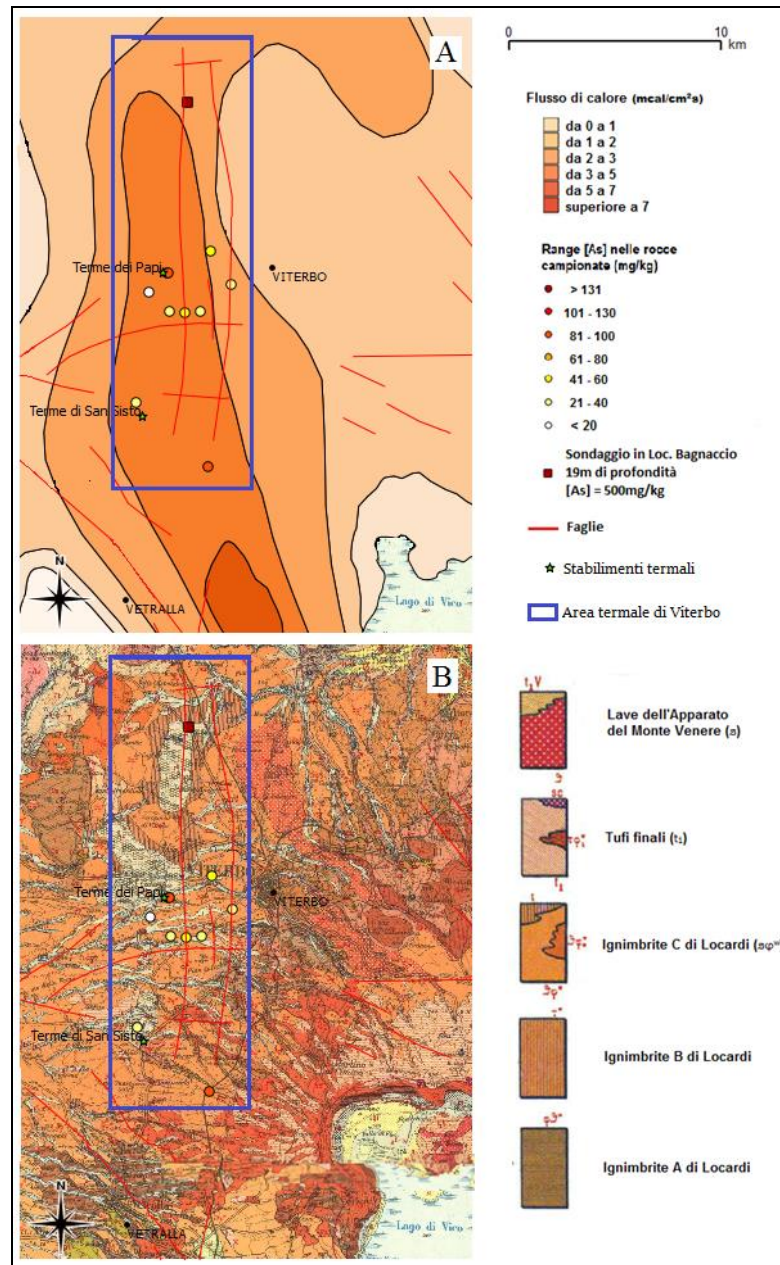


Figura 3.2 – Ubicazione del transetto eseguito nell’area termale di Viterbo; in evidenza il flusso di calore (da Calamai et al., 1976, modificato) (A), il sistema di faglie e la litologia (B).

Proprio per la sua caratteristica di essere la principale roccia acquifera dell'area di studio, l'Ignimbrite C è il litotipo di maggiore interesse per questo dottorato. Pertanto, per approfondire lo studio su tali rocce, su due campioni di Ignimbrite C selezionati (TT e MZ37, Tab. 3.4) sono state eseguite anche analisi chimiche degli inclusi (scorie nere) e della pasta di fondo (matrice rossa), previa separazione manuale di queste componenti dalla roccia originaria (Figura 3.3).



Figura 3.3 – Separazione manuale delle scorie nere dalla pasta di fondo in un campione di Ignimbrite C.

I dati di Tabella 3.4 riportano, per entrambi i campioni, una maggiore concentrazione di arsenico nelle scorie nere rispetto sia al campione totale sia alla pasta di fondo, fornendo indicazioni su dove l'arsenico sia maggiormente contenuto.

Campione		[As] (mg/kg)
TT	<i>Contenuto totale</i>	28
	Scorie nere	41
	Pasta di fondo	16
MZ37	<i>Contenuto totale</i>	54
	Scorie nere	56
	Pasta di fondo	nd

Tabella 3.4 – Confronto del contenuto di arsenico (totale, riferito alle scorie nere e alla pasta di fondo) in due campioni di Ignimbrite C; nd: non determinato.

La concentrazione di arsenico nelle scorie nere del campione MZ37 (56 mg/kg) è molto simile a quella del campione totale (54 mg/kg). Diversamente, il contenuto di arsenico della scoria separata dal campione TT (41 mg/kg) risulta nettamente superiore a quello del campione totale (28 mg/kg). La spiegazione risiede nella differente percentuale in cui le

scorie sono contenute nei due campioni considerati (Fig. 3.4): è evidente il maggior contenuto di scorie nere nel campione MZ37 rispetto a TT.

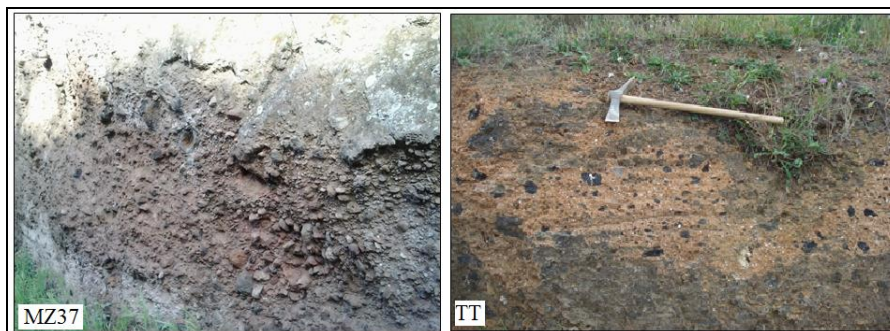


Figura 3.4 – Confronto tra il contenuto di scorie nere nei campioni MZ37 e TT.

3.1.2 Cinetiche di lisciviazione in batch e in condizioni statiche

Per lo studio della cinetica di lisciviazione condotta in batch è stato utilizzato un rapporto solido/liquido 1:20, come definito negli ASTM Standards (*Standard Test Method for Distribution Ratios by the Short-Term Batch Method* - ASTM D4319-93, 2001). Tali test sono stati condotti utilizzando acqua deionizzata come in altri studi di interazione acqua-roccia (Kwon et al., 2010; Bianchini et al., 2013; Carbone et al., 2013; Ruggieri et al., 2008; Ruggieri et al., 2011; Tabelin et al., 2014).

Come già illustrato in Tabella 3.1, queste prove sono state eseguite oltre che su litologie di origine vulcanica (Ignimbrite Cimina e Ignimbrite C) anche sui campioni di travertino presi in foro (P6 e MZ102). La Figura 3.5 mostra che, in entrambi i casi, il plateau si raggiunge dopo una settimana e che la percentuale di arsenico rilasciata è molto bassa, attestandosi per entrambi intorno allo 0,7%, evidenziando così che l'arsenico nei due campioni è legato in modo non labile.

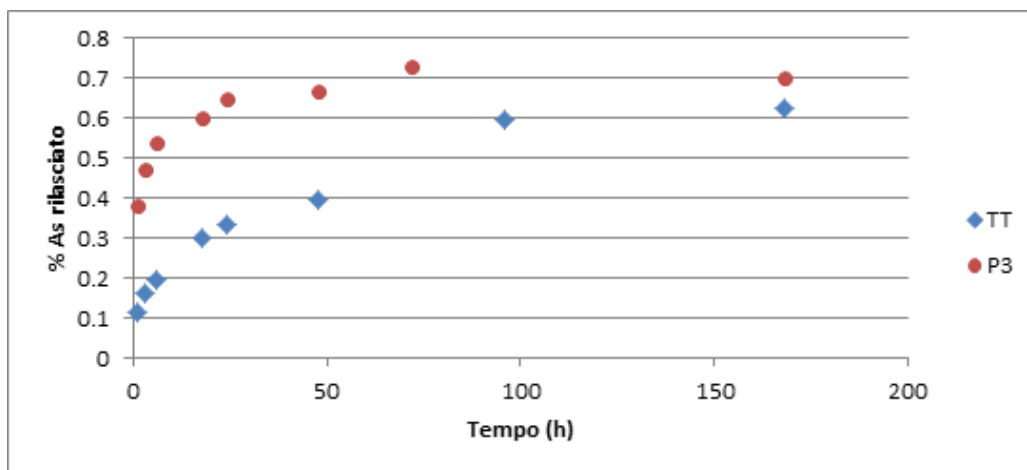


Figura 3.5 – Confronto tra le curve di rilascio dei campioni di ignimbrite C TT e P3, ottenute dalle prove di cinetica in batch.

Successivamente sono state condotte prove di rilascio utilizzando un campione di Ignimbrite Cimina, la roccia acquifera che ospita la falda di base nel settore orientale del complesso vulcanico cimino e numerose falde sospese. Per questa prova di cessione è stato utilizzato il campione MZ12, scelto perché tra tutti i campioni di Ignimbrite Cimina analizzati era quello con il maggior contenuto di arsenico (42 mg/kg) e quindi rappresentava le condizioni più conservative. In Figura 3.6 è mostrata la modesta percentuale di rilascio di questo litotipo, circa 0,4% a plateau.

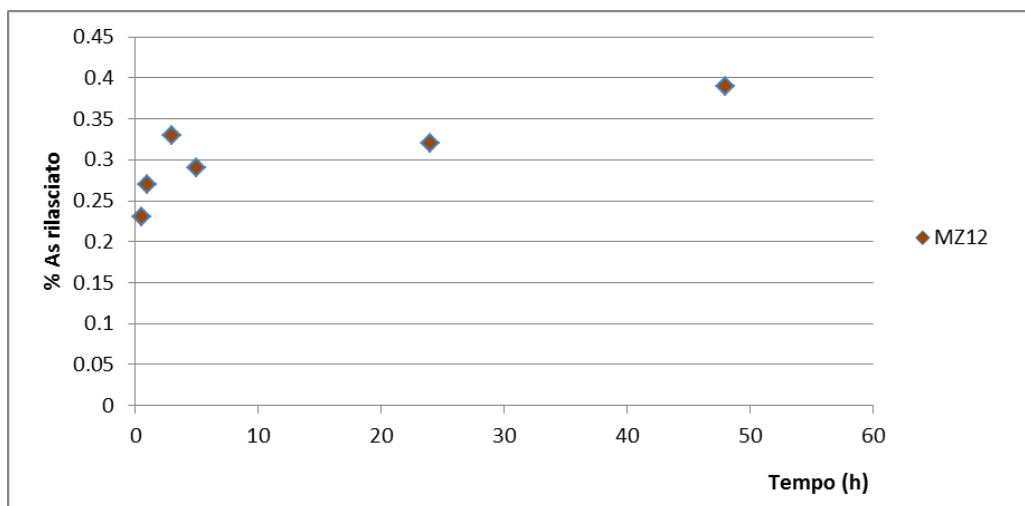


Figura 3.6 – Curva di rilascio del campione di Ignimbrite Cimina MZ12, ottenuta dalla cinetica in batch.

Infine, sono state eseguite le prove di cessione sui due campioni di travertino P6 e MZ102. Sebbene la percentuale di rilascio sia per entrambi sempre inferiore a 0,4% (Fig. 3.7), il rilascio da parte di MZ102 è fino a tre volte maggiore rispetto a P6.

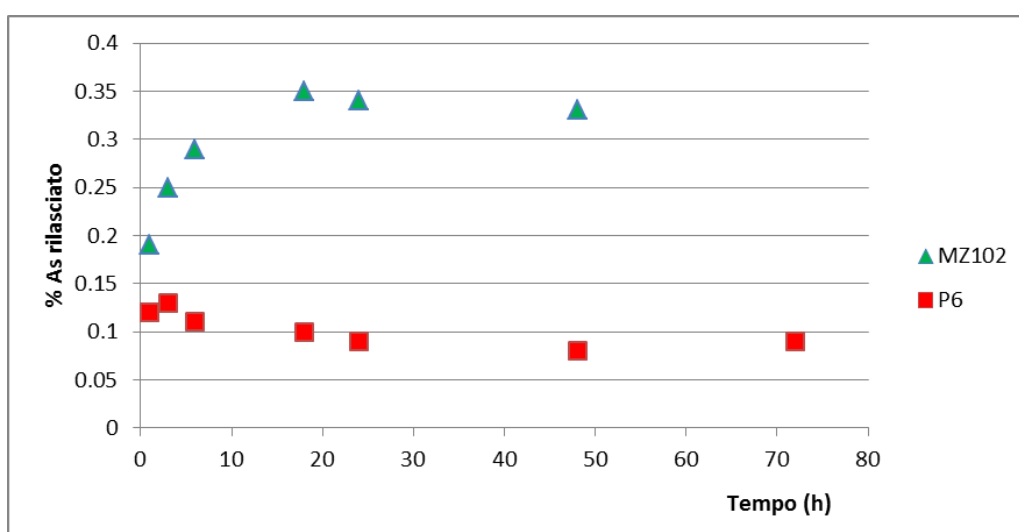


Figura 3.7 – Confronto tra le curve di rilascio dei campioni di travertino MZ102 e P6 ottenute dalle prove di cinetica in batch.

Per avere un quadro più completo delle interazioni tra le acque di falda e le varie rocce acquifere presenti nel dominio in esame, è stata eseguita una cinetica di rilascio in batch anche per l'Ignimbrite A (MZ64). La curva di rilascio mostrata in Figura 3.8, evidenzia un andamento simile a quello ottenuto per i campioni di Ignimbrite C (Fig. 3.5 e 3.6); tuttavia la percentuale di arsenico rilasciata dal campione MZ64 (conc. As = 115 mg/kg), risulta molto minore (circa 0,1%).

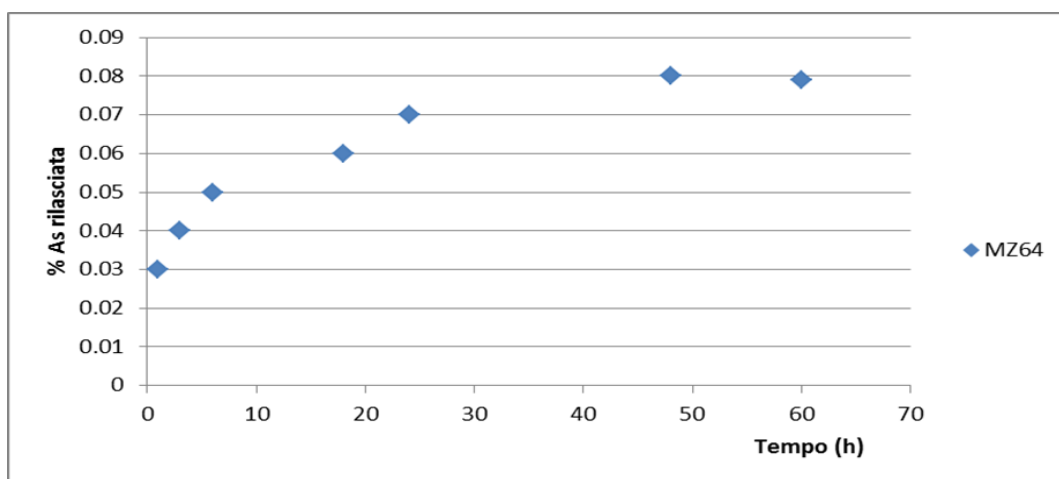


Figura 3.8 – Percentuale di rilascio di arsenico del campione MZ64 (Ignimbrite A) ottenuta dalla cinetica in batch.

Per simulare una situazione più realistica sono state condotte ulteriori prove utilizzando come reattori delle siringhe in modo da ottenere un sistema chiuso e quasi privo di aria, nel quale il campione fosse in contatto con l'agente lisciviante per un tempo determinato e dal quale fosse possibile successivamente estrarre la fase liquida con facilità. Questo esperimento – in condizioni statiche – è stato condotto sugli stessi campioni impiegati per le cinetiche in batch utilizzando due differenti rapporti solido/liquido (1:3 e 1:20) e due tempi (da 1 settimana a 2 mesi). Anche in questo caso (Tab. 3.5) le percentuali di rilascio ottenute sono molto basse per tutti i campioni analizzati. In particolare, sia TT che P3 hanno un maggiore rilascio con il rapporto 1:20 sia per le prove ad 1 settimana (0,94% e 0,32%, rispettivamente) che a 2 mesi (0,76% e 0,30%, rispettivamente).

Tempo di contatto	Campione	Rapporto s/l	As rilasciato (%)
1 settimana	TT	1:3	0,07
	TT	1:20	0,94
	P3	1:3	0,07
	P3	1:20	0,32
2 mesi	TT	1:3	0,05
	TT	1:20	0,76
	P3	1:3	0,10
	P3	1:20	0,30

Tabella 3.5 – Percentuale di arsenico rilasciata in condizioni statiche dai campioni TT e P3, a differenti rapporti solido/liquido e tempi di lisciviazione.

La sperimentazione in condizioni statiche appena descritta è stata condotta per 2 mesi anche sulla scoria nera e sulla matrice rossa separate dal campione TT. Sebbene la percentuale di rilascio sia sempre inferiore all'1%, la matrice rossa mostra un rilascio quasi cinque volte maggiore rispetto alla scoria nera (Tab. 3.6).

Tempo di contatto	Campione	Rapporto s/l	As rilasciato (%)
2 mesi	Scoria nera	1:3	0,02
		1:20	0,17
	Matrice rossa	1:3	0,09
		1:20	0,90

Tabella 3.6 – Percentuali di arsenico rilasciato dopo 2 mesi, a differenti rapporti solido/liquido, dalla scoria nera e dalla matrice rossa separate dal campione TT.

Da questi dati è stato possibile eseguire un confronto tra le prove cinetiche e quelle condotte in condizioni statiche. Considerando lo stesso rapporto solido/liquido (1:20) e lo stesso tempo di interazione (1 settimana), risulta maggiore la percentuale rilasciata in condizioni statiche.

Di rilievo il differente comportamento fisico del campione P3 rispetto a TT nelle prove condotte in condizioni statiche. Dopo qualche ora dall'inizio dell'esperimento P3 ha assunto una consistenza pastosa, a differenza di TT che è rimasto disaggregato in acqua. La Figura 3.9 mostra il diverso aspetto dei due campioni recuperati al termine delle prove.

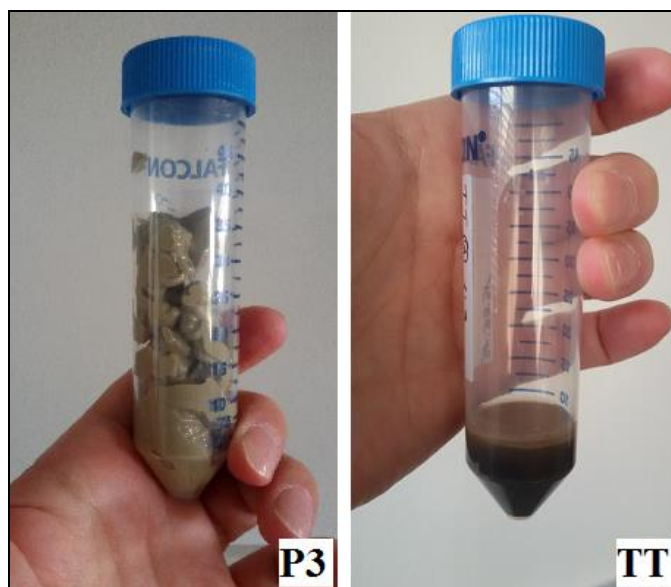


Figura 3.9 – Confronto tra i campioni P3 e TT al termine delle prove in condizioni statiche.

Per quanto riguarda l'Ignimbrite Cimina (MZ12), la percentuale di rilascio risulta abbastanza costante nelle prove in cui è stato mantenuto lo stesso rapporto solido/liquido, mostrando tuttavia un rilascio maggiore nelle prove che hanno previsto tempi di contatto più lunghi (Tab. 3.7).

Tempo di contatto	Campione	Rapporto s/l	As rilasciato (%)
1 settimana	MZ12	1:3	0,10
	MZ12	1:20	0,26
2 mesi	MZ12	1:3	0,15
	MZ12	1:20	0,35

Tabella 3.7 – Percentuali di arsenico rilasciato dal campione di ignimbrite cimina MZ12 nelle prove in condizioni statiche a 1 settimana e 2 mesi.

Infine, le prove in condizione statiche sono state eseguite anche sugli stessi campioni di travertino P6 e MZ102 (Tab. 3.8) già analizzati in batch.

Tempo di contatto	Campione	Rapporto s/l	As rilasciato (%)
1 settimana	P6	1:3	0,01
	P6	1:20	0,04
	MZ102	1:3	0,28
	MZ102	1:20	1,86
2 mesi	P6	1:3	0,01
	P6	1:20	0,04
	MZ102	1:3	0,29
	MZ102	1:20	1,70

Tabella 3.8 – Percentuale di arsenico rilasciata dai due campioni di travertino a differenti rapporti solido/liquido e tempi di lisciviazione.

Esaminando i dati di Tabella 3.8 si nota che il campione P6, pur con una concentrazione di arsenico di 224 mg/kg, presenta un rilascio modesto e non influenzato dal tempo di contatto. Questo porterebbe a pensare che tutto l'arsenico presente sia legato all'interno del reticolo cristallino dei carbonati (Di Benedetto et al., 2006; Costagliola et al., 2013). Al contrario, il campione MZ102 rilascia una percentuale maggiore, anche se comunque molto bassa (inferiore al 2%). Analogamente a quanto visto per TT e P3, il maggior rilascio si ottiene con il rapporto 1:20.

3.1.3 Estrazioni sequenziali (BCR)

I dati provenienti dai test di estrazione sequenziale eseguiti sul campione P3 e su altri tre campioni di Ignimbrite C con basse, medie e elevate concentrazioni di arsenico (Tab. 3.4) hanno fornito un importante contributo a sostegno dei risultati ottenuti dai test di cessione, in quanto hanno evidenziato che la percentuale maggiore di arsenico resta nel residuo ed è estratta solo dopo attacco acido finale. Unica eccezione è costituita dal campione P3, nel quale il 56% del contenuto di arsenico viene estratto durante il secondo step (riducente), circa il 5% nel terzo (ossidante) e il 38% si ritrova nel residuo. Gli altri campioni hanno mostrato un comportamento differente da P3 e molto simile tra loro: in essi oltre il 90% dell'arsenico rimane saldamente legato alla matrice, ritrovandosi nel residuo (Fig. 3.10 e Tab. 3.9).

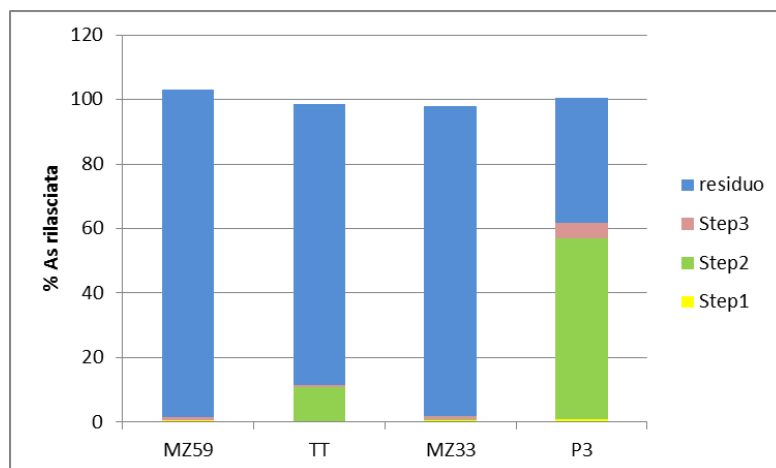


Figura 3.10 – Percentuale di arsenico rilasciato nei 3 step previsti dalla procedura di estrazione sequenziale (BCR) e nell'attacco acido del residuo finale.

Campione	Step1 (%)	Step2 (%)	Step3 (%)	Residuo (%)
MZ59	0,55	< 0,1	0,79	101,6
TT	0,39	10,4	0,62	87,1
MZ33	0,65	< 0,1	0,97	96,3
P3	0,97	56	4,87	38,7

Tabella 3.9 – Percentuale di arsenico estratta nei vari step della procedura di estrazione sequenziale.

La procedura di estrazione sequenziale utilizzata è specifica per i suoli e lo step3 è ottimizzato per ossidare la sostanza organica. Nel caso delle rocce, in cui la sostanza organica è trascurabile, durante questo step potrebbero essere ossidati i solfuri e liberato l'arsenico eventualmente associato ad essi. Nel campione P3 la percentuale di arsenico rilasciata nello step 3 è circa il 5%, mentre negli altri tre campioni è inferiore all'1%.

In Tabella 3.10 è riportato il contenuto dello zolfo e di alcuni elementi di interesse espressi come ossidi nei campioni analizzati.

Campione	Distanza da risalite (km)	As mg/kg	S %	Fe ₂ O ₃ %	MnO %	Al ₂ O ₃ %	Na ₂ O %	K ₂ O %	P ₂ O ₅ %	TiO ₂ %
MZ59	20	13	0,0001	3,35	0,08	-	-	-	-	-
TT	4	28	0,083	5,03	0,12	18,3	2,69	6,15	0,19	0,59
MZ33	0,2	94	1,26	5,28	0,05	21,5	0,89	3,96	0,18	0,68
P3	0	554	1,63	3,67	0,02	20,4	0,45	2,96	0,06	0,48

Tabella 3.10 – Relazione tra la distanza dalla zona termale e il contenuto di zolfo e altri elementi (espressi come ossidi) dei campioni analizzati.

3.1.4 Isoterme di adsorbimento

Successivamente alle prove di cessione e di estrazione sequenziale sono state eseguite alcune prove di assorbimento per valutare, in condizione di equilibrio, quale sia la ripartizione dell'arsenico tra le due fasi (solida e liquida). A tale scopo sono state definite delle isoterme di adsorbimento utilizzando cinque soluzioni di arsenico a titolo noto (25, 50, 100, 300 e 500 µg/L), portate ad un pH iniziale di 6,5, con cui sono stati fatti dibattere tre campioni di Ignimbrite C con differenti concentrazioni di arsenico (Tab. 3.4). I risultati ottenuti sono riportati nei grafici mostrati nelle Figure 3.11-3.14.

Come si può notare, nel range di concentrazione scelto per l'esperimento tutti e tre i campioni presentano un andamento lineare. Nel caso dei campioni TT e MZ59 dalla regressione lineare è possibile ricavare direttamente il valore del K_d poiché le rette passano per l'origine degli assi. Diversamente, per il campione MZ33 non è possibile ricavare immediatamente il valore del K_d ma, dalle informazioni desumibili dal valore del coefficiente angolare, si può ipotizzare un adsorbimento maggiore soprattutto per basse concentrazioni iniziali di arsenico.

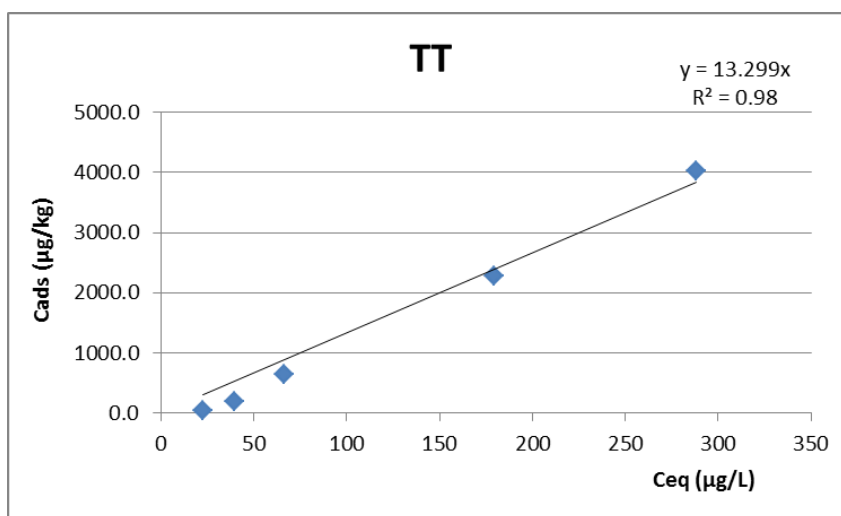


Figura 3.11 – Isoterma di adsorbimento del campione TT.

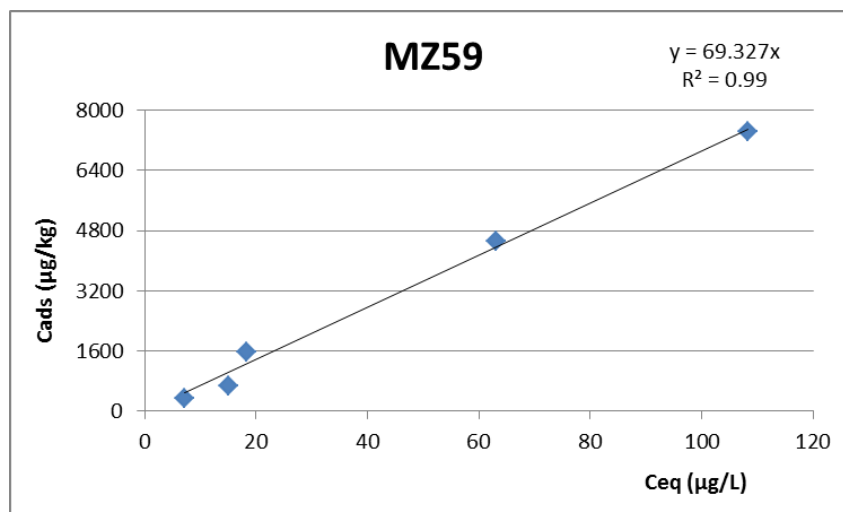


Figura 3.12 – Isoterma di adsorbimento del campione MZ59.

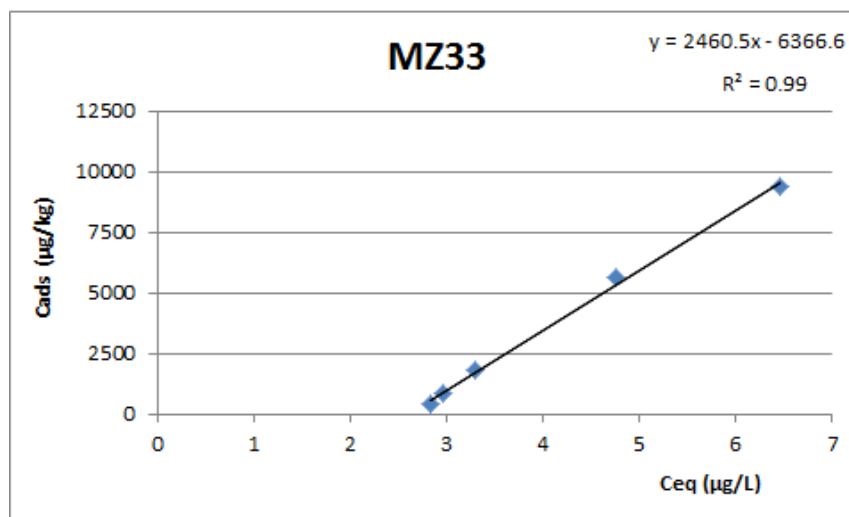


Figura 3.13 – Isoterma di adsorbimento del campione MZ33.

Ciò potrebbe essere imputato al valore più basso di pH misurato all'equilibrio, se confrontato con quello dei campioni MZ59 e TT (Tab. 3.11).

Campione	Concentrazione della soluzione all'equilibrio
	25 – 500 µg/L
MZ59	pH 6,4 – 6,5
TT	pH 6,4 – 6,5
MZ33	pH 3,5

Tabella 3.11 – Confronto tra i valori di pH all'equilibrio.

Per verificare se l'elevato adsorbimento fosse imputato prevalentemente al basso valore di pH è stata eseguita una prova di adsorbimento mantenendo questo valore a ~6. Nella

Figura 3.14 è riportata l'isoterma ottenuta da questa prova. Come è possibile vedere, anche in questo caso risulta un elevato grado di adsorbimento.

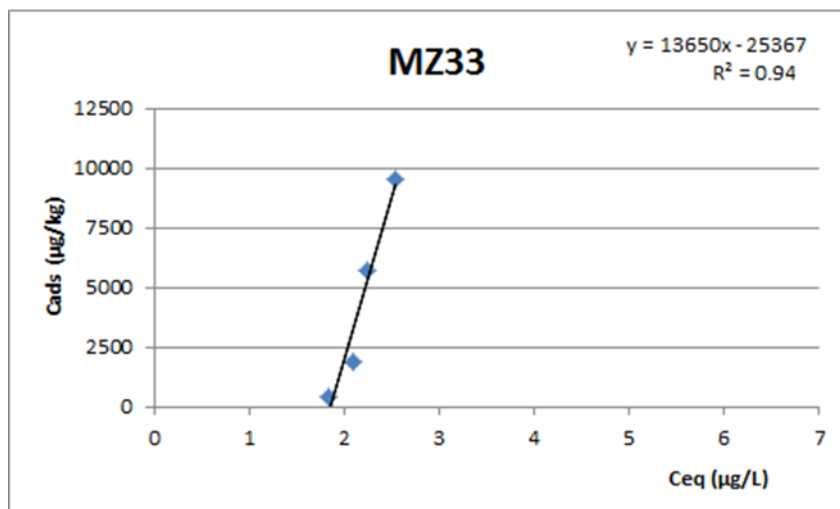


Figura 3.14 – Isoterma di adsorbimento del campione MZ33 mantenendo il pH a circa 6.

Per verificare le ipotesi sin qui formulate, si è deciso di approfondire l'indagine su alcuni campioni di ignimbrite con l'utilizzo del microscopio elettronico a scansione (SEM) e con l'analisi alla luce di sincrotrone presso l'*European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) di Grenoble (Francia).

3.1.5: Diffrazione ai raggi X

Le analisi mineralogiche tramite diffrazione ai raggi X sono state effettuate sui principali litotipi presenti nell'area di studio. In Tabella 3.12 sono riportate le fasi mineralogiche riscontrate nei campioni analizzati.

Litotipi	Miche	K-Feldspati	Plagioclasti	Pirosseni	Chabasite	Analcime	Calcite	Gesso
Ignimbrite A	X	X	X	X				
Ignimbrite B	X	X		X				
Ignimbrite C	X	X	X	X	X	X		
Travertino							X	
Ignimbrite Sondaggio		X	X	X				X

Tabella 3.12 – Fasi mineralogiche riscontrate nelle litologie analizzate utilizzando diffrazione ai raggi X.

In Figura 3.15 è riportato lo spettro di MZ44 (Ignimbrite A), nel quale si evidenzia la presenza di K-feldspati tipo sanidino, pirosseno tipo augite (Au), miche (M); il segnale di fondo piuttosto alto, indica una modesta componente amorfa.

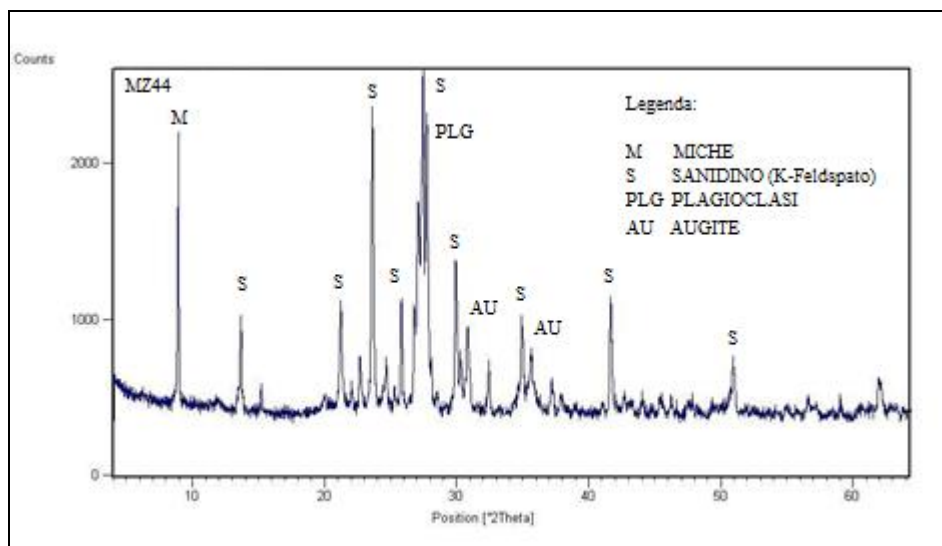


Figura 3.15 – Diffrattogramma del campione MZ44.

Il campione MZ45 (Ignimbrite B) risulta essere costituito per la maggior parte da cristalli di sanidino in buono stato di conservazione, testimoniato da segnali ben definiti, stretti e appuntiti, e subordinatamente da augite (Au) e miche (M) (Fig. 3.16).

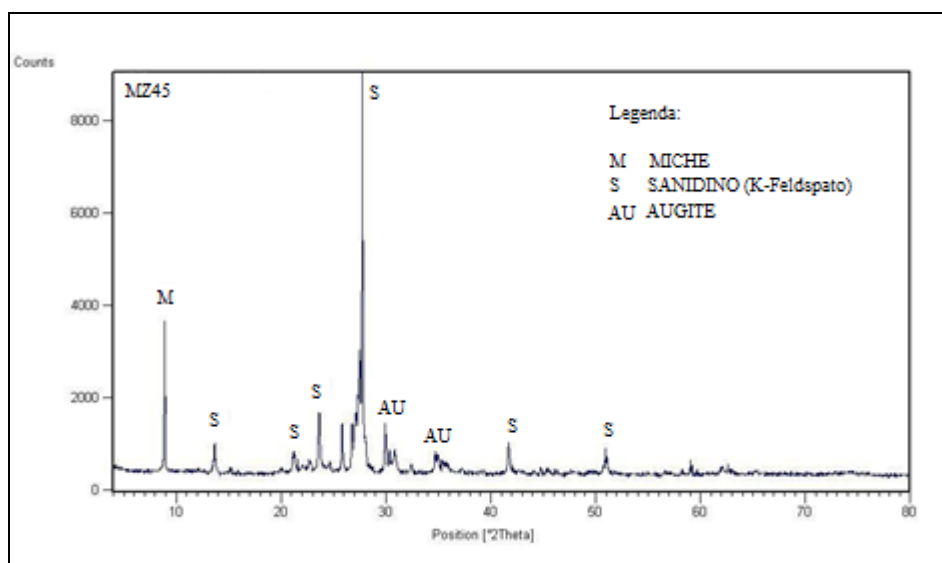


Figura 3.16 – Diffrattogramma del campione MZ45.

Per ciò che riguarda l'Ignimbrite C, come già detto, sono stati considerati campioni con varie concentrazioni di arsenico e a diverse distanze da punti in cui erano presenti risalite termali. Tuttavia dalla diffrazione non si evidenziano particolari differenze di composizione tra campioni di Ignimbrite C, siano essi influenzati dalle risalite termali e/o dal diverso contenuto di arsenico. I campioni risultano composti sempre da zeoliti quali chabasite e analcime, pirosseni quali augite, plagioclasti e K-feldspati più abbondanti nel

campione TT. Anche in questo caso lo spettro mostra un disturbo nel segnale di fondo piuttosto alto, dovuto alla componente vetrosa delle scorie nere presenti.

Sono state eseguite delle analisi anche sulle scorie nere e sulla matrice rossa, entrambi costituenti del campione TT. I relativi diffrattogrammi non evidenziano particolari differenze tranne che per il segnale di fondo più alto nel diffrattogramma relativo alla scoria nera, causato principalmente dalla presenza di minerali meno cristallizzati e dalla pasta vetrosa di cui questa è costituita (Fig. 3.17).

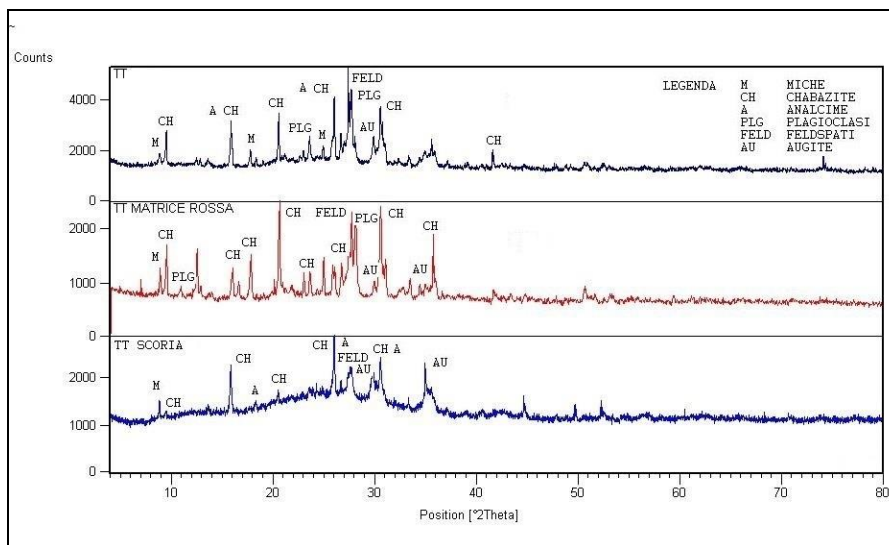


Figura 3.17 – Confronto tra i diffrattogrammi del campione TT e quelli dei suoi costituenti (scoria nera e matrice rossa).

Infine sono stati analizzati quattro campioni derivanti dal carotaggio eseguito nella zona termale di Viterbo (Loc. Bagnaccio), già menzionato in precedenza (Fig. 3.4). Dall'analisi mineralogica eseguita sui campioni P1, P2 e P6 (Travertino), questi risultano composti esclusivamente da calcite (Fig. 3.18), mentre il campione P3 mostra la tipica paragenesi di un'ignimbrite (benché molto alterata), per la presenza di feldspati e pirosseni (figura 3.19). La presenza di gesso è imputabile ad un apporto dovuto ai fluidi termali di risalita ricchi di CaSO_4 , proveniente da acquiferi profondi costituiti da rocce carbonatico-evaporitiche (Cinti et al., 2014).

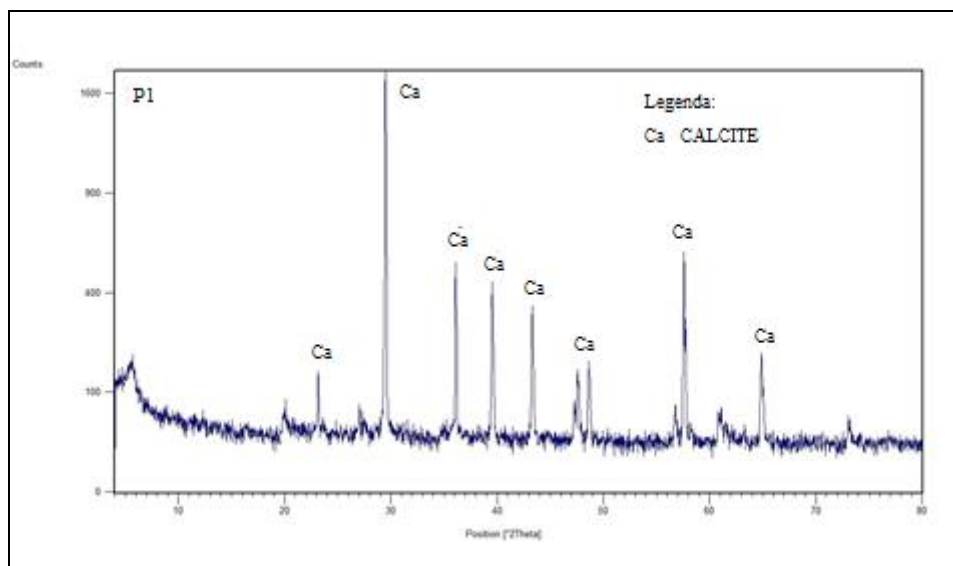


Figura 3.18 – Diffrattogramma del campione di travertino P1 (profondità 7 metri) prelevato dal carotaggio eseguito nell'area termale di Viterbo.

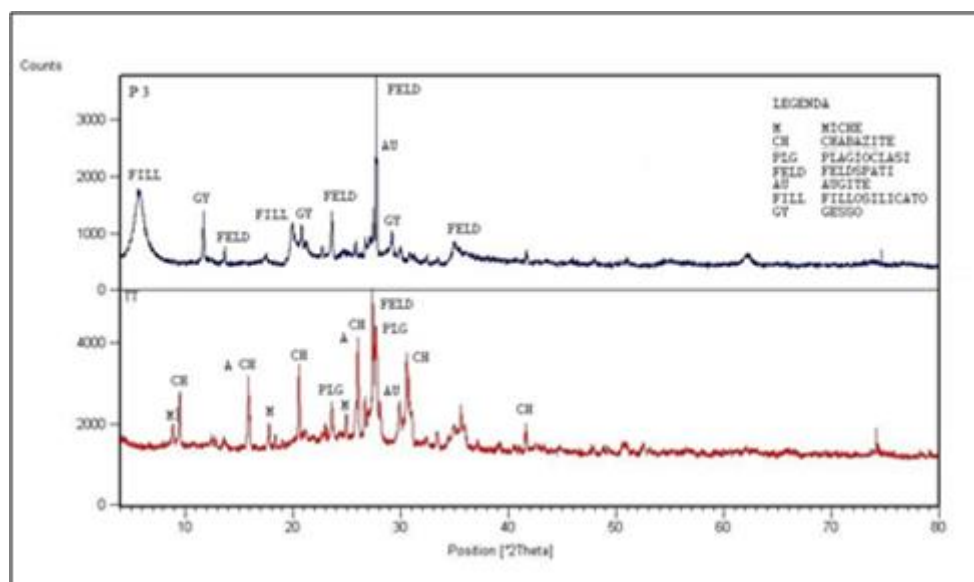


Figura 3.19 – Confronto tra i diffrattogrammi di P3 e TT.

3.1.6 Analisi al SEM

L'analisi è stata condotta sui campioni P3 e TT; il campione P3 è stato osservato sia come granuli dispersi che in sezione dopo essere stato inglobato in resina, del campione TT sono state analizzate sia le scorie nere sia la matrice rossa. La superficie della scoria nera si presenta omogenea (Fig. 3.20), ma non è stato possibile rilevare la presenza di arsenico in quanto la sua concentrazione è inferiore al limite di sensibilità dello strumento. Gli elementi maggiormente presenti sono: Si, Al, K, Ca, Na, Mg, O, Ti, Fe, S.

Dalle analisi eseguite sul campione P3 inglobato in resina è emerso che l'arsenico si riscontra in maniera più concentrata nelle zone in cui sono presenti contemporaneamente

Fe e S (Fig. 3.21), facendo ipotizzare la presenza di arsenico associata alla pirite (FeS) o di arsenopirite (FeAsS). Tuttavia, questo elemento si ritrova in presenza anche di altri elementi (Si, Al, Ti, Ca) in maniera diffusa su tutta la superficie analizzata del campione P3, osservato in granuli dispersi, come mostrato nella Figura 3.22.

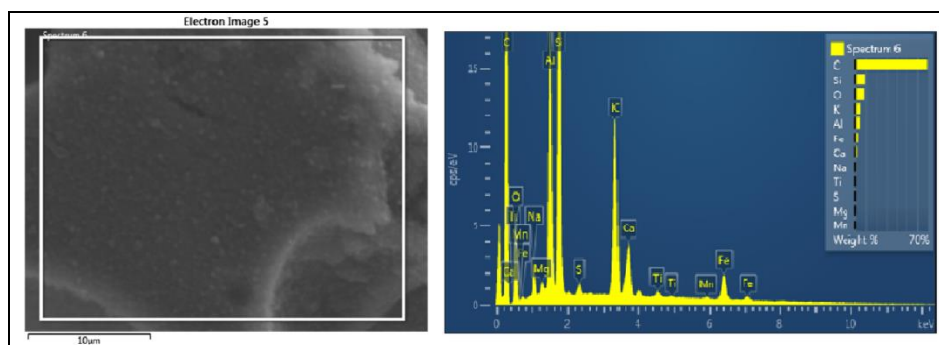


Figura 3.20 – Foto al SEM e analisi EDX della scoria nera prelevata dal campione TT.

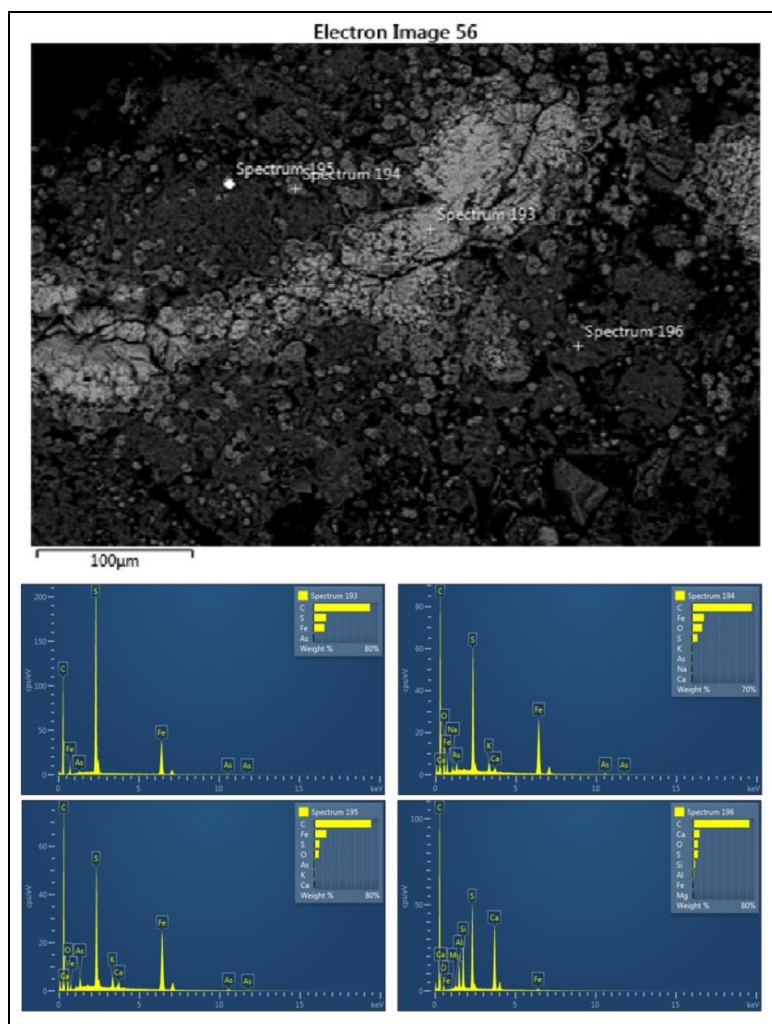


Figura 3.21 – Foto al SEM e analisi EDX del campione P3, lappato, lucidato ed inglobato nella resina.

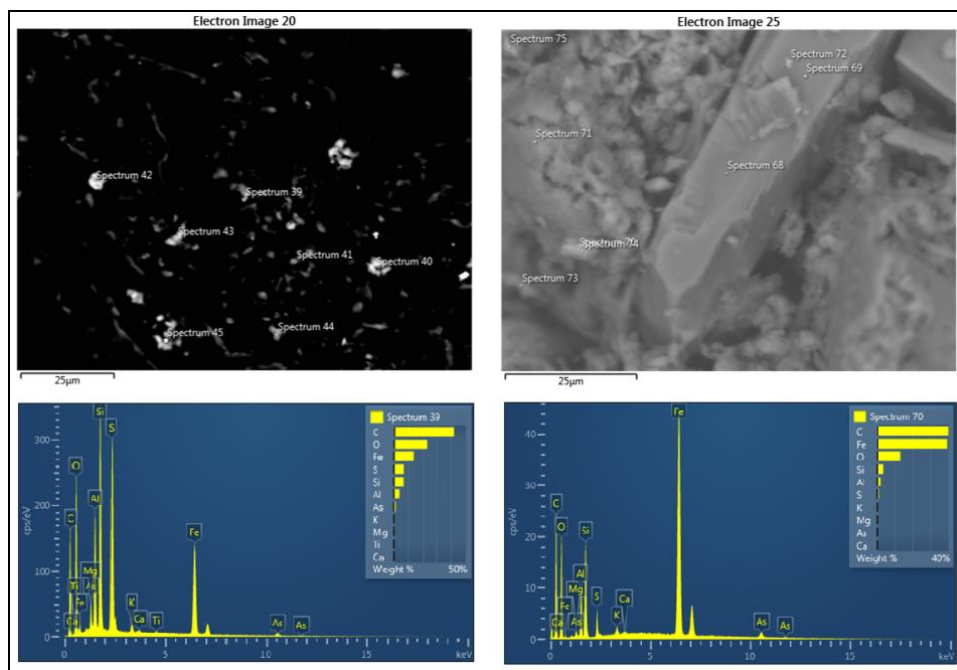


Figura 3.22 – Foto al SEM e analisi EDX di granuli dispersi del campione P3.

3.1.7 Analisi XANES

Condotta su alcuni campioni di ignimbrite vicana, questa analisi è stata effettuata per definire lo stato di ossidazione dell'arsenico in queste rocce. In questo modo è stato possibile definire il numero di legami, e di conseguenza ipotizzare i composti che questo elemento potrebbe formare. I campioni analizzati sono tutti rappresentanti di ignimbriti vicane con varie concentrazioni di arsenico: MZ58 e MZ59 (As~13 mg/kg), TT (As~28 mg/kg), MZ33 (As~80 mg/kg), P3 (As~500 mg/kg); inoltre sono state analizzate separatamente sia le scorie nere (As~41 mg/kg), sia la matrice rossa (As~16 mg/kg) in cui queste scorie sono incastonate. Come è possibile vedere nello spettro ottenuto (Fig. 3.23), l'arsenico si presenta in entrambi gli stati di ossidazione nel campione TT (As^{3+} e As^{5+}). In particolare si nota una distribuzione preferenziale di As^{3+} all'interno delle scorie nere e di As^{5+} all'interno della matrice rossa. Anche nei campioni MZ33, MZ58 e MZ59 è prevalente l'arsenico pentavalente.

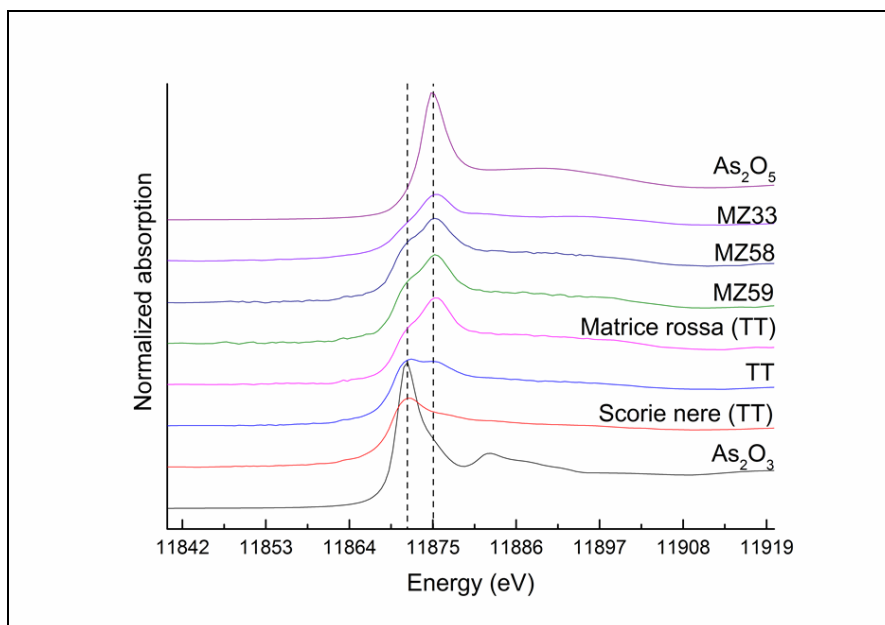


Figura 3.23 – Spettri a confronto dei campioni analizzati alla luce di sincrotrone.

3.2 Caratterizzazione delle acque

La caratterizzazione delle acque sotterranee è stata condotta a due scale. Sulla base dei dati già disponibili in letteratura e delle ulteriori analisi eseguite (cfr par. 2.4), è stata esaminata la distribuzione dell'arsenico nelle acque sotterranee alla scala dell'intero sistema idrogeologico. Una ulteriore caratterizzazione di dettaglio è stata condotta su un'area specifica comprendente acquiferi sospesi.

3.2.1 Distribuzione dell'arsenico alla scala del sistema idrogeologico

Una prima considerazione è stata fatta elaborando i dati relativi alle 250 analisi di acque ottenuti in parte dalla letteratura ed in parte prodotti in questo dottorato (Armiento et al., 2015). I dati sono stati elaborati suddividendo le acque innanzitutto in base al tipo di falda: di base (208 punti) o sospesa (42 punti); come è possibile vedere dalla Figura 3.24, solo circa il 40% delle acque ospitate nella falda di base presenta una concentrazione di arsenico inferiore a 10 µg/L, mentre nelle falde sospese questa percentuale arriva quasi all'80%.

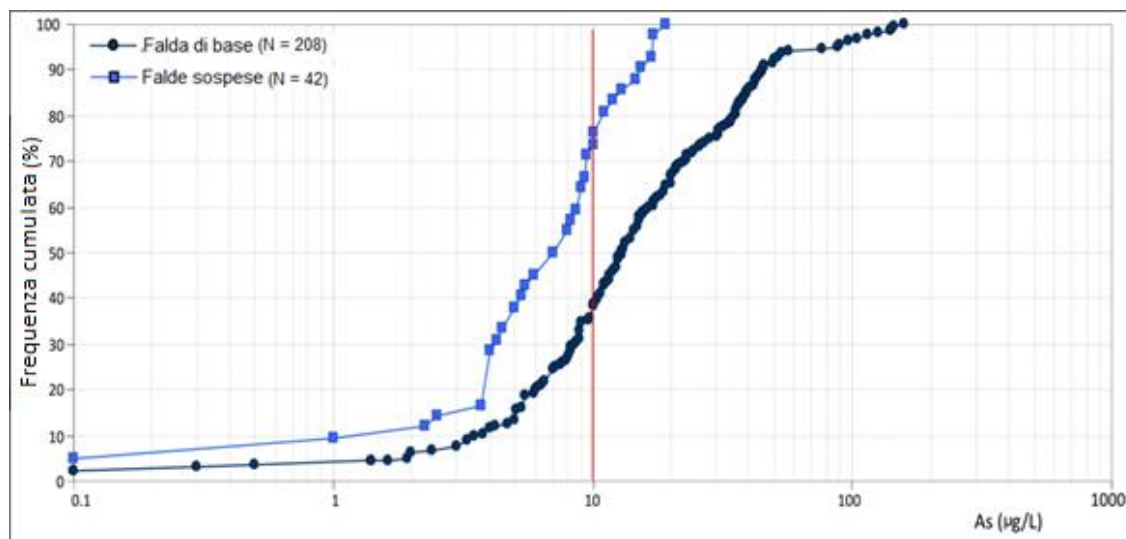


Figura 3.24 – Curve di frequenza cumulata relative alla concentrazione di arsenico nella falda di base e nelle falde sospese (da Armiento et al., 2015).

Successivamente è stata fatta un'ulteriore suddivisione in base ai litotipi ospitanti la falda, distinti per complessi vulcanici, considerando così le rocce cimine e quelle vicane nel loro insieme. In generale le rocce acquifere cimine ospitano le percentuali maggiori di acque con contenuti di arsenico a norma di legge: in particolare, soltanto il 15% delle acque ospitate nella falda di base vicana ha un contenuto di arsenico inferiore a 10 µg/L, mentre il 70% delle acque della falda di base cimina rispetta questo limite (Fig. 3.25).

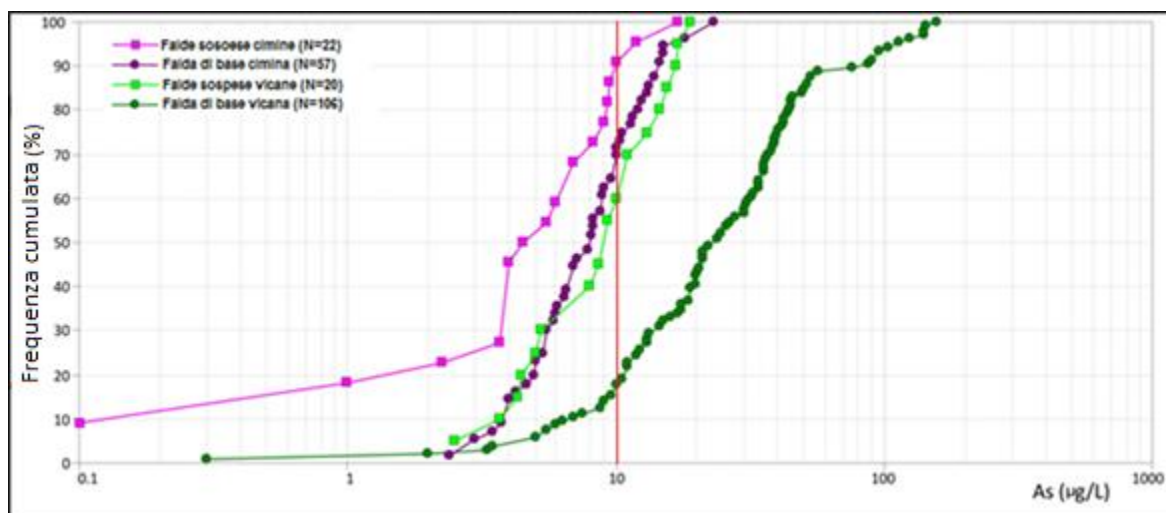


Figura 3.25 – Curve di frequenza cumulata relative alla concentrazione di arsenico nella falda di base e nelle falde sospese in rocce cimine e vicane (da Armiento et al., 2015).

Infine è stato considerato lo spessore dell'acquifero saturo prendendo in esame le diverse rocce all'interno di uno stesso complesso vulcanico (Fig. 3.26). In accordo con quanto detto finora, la maggior parte delle acque contenute negli acquiferi cimini presenta una concentrazione di arsenico inferiore a 10 µg/L: in particolare rispettano questo limite il

70% delle acque ospitate nell'ignimbrite cimina (CI) e il 90% di quelle che fluiscono nelle lave cimine in domi (LD). Al contrario, la maggior parte delle acque che circolano nei prodotti vicani presenta concentrazioni di arsenico maggiori di 10 µg/L. Nello specifico, rispettano il limite di legge il 40% delle acque ospitate in prodotti vicani debolmente coesi come i tufi finali e l'ignimbrite D (NWV), il 30% delle acque ospitate nelle ignimbriti A, B e C (IV) e il 15% delle acque ospitate in lave vicane (LFV).

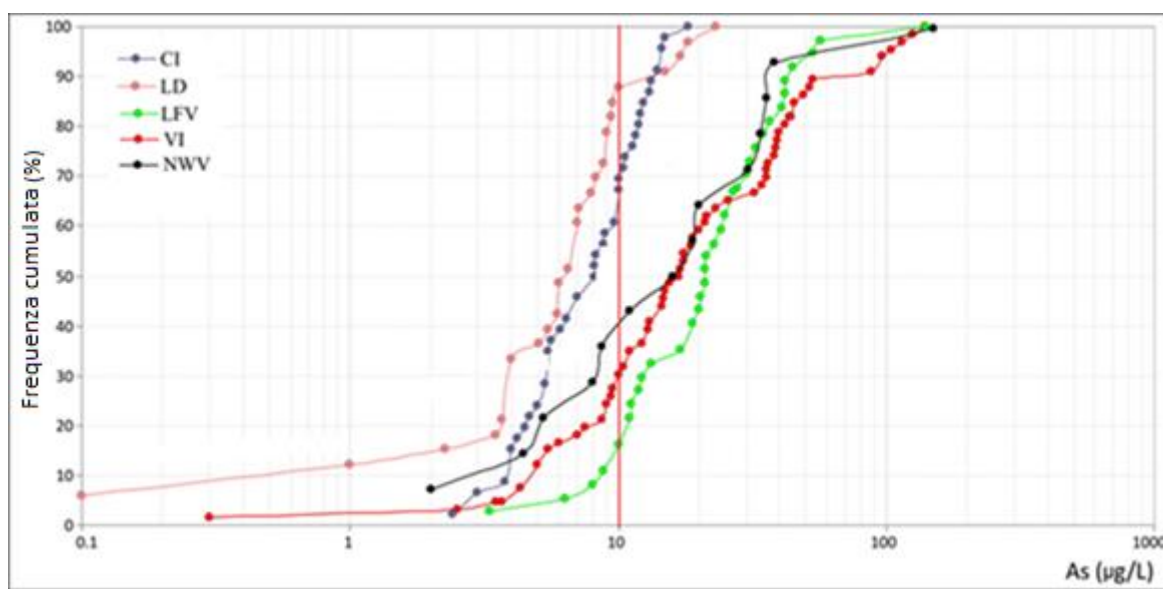


Figura 3.26 – Curve di frequenza cumulata per le differenti classi di acquifero (da Armiento et al., 2015, modificato).

Per realizzare una mappa della distribuzione di arsenico nelle acque sotterranee sono stati considerati solamente i dati relativi alla falda di base in quanto quest'ultima, a differenza delle falde sospese, risulta continua sull'intera area di studio. L'elevato numero di fattori che influenzano il contenuto di arsenico nelle acque sotterranee della falda basale e la presenza di diverse classi di acquifero si riflettono nell'irregolare distribuzione destra-asimmetrica del set di dati (Fig. 3.27a). L'asimmetria della distribuzione si riduce notevolmente quando i valori di concentrazione di arsenico sono log-trasformati (Fig. 3.27b). I dati log-trasformati sono stati quindi elaborati geostatisticamente, prendendo in considerazione i dati dell'acquifero basale e quelli relativi alle sorgenti alimentate dalla falda di base localmente sollevata in quota (es. sorgenti del Monte Cimino).

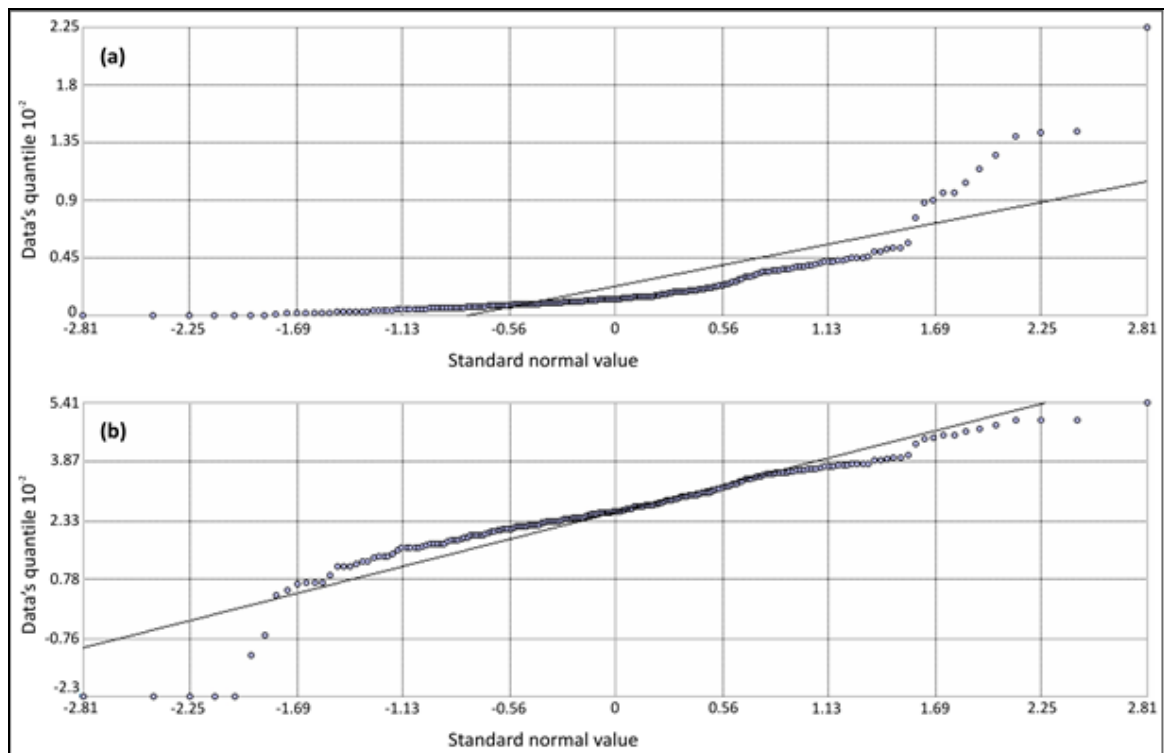


Figura 3.27 – a) dati di partenza e b) dati log-trasformati dell'acquifero di base (da Armiento et al., 2015).

In Figura 3.28 è mostrata la carta della distribuzione dell'arsenico nella falda di base. La distribuzione dell'errore (Fig. 3.28a) evidenzia una scarsa affidabilità nella previsione del *kriging*, in quanto la falda di base è pesantemente influenzata dai fluidi di risalita termali (Angelone et al., 2009; Baiocchi et al., 2012). Una seconda versione dell'*Ordinary Kriging* (OK2) è stata eseguita raggruppando questa volta i valori di concentrazione uguale o superiore a 30 $\mu\text{g/L}$, migliorando così la predizione del modello nell'intervallo 0-30 $\mu\text{g/L}$ (Figura 3.28b).

Essendo questo primo metodo impreciso per le cause sopra citate, è stato elaborato un altro approccio di tipo probabilistico: il *Disjunctive Kriging* (DK). I dati sono stati trasformati utilizzando i polinomi di Hermite. Questo approccio si basa sulla probabilità che in un dato punto la concentrazione di arsenico superi una soglia prestabilita. In questo caso sono state fissate due soglie di concentrazione di arsenico (10 e 30 $\mu\text{g/L}$), i cui elaborati sono mostrati in Figura 3.29.

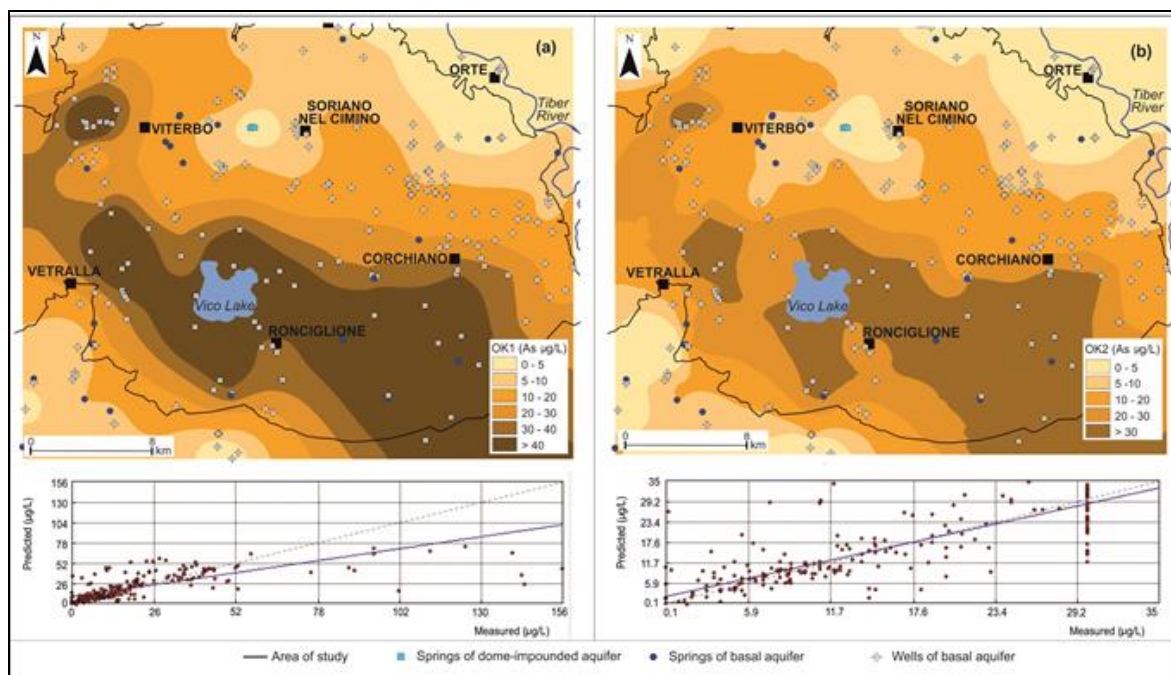


Figura 3.28 – a) Ordinary Kriging (OK1) dell'intero acquifero di base con il relativo grafico di validazione; e b) Ordinary Kriging (OK2) con raggruppate le concentrazioni $\geq 30 \mu\text{g/L}$ e relativo grafico di validazione (da Armiento et al., 2015).

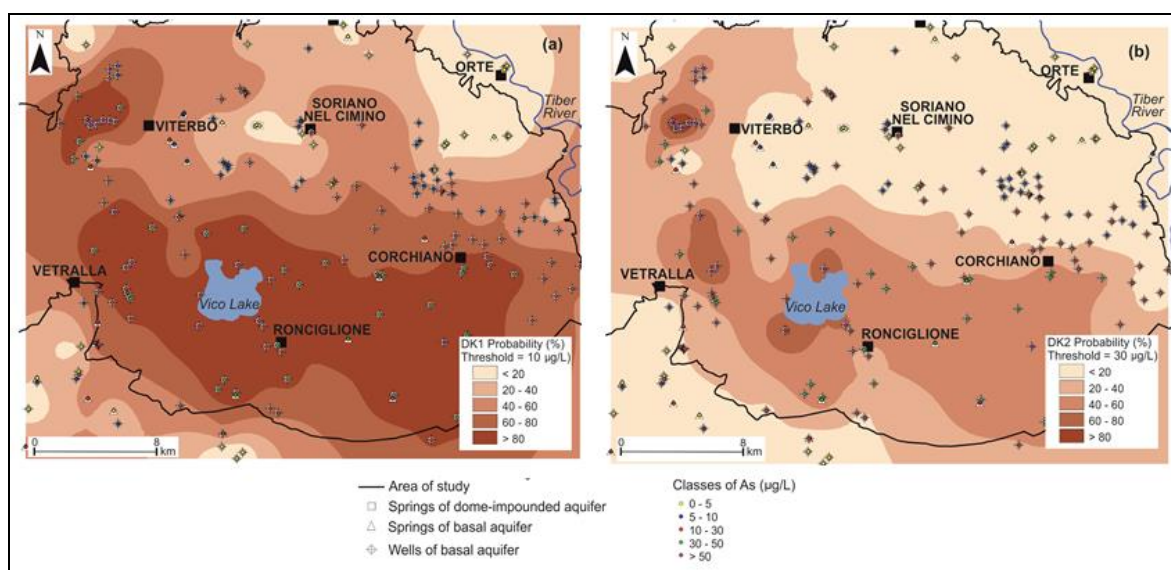


Figura 3.29 – a) Disjunctive Kriging (DK1) con soglia = $10 \mu\text{g/L}$ e b) Disjunctive Kriging (DK2) con soglia = $30 \mu\text{g/L}$ (da Armiento et al., 2015).

La Figura 3.29a evidenzia come, nella zona dei Monti Cimini compresa tra Soriano nel Cimino e Viterbo, la probabilità di trovare acqua con una concentrazione superiore alla prefissata soglia di $10 \mu\text{g/L}$ è inferiore al 20%.

Un esempio in tal senso è rappresentato dal dettaglio della distribuzione dell'arsenico nelle acque sotterranee nell'area del Comune di Corchiano. In questa zona (Figura 3.30A) risulta che la falda di base, ospitata prevalentemente nell'Ignimbrite Cimina, mostra una

variazione di arsenico da 5 a 12 con valori al di sotto del limite normativo nel settore settentrionale del comune (Fig. 3.30B).

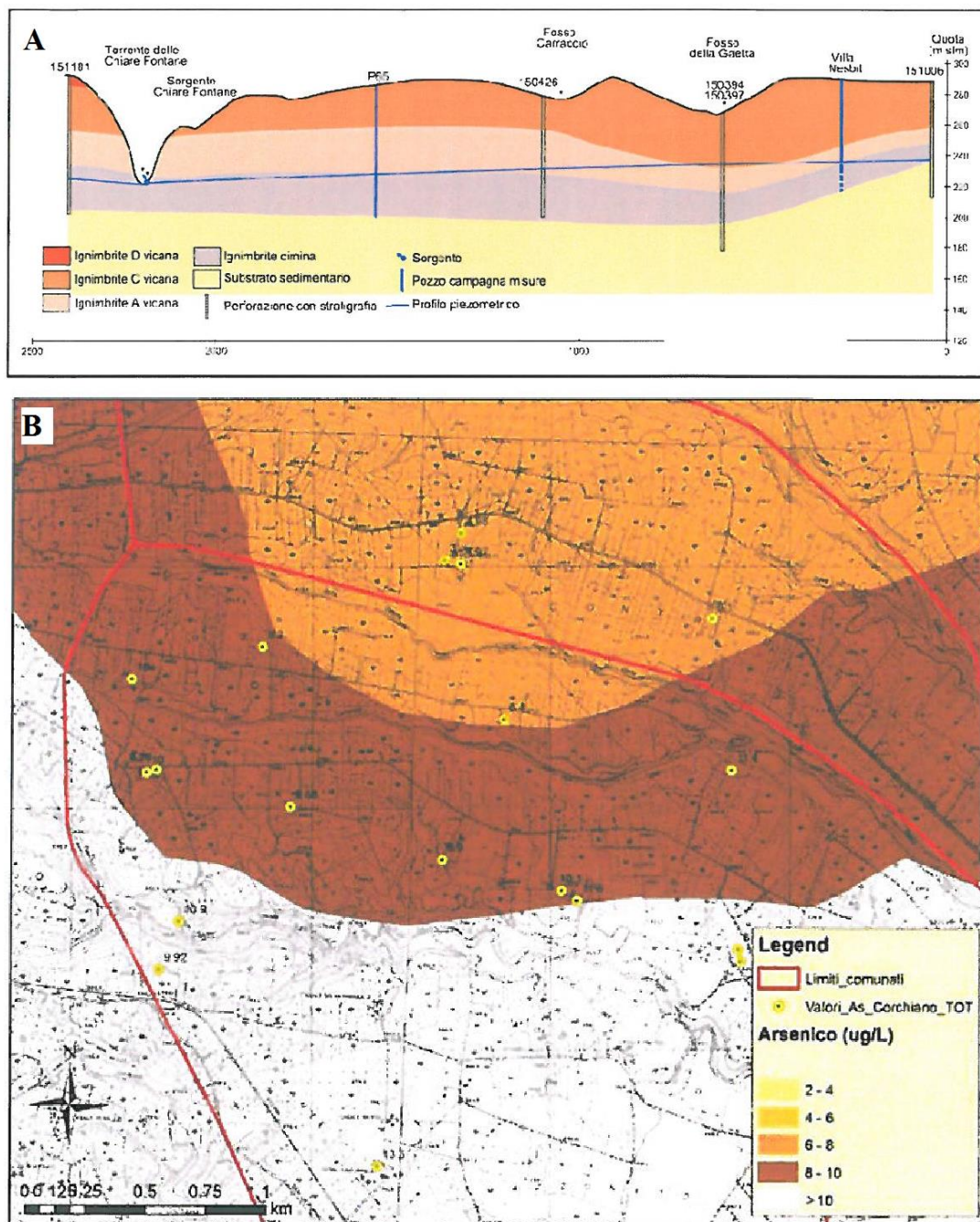


Figura 3.30 – Sezione geologica (A) e distribuzione dell'arsenico nelle acque sotterranee (B) del settore settentrionale del territorio comunale di Corchiano.

3.2.2 Distribuzione dell'arsenico nelle acque sotterranee dei domi cimini

Sulla base dei risultati della caratterizzazione delle rocce, che evidenzia una differenza nel contenuto di arsenico tra vulcaniti cimini e vicane (cfr par. 3.1), e della caratterizzazione delle acque a scala di sistema, che evidenzia un più basso contenuto di arsenico nelle falde sospese (cfr par. 3.2), tra febbraio e novembre 2015 è stato condotto uno studio focalizzato sull'area dei Monti Cimini. Sono state campionate in totale 22 sorgenti ubicate come mostrato in Figura 3.31.

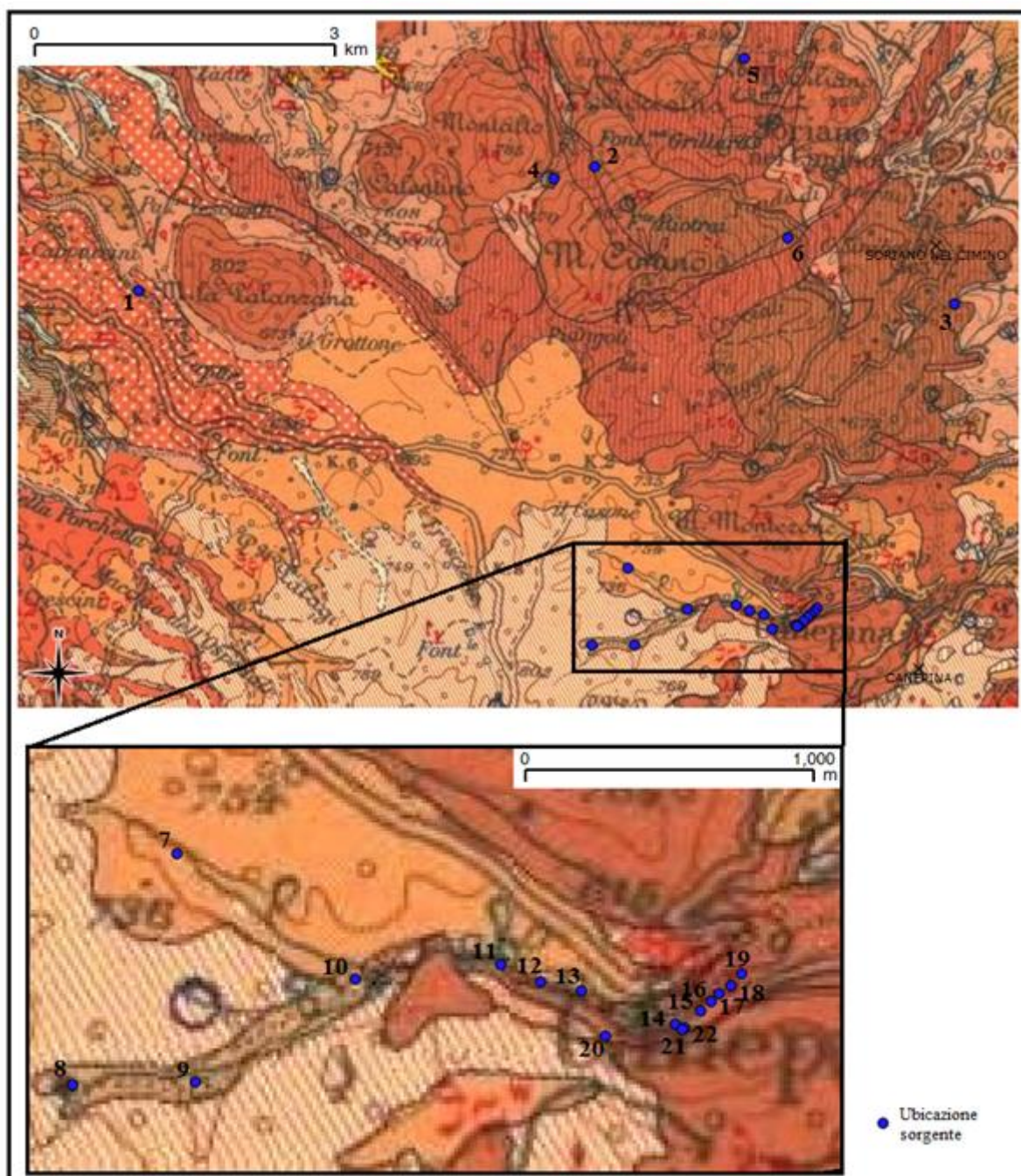


Figura 3.31 – Ubicazione delle sorgenti cimini considerate nello studio. Nel riquadro sono evidenziate le sorgenti campionate nel comune di Canepina.

In Tabella 3.13 è riportata l'ubicazione, le quote topografiche e le misure di portata delle sorgenti campionate.

N	Sorgente	C.A.	Coordinate UTM (33 T)		Quota m s.l.m	Portata L/s			I.M.
						Feb.-Apr. 2015	Mag.-Lug. 2015	Nov. 2015	
1	Palanzana	CI – LD	264895	4699002	490	11,0	11,3	7,87	0,34
2	Montefiasone	LD	269256	4700178	685	9,43	5,72	2,31	1,22
3	Cicelle2	LD	273190	4699287	495	10,0	6,00	nd	0,50
4	Felcete	LD	268857	4700058	640	6,87	1,30	5,11	1,09
5	Vasuccino	LD	270712	4701204	525	0,18	0,02	0,09	1,60
6	Acqua Maggiore	LD	271089	4699485	770	0,70	0,08	0,02	2,52
7	Canepina 1	VI	269561	4696338	693	0,91	0,69	0,26	1,05
8	Canepina 2	VI	269254	4695589	732	0,54	0,19	0,01	5,30
9	Canepina 3	VI	269650	4695638	698	1,75	1,23	1,36	0,36
10	Canepina 4	VI	270133	4695931	665	0,02	0,05	0,05	0,75
11	Canepina 5	CI – LD	270603	4695978	653	1,24	1,38	0,32	1,08
12	Canepina 6	CI – LD	270729	4695925	645	Nd	0,18	0,29	0,46
13	Canepina 7	CI – LD	270861	4695894	643	0,44	0,29	0,75	0,94
14	Canepina 8	CI – LD	271162	4695786	615	2,13	0,79	0,30	1,71
15	Canepina 9	CI – LD	271241	4695828	610	0,54	0,15	0,65	1,11
16	Canepina 10	CI – LD	271275	4695861	608	0,13	0,12	0,25	0,76
17	Canepina 11	CI – LD	272303	4695884	608	0,89	0,47	0,21	1,31
18	Canepina 12	CI – LD	271341	4695911	608	1,19	0,65	0,64	0,66
19	Canepina 13	CI – LD	271374	4695950	606	3,02	1,65	0,29	1,65
20	Rossi 1	CI – LD	270937	4695750	605	9,94	7,32	9,48	0,29
21	Rossi 2	CI – LD	271185	4695770	595	0,86	1,03	0,50	0,66
22	Rossi 3	CI – LD	271194	4695774	490	0,36	0,51	0,41	0,35

Tabella 3.13 – Classe di acquifero (C.A.), coordinate, quota, misure di portata e Indice di Meinzer (I.M.) delle 22 sorgenti campionate. CI: Ignimbrite Cimina; LD: domi di lava; VI: ignimbriti vicane.

Si tratta di sorgenti a quota compresa tra 490 e 770 m s.l.m., quindi a quote nettamente superiori rispetto a quelle di livellamento della falda di base nelle zone marginali dei domi Cimini. Le portate delle sorgenti sono comprese tra 0,02 e 11,3 L/s e mostrano valori dell'indice di Meinzer compreso tra 0,29 e 5,30.

Nella stessa Tabella 3.13 è riportata la caratterizzazione idrogeologica della singola scaturigine, facendo riferimento alla costituzione del potenziale bacino di alimentazione. In particolare, sulla base delle rocce affioranti in corrispondenza ed a monte della sorgente, sono state definite le classi di acquifero alimentanti la sorgente, utilizzando la stessa terminologia della Tabella 2.3. Le classi di acquifero alimentanti le sorgenti sono in prevalenza riconducibili al complesso vulcanico cimino (classi CI e LD) e secondariamente riconducibili al complesso vulcanico vicano (classe VI).

Come è possibile vedere dalla Tabella 3.14, i dati relativi ai parametri chimico-fisici misurati per queste sorgenti presentano minime oscillazioni se confrontate tra di loro: la

temperatura è compresa tra 9 e 15,8 °C, la conducibilità elettrica è compresa tra 118 e 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e il pH compreso tra 5,7 e 7,7.

n	Sorgente	Temperatura (°C)					Conducibilità ($\mu\text{S}/\text{cm}$)					pH				
		Feb	Apr	Mag	Lug	Nov	Feb	Apr	Mag	Lug	Nov	Feb	Apr	Mag	Lug	Nov
1	Palanzana	11,5	nd	13,2	nd	12,8	240	nd	300	nd	218	6,7	nd	6,8	nd	7,0
2	Montefiascone	9,0	nd	9,7	11,0	9,8	139	nd	152	149	232	6,1	nd	6,6	7,1	7,3
3	Cicelle2	12,3	nd	13,6	nd	13,5	141	nd	138	nd	137	6,3	nd	5,9	nd	7,5
4	Felcete	11	nd	11,9	nd	12,5	149	nd	155	nd	147	nd	nd	5,7	6,8	nd
5	Vasuccino	9,0	nd	nd	10,6	12,8	118	nd	Nd	129	132	6,1	nd	nd	7,3	7,2
6	Acqua Maggiore	10,3	nd	11,8	14,1	11,4	139	nd	144	161	159	6,9	nd	7,1	7,5	nd
7	Canepina 1	nd	12,0	nd	13,4	12,6	nd	216	nd	226	238	nd	6,5	nd	7,0	7,2
8	Canepina 2	nd	11,4	nd	13,1	nd	nd	180	nd	215	nd	nd	6,3	nd	7,1	nd
9	Canepina 3	nd	10,5	nd	13,5	11,6	nd	180	nd	205	192	nd	6,1	nd	6,9	7,3
10	Canepina 4	nd	11,5	nd	12,9	nd	nd	177	nd	232	nd	nd	7,5	nd	7,7	nd
11	Canepina 5	nd	11,1	nd	13,1	12,2	nd	195	nd	204	199	nd	6,2	nd	6,8	7,0
12	Canepina 6	nd	10,5	nd	12,9	13,4	nd	199	nd	208	208	nd	Nd	nd	7,0	7,0
13	Canepina 7	nd	11,7	nd	14,2	12,5	nd	235	nd	209	213	nd	6,4	nd	7,0	7,4
14	Canepina 8	nd	13,6	nd	12,9	13,6	nd	216	nd	209	211	nd	6,9	nd	6,8	6,9
15	Canepina 9	nd	13,0	nd	12,9	13,0	nd	209	nd	208	206	nd	6,7	nd	6,8	6,7
16	Canepina 10	nd	12,7	nd	12,8	12,9	nd	208	nd	210	206	nd	6,5	nd	6,6	7,0
17	Canepina 11	nd	13,1	nd	12,7	12,8	nd	210	nd	209	210	nd	6,7	nd	6,7	6,7
18	Canepina 12	nd	12,8	nd	13,5	12,5	nd	212	nd	205	208	nd	6,4	nd	6,6	6,7
19	Canepina 13	nd	12,7	nd	13,6	12,2	nd	214	nd	212	220	nd	6,3	nd	6,4	6,8
20	Rossi 1	nd	15,5	nd	15,8	15,3	nd	166	nd	166	162	nd	6,7	nd	7,4	7,4
21	Rossi 2	nd	13,5	nd	13,3	13,9	nd	203	nd	203	200	nd	6,4	nd	7,1	7,3
22	Rossi 3	nd	14,4	nd	13,8	14,5	nd	177	nd	174	172	nd	6,5	nd	7,2	6,9

Tabella 3.14 – Parametri chimico-fisici delle 22 sorgenti rilevate nelle campagne di misura.

Nella Tabella 3.15 sono riportati i contenuti degli ioni maggiori (Ca^{2+} , K^{+} , Mg^{2+} , Na^{+} , F^{-} , Cl^{-} , SO_4^{2-} , NO_3^{-} , HCO_3^{-}) determinati nelle campagne di febbraio e novembre 2015. Essendo le sorgenti di Canepina molto vicine l'una all'altra (Fig. 3.31), per questa analisi sono state considerate solamente alcune di esse.

n	Sorgente	Ca ²⁺		K ⁺		Mg ²⁺		Na ⁺		F ⁻		Cl ⁻		SO ₄ ²⁻		NO ₃ ⁻		HCO ₃ ⁻	
		feb	nov	feb	nov	feb	nov	feb	nov	feb	nov	feb	nov	feb	nov	feb	nov	feb	nov
1	Palanzana	11,0	13,1	11,1	13,7	5,03	4,78	16,1	14,0	0,17	0,17	16,8	12,1	5,97	3,32	12,0	6,94	75	93
2	Montefiascone	8,98	9,69	3,20	2,49	3,81	4,14	9,90	9,98	0,05	0,05	14,8	12,0	6,33	4,41	0,92	1,99	48	49
3	Cicelle2	8,15	9,61	8,55	3,40	5,13	5,23	3,03	8,78	0,05	0,05	8,50	8,66	5,85	4,14	1,33	1,17	55	58
4	Felcete	8,82	10,2	2,99	3,40	4,80	4,50	10,4	11,3	0,05	0,05	12,3	11,5	5,84	5,02	1,32	1,31	57	64
5	Vasuccino	8,00	8,80	4,10	2,14	3,97	4,75	8,21	8,79	0,05	0,05	10,8	9,67	5,35	5,22	0,38	0,75	49	55
6	Acqua Maggiore	7,43	10,3	2,42	1,62	5,50	6,15	7,94	9,13	0,05	0,05	10,5	9,40	7,62	4,83	0,39	0,15	52	61
7	Canepina 1	14,2	15,1	12,6	12,8	5,26	5,48	13,6	13,7	0,05	0,05	9,83	9,60	8,55	7,28	1,04	1,11	102	98
9	Canepina 3	12,2	11,9	9,85	10,1	4,25	3,91	11,3	11,0	0,08	0,11	8,03	7,70	5,58	5,12	3,89	1,85	84	75
11	Canepina 5	12,9	12,2	10,8	10,2	4,52	4,45	12,3	12,2	0,08	0,15	8,42	9,91	6,52	5,77	5,06	5,67	88	78
13	Canepina 7	14,5	12,6	13,1	11,1	4,84	4,63	16,4	12,3	0,07	0,11	18,1	10,2	8,68	5,98	0,48	4,99	95	79
14	Canepina 8	12,8	13,9	11,5	11,8	4,34	4,53	15,8	14,5	0,16	0,10	12,1	10,2	7,48	5,96	3,58	3,89	92	88
19	Canepina 13	12,9	12,6	10,8	10,4	4,30	4,51	15,8	13,7	0,22	0,15	12,6	10,3	7,45	6,01	5,47	4,23	88	79
20	Rossi 1	11,1	12,1	7,14	7,09	3,29	3,34	12,6	12,6	0,12	0,16	6,68	6,02	2,23	2,48	4,67	3,88	79	75
22	Rossi 3	10,2	11,2	9,86	10,0	3,78	3,86	12,5	12,4	0,15	0,17	7,61	6,92	3,14	2,56	4,03	3,35	79	79

Tabella 3.15 – Confronto tra le concentrazioni ottenute per gli ioni maggiori nelle campagne di febbraio e novembre 2015.

Per quanto riguarda la caratterizzazione delle acque sulla base degli ioni maggiori, dalle due campagne di misura condotte a febbraio e a novembre non si riscontrano sostanziali variazioni, pertanto i grafici interpretativi sono stati elaborati con riferimento alla prima campagna di misura (febbraio 2015). Nelle Figure 3.32, 3.33 e 3.34 sono riportati i diagrammi di Schoeller, Piper e Chebotarev delle sorgenti analizzate, dalle quali si evince che tutte le acque sono di tipo bicarbonato-alcalino-terrose. La Figura 3.33 illustra, a titolo di paragone, alcuni punti della falda di base presi in bibliografia (Spaziani, 2010), i cui parametri chimico-fisici sono riportati in Tabella 3.16.

Campione	Temperatura (°C)	Conducibilità (µS/cm)	Ph
2	16	438	7,5
14	18	565	6,8
24	17	432	7,1
41	13	531	6,9
45	19	333	6,0
46	18	409	6,5
47	17	316	7,6
51	18	509	7,3
52	17	470	7,4
53	17	365	7,4
56	17	289	7,3

Tabella 3.16 – Parametri chimico-fisici relativi a 11 campioni di acqua appartenenti alla falda di base (da Spaziani, 2010, modificato).

Per quanto riguarda il contenuto di arsenico, i risultati evidenziano valori compresi tra 0,98 e 11 µg/L. Inoltre, il più delle volte la sua concentrazione rimane costante nel corso delle diverse campagne di misura eseguite nell'anno di monitoraggio. Il valore più elevato (11 µg/L) si riscontra nella sorgente 19, mentre quello più basso (0,98 µg/L) nella sorgente 6 (Tab. 3.17).

n	Sorgente	As (µg/L)			
		Feb.	Mag.	Lug.	Nov.
1	Palanzana	8,53	8,31	8,11	8,23
2	Montefiascone	2,34	2,65	2,83	3,11
3	Cicelle2	3,39	3,50	3,67	4,15
4	Felcete	5,36	5,71	6,03	6,42
5	Vasuccino	2,01	2,10	2,16	2,28
6	Acqua Maggiore	1,24	1,11	0,98	1,17
7	Canepina 1	4,09	n.d.	3,91	3,72
8	Canepina 2	8,89	n.d.	8,94	n.d.
9	Canepina 3	5,11	n.d.	5,13	5,03
10	Canepina 4	7,55	n.d.	n.d.	n.d.
11	Canepina 5	4,88	n.d.	4,90	5,02
12	Canepina 6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
13	Canepina 7	9,29	n.d.	5,74	6,11
14	Canepina 8	10,7	n.d.	6,83	7,08
17	Canepina 11	n.d.	n.d.	7,60	n.d.
18	Canepina 12	n.d.	n.d.	n.d.	7,50
19	Canepina 13	11,0	n.d.	8,42	8,21
20	Rossi 1	8,45	n.d.	8,31	n.d.
22	Rossi 3	7,40	n.d.	7,31	7,30

Tabella 3.17 – Concentrazione di arsenico determinato nelle varie campagne di misura effettuate nel corso dell'anno 2015.

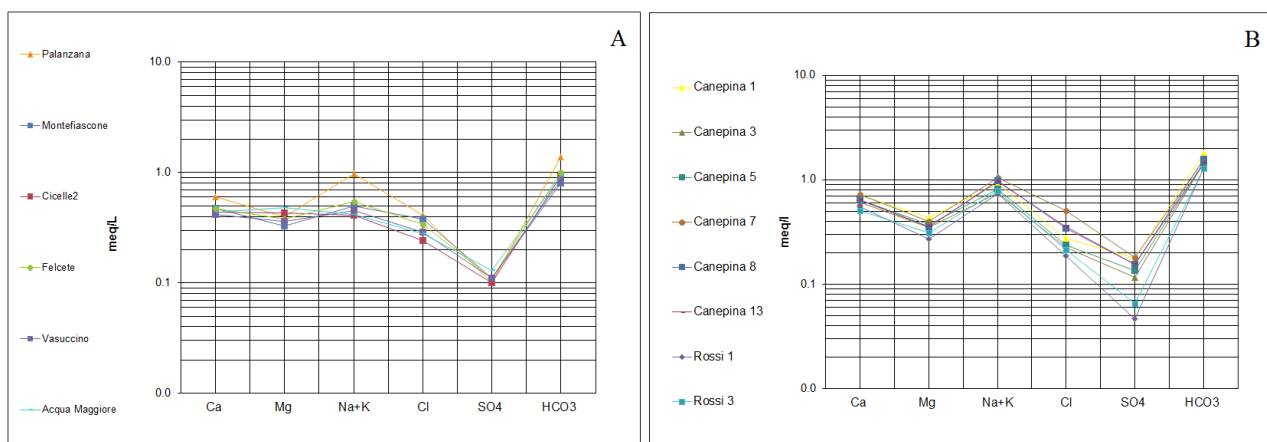


Figura 3.32 – Diagramma di Schoeller relativo alle acque delle sorgenti campionate sul (A) Monte Cimino (1 – 6) e (B) nel comune di Canepina (7 – 22).

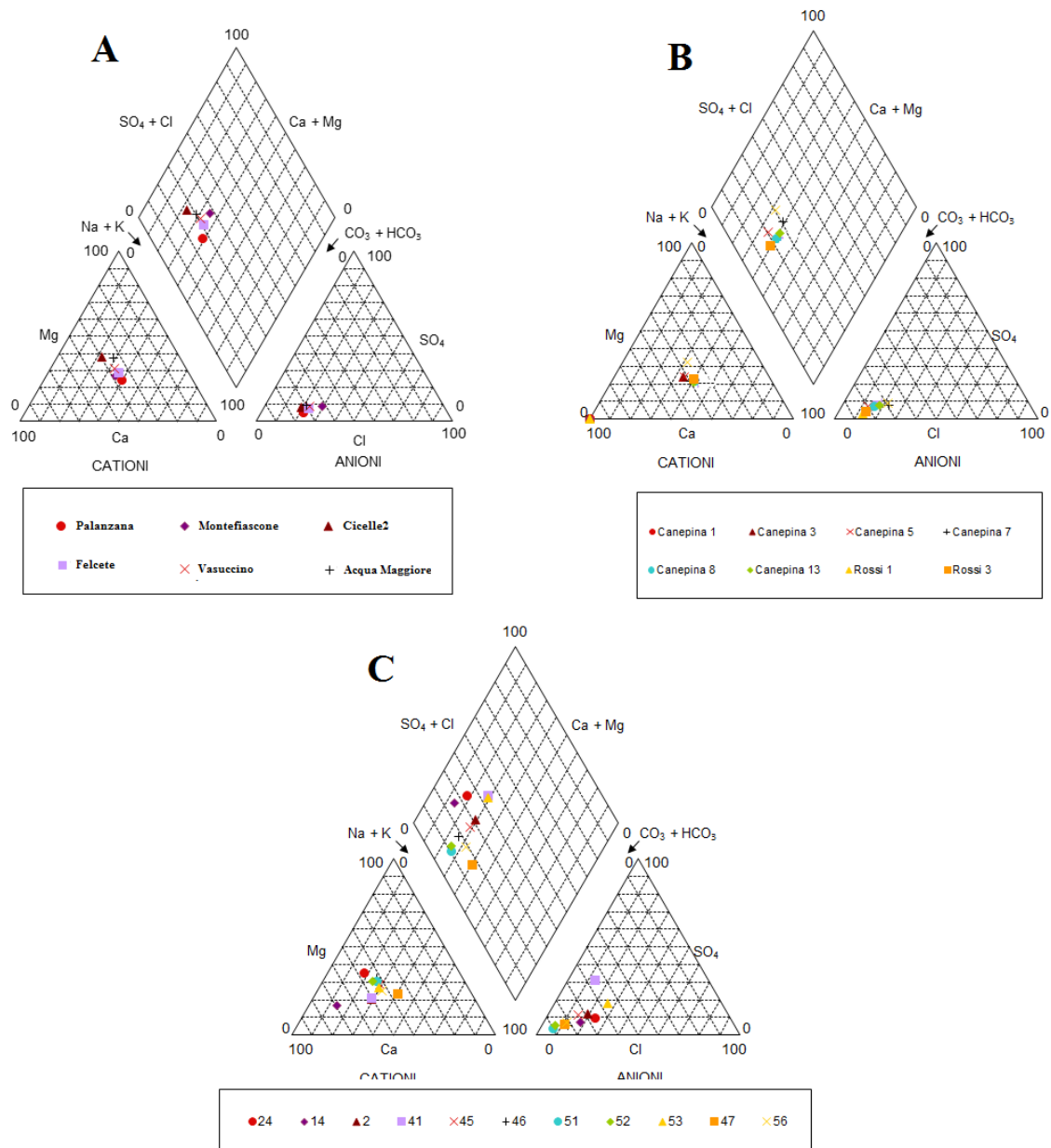


Figura 3.33 – Diagrammi di Piper relativi alle acque delle sorgenti (A) campionate sul Monte Cimino (1 – 6), (B) nel comune di Canepina (7 – 22) e ad alcuni campioni d'acqua della falda di base (C) (da Spaziani, 2010).

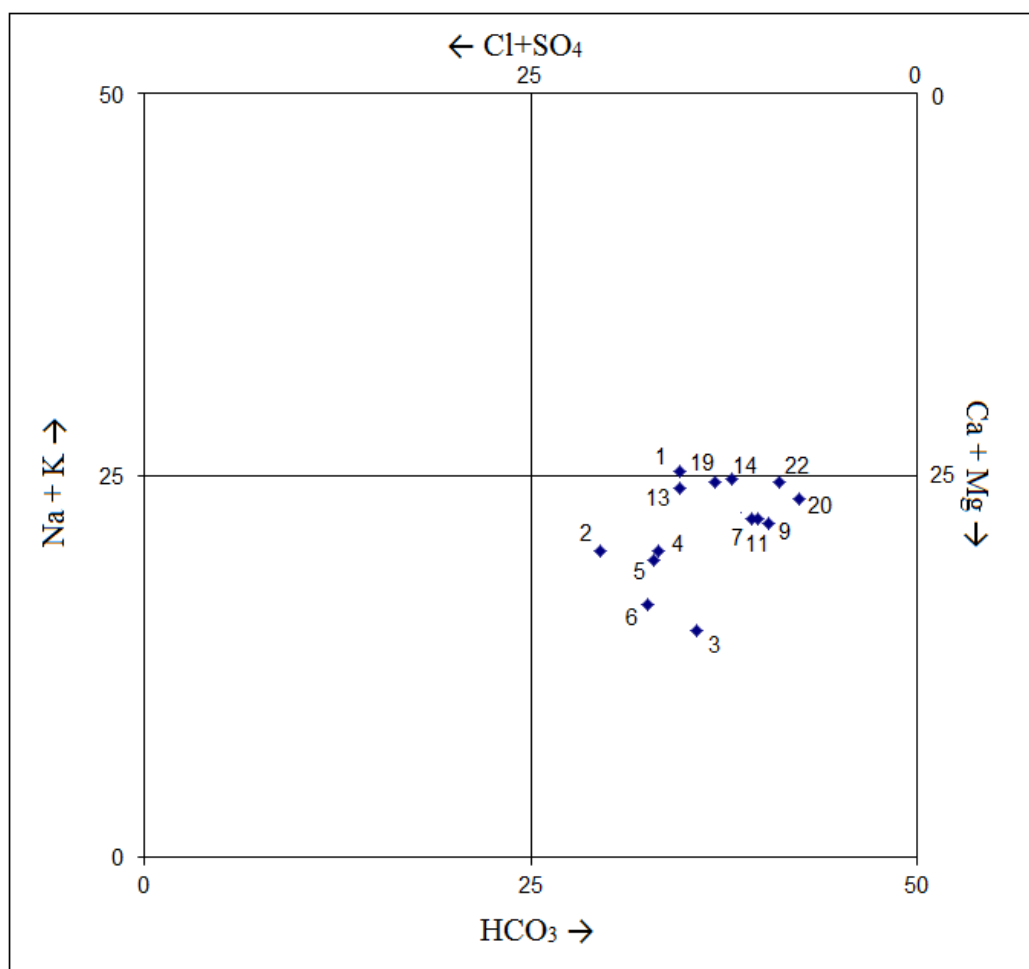


Figura 3.34 – Diagramma di Chebotarev relativo alle acque delle sorgenti campionate sul Monte Cimino (1 – 6) e nel comune di Canepina (7 – 22).

CAPITOLO 4

DISCUSSIONE

In questo capitolo sono discussi i risultati delle sperimentazioni condotte; il discorso è articolato in due parti: la prima discute i risultati relativi alla caratterizzazione delle rocce, la seconda esamina gli approfondimenti condotti sulle acque sotterranee.

4.1 Mobilità dell'arsenico e interazioni acqua-roccia

Una prima evidenza è che le rocce vicane e cimine, già note per la loro differenza petrografica e mineralogica (es. Locardi, 1965; Perini et al., 1997), presentano una significativa differenza anche per contenuto di arsenico, finora non nota. Infatti, come mostrato in Tabella 3.3, nelle vulcaniti cimine in genere il contenuto di questo elemento è più basso (*range* 7–42 mg/kg) rispetto a quello delle vulcaniti vicane (*range* 11–166 mg/kg) ed in particolare i valori più bassi competono alle lave cimine (7 mg/kg). In ogni caso, i valori determinati per le vulcaniti dell'area di studio risultano superiori a quelli determinati per le vulcaniti dell'Italia meridionale. Infatti Ayuso et al. (1998), analizzando pomici, scorie e lave vesuviane riscontrano concentrazioni medie di arsenico pari a 12,2 mg/kg; Aiuppa et al. (1999), studiando le vulcaniti prodotte dall'attività dell'Etna e di Vulcano, rilevano concentrazioni di 1 e 8,9 mg/kg, rispettivamente; Allard et al. (2000), in uno studio sulle vulcaniti stromboliane, riportano contenuti medi di questo elemento di 4,3 mg/kg.

Tra le diverse analisi condotte sulle rocce, di particolare significato per la comprensione della mobilità dell'arsenico sembrano essere i test di lisciviazione. Anche in questo caso non si hanno riscontri bibliografici riguardanti le rocce oggetto d'indagine.

I test di lisciviazione, eseguiti sia in batch sotto continua agitazione che in condizioni statiche (Fig. 3.5 – 3.8 e Tab. 3.5 – 3.8), hanno evidenziato per tutti i campioni analizzati un modesto rilascio di arsenico (< 1% e < 2%, rispettivamente). Confrontando le curve di rilascio ottenute dai test in batch eseguiti sui campioni TT e P3 (Fig. 4.1) si vede come l'andamento sia per entrambi simile. Benché la percentuale di rilascio risulti molto bassa (0,6% per TT e 0,7% per P3), si nota tuttavia come i primi punti nella curva di P3 abbiano una pendenza maggiore rispetto a quelli della curva di TT (coefficiente angolare di 0,02 e 0,03, rispettivamente), evidenziando come la frazione labile di arsenico venga rilasciata già dopo solo 48 ore. Al contrario, dalla curva relativa a TT si evidenzia un maggior tempo per

arrivare all'equilibrio. Probabilmente la causa di questo fenomeno è da attribuire al tipo di legame che ha l'arsenico con i siti attivi disponibili sulla superficie delle fasi presenti in questi campioni, anche in considerazione della diversa provenienza degli stessi: il campione P3 è stato prelevato in foro da un carotaggio effettuato in corrispondenza di una risalita termale, mentre il campione TT è stato prelevato in affioramento a circa 4 km dall'area termale di Viterbo.

Un interessante confronto può essere fatto analizzando la curva di rilascio ottenuta dalle prove di cinetica eseguite sul campione di Ignimbrite Cimina MZ12 (Fig. 4.1B). La percentuale di rilascio (0,4% a plateau) è inferiore rispetto a quella ottenuta per entrambi i campioni di Ignimbrite C (Fig. 4.1A), anche se il rilascio iniziale è molto veloce (0,35% dopo solo 3 ore, coefficiente angolare 0,04) e si arriva a plateau dopo circa 48 ore. Questo porta a pensare che la frazione labile dell'arsenico sia più mobile nell'Ignimbrite Cimina di quanto non lo sia nei campioni di Ignimbrite C analizzati. Per comprendere meglio i meccanismi di rilascio possiamo valutare i diagrammi Eh- pH (Fig. 4.2), che indicano le specie chimiche presenti all'equilibrio in differenti condizioni redox.

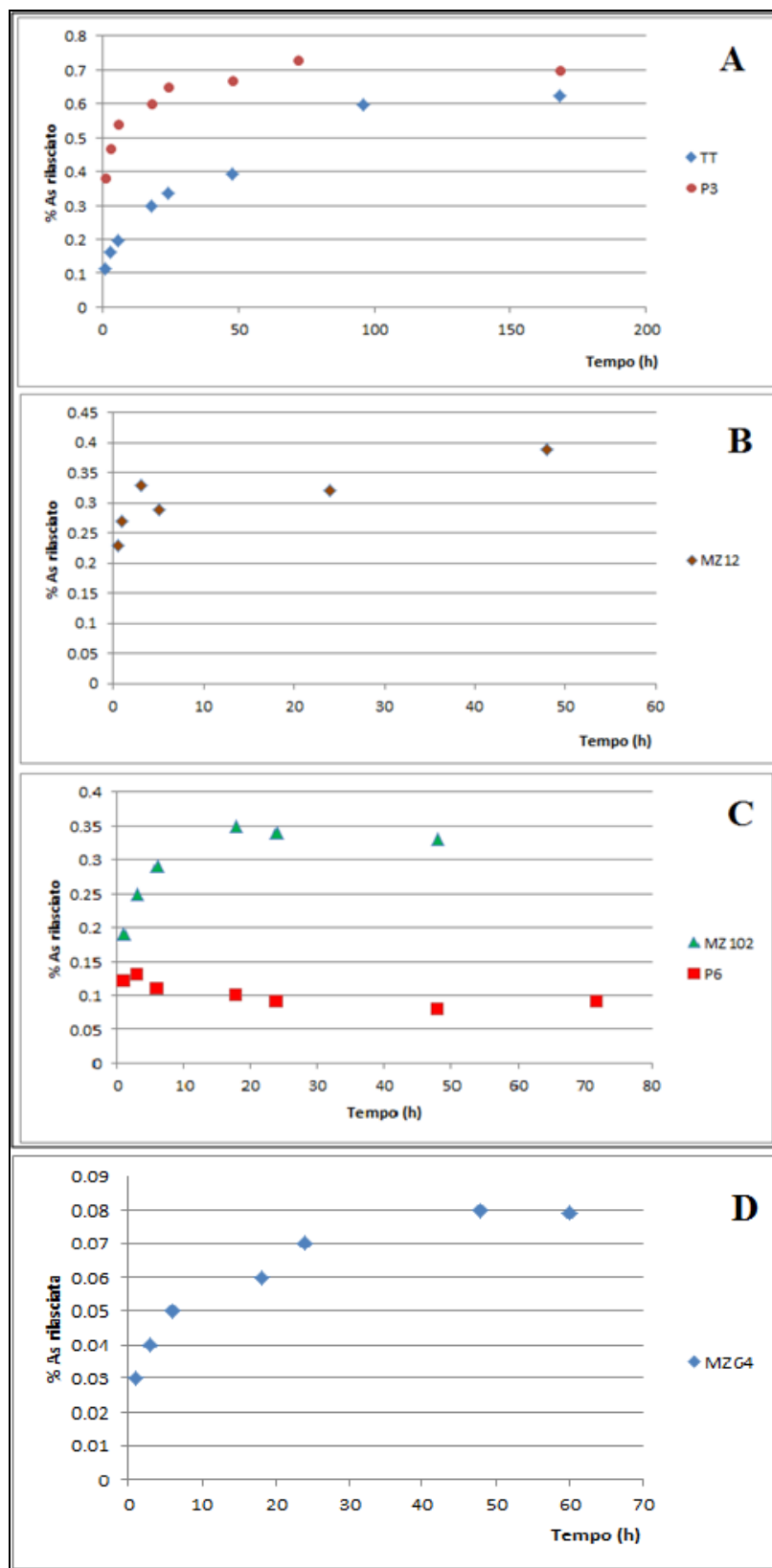


Figura 4.1 – Curve di rilascio dei campioni A) TT, P3; B) MZ12; C) P6, MZ102; D) MZ64 relative alle Figure 3.5, 3.6, 3.7 e 3.8 riportate nel Capitolo 3.

A pH 7 e in condizioni ossidanti (Eh positivi) coesistono due specie solubili in equilibrio (H_2AsO_4^- e HAsO_4^{2-}), mentre spostandosi anche di poco dalla neutralità predomina una specie sull'altra.

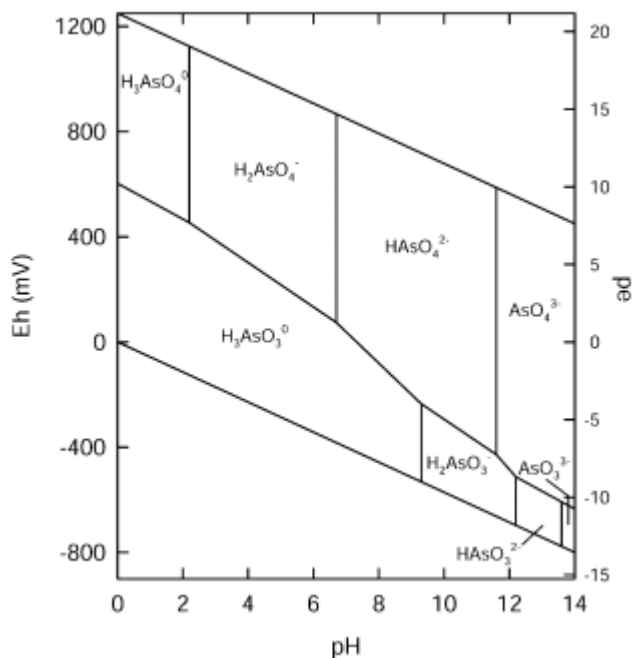


Figura 4.2 – Diagramma di fase Eh-pH dell'arsenico.

Il basso valore di pH misurato all'equilibrio in P3 è legato ai processi di alterazione che hanno interessato questa ignimbrite vicana nelle fasi successive alla sua deposizione. A questo pH e in condizioni ossidanti (Tab. 4.1) predomina la specie H_2AsO_4^- con l'arsenico in forma ossida.

Campione	pH	Eh (mV)
TT	6,4	378
Scoria nera (TT)	7,3	320
Matrice rossa (TT)	7,0	357
P6	6,3	406
P3	3,5	532
MZ12	8,3	330
MZ33	3,9	470

Tabella 4.1 – Valori di pH e Eh dei campioni utilizzati per i test di cessione.

Per approfondire lo studio della mobilità dell'arsenico nei litotipi che ospitano le falde è stato preso in esame anche un campione di Ignimbrite A (MZ64, As=115 mg/kg). Il risultato del test di cessione (Fig 4.1D) mostra un rilascio di arsenico inferiore allo 0,1%. La minore percentuale rilasciata dall'Ignimbrite A, rispetto alle altre vulcaniti analizzate, viene compensata dalla maggiore concentrazione iniziale di arsenico in questa roccia,

giustificando così il valore di $\sim 9 \mu\text{g/L}$ di arsenico analizzato nelle acque delle sorgenti SS (Capitolo 3).

I test di lisciviazione in condizioni statiche hanno confermato il basso rilascio già evidenziato dalle prove in batch. In tutti i campioni analizzati la percentuale di rilascio è molto bassa e non supera mai il 2%; inoltre, il rilascio è maggiore nelle prove eseguite con un rapporto solido/liquido 1:20 rispetto al rapporto 1:3 (Tab. 3.5 – 3.8). Un aumento della fase liquida quindi provoca uno spostamento dell'equilibrio a favore della solubilizzazione dell'arsenico. Come detto precedentemente, il pH all'equilibrio influenza la speciazione dell'arsenico (Kwon et al., 2010) e spiega la differente percentuale di rilascio trovata nei due campioni di Ignimbrite C: P3=pH 3,2 rilascio 0,30%; TT=pH 6,8 e rilascio 0,76%.

Prove in condizioni statiche, per la durata di due mesi, sono state anche condotte sulle due componenti del campione TT (Tab. 3.6): scoria nera e matrice rossa. La percentuale di arsenico lisciviata dalla matrice rossa (0,9%) è quasi cinque volte superiore a quella lisciviata dalla scoria nera nelle stesse condizioni (0,17%). Questo dato è in accordo con quanto emerso dalle analisi eseguite al sincrotrone (Fig. 3.23), dove è risultato che nel campione TT l'arsenico è presente nelle due componenti in stati di ossidazione differenti: nella scoria nera l'arsenico è presente nella forma ridotta (As^{3+}), nella matrice rossa nella forma ossidata (As^{5+}). L' As^{3+} si trova probabilmente associato alla pirite (Iskandar et al., 2012), minerale difficilmente lisciviabile in soluzione acquosa.

I risultati ottenuti dai test di estrazione sequenziale eseguiti su quattro campioni di Ignimbrite C a differenti concentrazioni di arsenico hanno confermato i dati ottenuti dai test di lisciviazione e fornito ulteriori elementi utili a comprendere in quale fase l'arsenico sia maggiormente contenuto. I dati mostrano che nei campioni MZ59, TT e MZ33 circa il 90% di questo elemento si ritrova nel residuo, rafforzando l'ipotesi secondo cui l'arsenico sia contenuto nel reticolo cristallino dei minerali. Fa eccezione il campione P3, in cui solo il 38% si ritrova nel residuo (Fig. 3.10 e Tab. 4.2).

Campione	Step1 (%)	Step2 (%)	Step3 (%)	Residuo (%)	S (%)
MZ59	0,55	< 0,1	0,79	101,6	0,0001
TT	0,39	10,4	0,62	87,1	0,083
MZ33	0,65	< 0,1	0,97	96,3	1,26
P3	0,97	56	4,87	38,7	1,63

Tabella 4.2 – Percentuale di arsenico estratta nei vari step della procedura di estrazione sequenziale e contenuto percentuale di zolfo.

Il diverso comportamento di P3 è probabilmente da imputare al fatto che questo campione è stato fortemente influenzato dall'interazione con fluidi termali di risalita caratterizzati da elevate temperature e pH acido.

I fluidi geotermici profondi sono caratterizzati da elevati contenuti di arsenico, reso mobile dalle condizioni riducenti (prevalenza di As^{3+}), elevate temperature e pressioni e da sottosaturazione nei fluidi. Durante la risalita dei fluidi geotermici l' As^{3+} (sia in fase liquida che di gas/vapore), venendo in contatto con l'ossigeno atmosferico, viene ossidato ad As^{5+} . Quest'ultimo in funzione del pH tende a precipitare e conseguentemente ad adsorbirsi su minerali quali ossidi e idrossidi di ferro, manganese e alluminio. A causa della lenta cinetica di ossidazione dell'arsenico, alcune specie di As^{3+} possono essere ancora presenti se le trasformazioni redox non si completano (Bundschuh et al., 2015). Questo fenomeno è evidente nel campione P3, campionato in corrispondenza di una risalita termale. Infatti, la percentuale di As estratto ottenuta per questo campione nello step2 (riducente) della procedura di estrazione sequenziale (56%) può essere attribuita proprio all'adsorbimento dell' As^{5+} su ossidi ed idrossidi di ferro e manganese.

Interessante è la differenza tra le percentuali di arsenico estratte nello step3 (ossidante). Nel campione P3 tale percentuale è ~5%, mentre negli altri tre campioni è inferiore all'1%. Queste differenze possono essere spiegate considerando il diverso contenuto di solfuri (Tab. 4.1). Infatti, dai dati ottenuti al SEM per il campione P3, si ritrova arsenico associato a ferro e zolfo (Capitolo 3, Paragrafo 3.1.5), quindi presumibilmente associato alla pirite che, come noto, può incorporare arsenico nella propria struttura cristallina (Bundschuh et al., 2015). È anche noto che l'arsenico in sistemi geotermici si ritrovi frequentemente come pirite contenente arsenico a temperature di 150 – 250°C, che sono proprio le temperature caratteristiche del sistema geotermico dell'apparato Vico-Cimino (Cinti et al., 2014). La maggiore percentuale rilasciata nello step ossidante in P3 rispetto a MZ33, nonostante il loro simile contenuto di solfuri, potrebbe essere spiegata dal fatto che nel campione MZ33 c'è una prevalenza di solfuri primari. In questi ultimi l'arsenico è fortemente legato allo zolfo e tale legame può essere spezzato soltanto utilizzando reagenti acidi ad elevata temperatura e pressione (dissoluzione acida del residuo); al contrario, le condizioni ambientali che hanno portato alla formazione del campione P3 fanno presumere una maggiore prevalenza di solfuri secondari, caratterizzati da un legame più debole con l'arsenico.

Sui tre campioni di Ignimbrite C, già utilizzati per le prove di estrazione sequenziale, sono state eseguite delle prove di adsorbimento per verificare a quale fase (solida o liquida)

l'arsenico sia maggiormente affine. Le informazioni ottenute dalle relative isoterme (Fig. 3.11, 3.12 e 3.13) hanno evidenziato la maggiore capacità adsorbente di MZ33 rispetto agli altri campioni. Un'ulteriore considerazione può essere fatta osservando il valore del pH all'equilibrio delle soluzioni analizzate di ciascuna isoterma. Mentre per i campioni TT e MZ59 il pH passa da 7,0 (pH iniziale delle soluzioni utilizzate per costruire l'isoterma) a 6,5, per il campione MZ33 il pH si sposta notevolmente verso condizioni acide e raggiunge un valore di circa 3,5. Tuttavia, ripetendo l'esperimento a pH 6, è stato appurato che questo parametro non influisce in modo significativo sull'elevato adsorbimento ottenuto (Fig. 3.14).

Infine, anche per i campioni di travertino sono stati trovati rilasci molto bassi in tutti i tipi di test eseguiti (Fig. 3.7 e Tab. 3.8). Degno di nota il campione P6: prelevato in foro da un carotaggio effettuato in corrispondenza di una risalita termale, questo campione mostra il minore rilascio percentuale (0,1%) di arsenico (Fig. 4.1C). Si può affermare che l'arsenico presente sia fortemente trattenuto. È quindi ipotizzabile che questo elemento sia apportato dalle risalite di fluidi profondi e co-precipitati con il carbonato di calcio, immobilizzandosi all'interno del reticolo cristallino (Costagliola et al., 2013).

4.2 Distribuzione dell'arsenico nelle acque sotterranee

La distribuzione dell'arsenico nelle acque della falda di base, in relazione alle classi di acquifero, mostra che i valori più bassi sono osservabili nelle acque circolanti nel complesso cimino, mentre i valori più elevati in quelle circolanti nel complesso vicano. Ciò può essere interpretato come la sommatoria dell'apporto diretto di questo elemento dovuto alle risalite di fluidi profondi, dell'apporto indiretto regolato dall'interazione dell'acqua con rocce che si differenziano per il loro contenuto di arsenico e dalle diverse proprietà idrogeologiche degli acquiferi. È importante tener presente inoltre che l'acquifero ospitato in prodotti vicani, oltre all'elevato contenuto di arsenico nella roccia acquifera, costituisce una falda di grande spessore con porosità primaria e secondaria, influenzata da una intensa attività idrotermale. Al contrario, gli acquiferi del complesso cimino sono meno influenzati da risalite di fluidi profondi e le acque circolano soprattutto attraverso fratture. Pertanto, nel complesso cimino l'interazione acqua-roccia avviene in tempi brevi, probabilmente a causa di una maggiore trasmissività e minore capacità di immagazzinamento rispetto alla falda vicana, dove la doppia porosità (primaria e secondaria) comporta sicuramente una maggiore capacità di immagazzinamento. D'altra parte, il significativo contenuto di arsenico nella falda acquifera ospitata in lave vicane

(LFV) caratterizzata da brevi tempi di interazione acqua-roccia, e nella falda acquifera NWV (prodotti sciolti e poco coesi dell'attività vicana) potrebbe essere correlato alla composizione della roccia.

Dagli elaborati ottenuti applicando le due versioni del *kriging* (cfr Capitolo 3), si nota come i valori più elevati di arsenico caratterizzano una zona allungata in direzione NW-SE. In accordo con precedenti studi (Angelone et al., 2009; Baiocchi et al., 2013; Cinti et al., 2015), con mappe delle anomalie del flusso di calore (Cataldi et al., 1995) e con le strutture neotettoniche e vulcano-tettoniche (Baldi et al., 1974; La Torre et al., 1981; Barbieri et al., 1994), ciò può essere attribuito alla complessità idrostratigrafica e strutturale dell'area, e ai relativi fenomeni di miscelazione che avvengono tra acqua circolante nella falda vulcanica basale e i fluidi di risalita idrotermale.

Nel presente studio, è stata messa in relazione la concentrazione di arsenico nella falda di base con la litologia dell'acquifero saturo. Da questo rapporto è emerso che la falda di base presente nella zona NW-SE è ospitata in vulcaniti vicane; mentre le acque con tenori di arsenico entro i limiti di legge, sono ospitate nella falda di base presente nel settore NE dell'area di studio, la quale non è influenzata dai fluidi termali ed è ospitata in litologie cimine con elevati livelli potenziometrici (cfr Fig. 2.4 e Fig. 3.29). In altre parole, nell'area nord orientale del sistema idrogeologico il flusso delle acque nella falda di base è indipendente da quella negli altri settori del sistema; la velocità del flusso idrico è più elevata a causa della natura del mezzo fessurato e si verifica in rocce con un contenuto di arsenico inferiore.

La velocità del flusso, unitamente al lento rilascio di arsenico evidenziato dalle prove di cinetica presentate nel Capitolo 3, determinano le basse concentrazioni di arsenico riscontrate nelle acque campionate in questa area, così come riportato in studi eseguiti in altre parti nel mondo (es.: Ayotte et al., 2006). È significativo a questo riguardo che nello stesso comune (quello di Corchiano, cfr Par. 2.1.2), dove prevalgono flussi in vulcaniti cimine, il contenuto di arsenico è inferiore ai limiti normativi, mentre nel settore meridionale del comune, dove sono presenti anche vulcaniti vicane, i valori sono superiori ai limiti normativi (cfr Fig. 3.30).

È ancora più evidente la differenza nel contenuto di arsenico nelle acque sotterranee tra falda di base e falde sospese e/o in quota.

Dall'analisi statistica condotta con riferimento all'intero sistema idrogeologico, risulta che le concentrazioni di arsenico più basse sono riscontrate principalmente in sorgenti ad alta quota, dove il breve percorso del flusso idrico implica una ridotta interazione acqua-roccia

(Fig. 3.24). Anche nell'ambito dei singoli complessi vulcanici si nota questa differenza, accentuata nello specifico per le vulcaniti cimine, risultando per queste ultime che solo il 10% delle acque relative alle falde sospese ha un contenuto di arsenico superiore a 10 µg/L (Fig. 3.25).

L'ulteriore dettaglio sui meccanismi che governano la presenza dell'arsenico nelle acque sotterranee con circuiti brevi deriva dall'approfondimento condotto sull'area di circa 56 km² ubicata in corrispondenza dei domi cimini. Le sorgenti analizzate, la cui origine è riconducibile a falde sospese o a sollevamenti in quota della falda di base (Baiocchi et al., 2014), sono comunque alimentate da circuiti idrici sotterranei relativamente brevi. Di ciò si ha conferma considerando: la loro quota topografica, la prossimità alle zone di culminazione dei domi, la variabilità della portata indicata dall'Indice di Meinzer (cfr Tab. 3.13), la bassa conducibilità elettrica delle acque e la bassa temperatura se confrontate con i parametri della falda di base (cfr Tab. 3.16). Per queste sorgenti il contenuto di arsenico risulta sempre inferiore ai 10 µg/L, anzi il 50% delle sorgenti è caratterizzato da un contenuto di arsenico inferiore a 5 µg/L. È emblematico in tal senso che una delle sorgenti a quota più elevata (770 m s.l.m.), prossima alla culminazione del Monte Cimino (distante circa 900 m) e di ridotta e variabile portata (range 0,02 – 0,7 L/s), quindi sicuramente alimentata da un circuito molto breve, ha un contenuto di arsenico di circa 1 µg/L.

Una sintesi di quanto appena detto è riportato in Figura 4.3, dove sono schematizzate le situazioni descritte e dalla quale si evidenzia come la situazione migliore risulta essere quella che vede un breve percorso del flusso idrico delle acque sotterranee in vulcaniti cimine; mentre la situazione peggiore è rappresentata dalla circolazione delle acque sotterranee per percorsi più lunghi in acquiferi vicani.

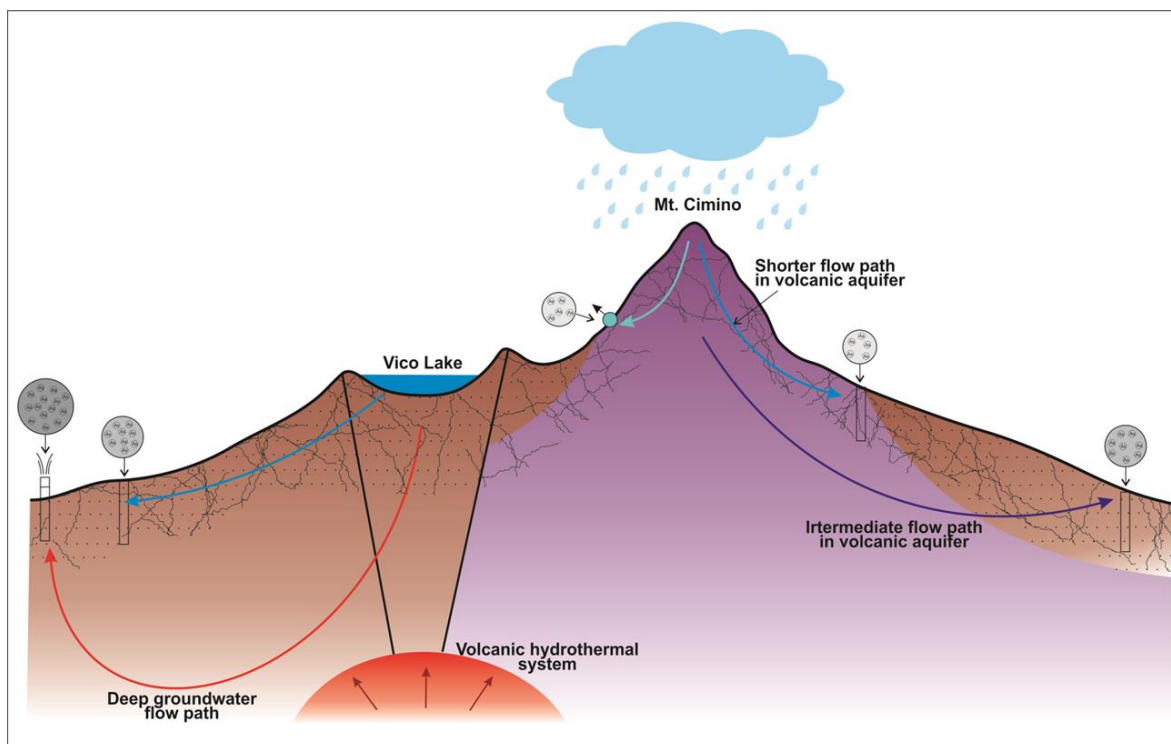


Figura 4.3 – Schema semplificato del complesso vulcanico Cimino-Vicano. Influenza del percorso delle acque sotterranee e del tipo di litologia permeata sulla concentrazione di arsenico nelle acque sotterranee.

CAPITOLO 5

CONCLUSIONI

Le attività di studio e ricerca svolte in questo dottorato hanno permesso di migliorare la comprensione dei meccanismi di interazione acqua-roccia, che contribuiscono alla mobilità e di fornire un contributo per individuare criteri per una gestione sostenibile delle acque sotterranee ad uso potabile.

Per mezzo delle analisi chimiche, sono state ottenute innanzitutto informazioni sui contenuti di arsenico delle rocce cimine e vicane. Infatti, benché il “problema arsenico” sia noto ormai da oltre quindici anni, non sono ancora stati prodotti dati estensivi sul suo contenuto nelle varie rocce acquifere della regione vulcanica oggetto di studio, che è risultato relativamente più alto di quanto emerso in letteratura per gli altri vulcani dell’Italia meridionale.

L’elevata concentrazione di arsenico misurata in alcuni campioni di acque sotterranee può avere due importanti contributi: diretti e indiretti. Appartengono alla prima categoria gli apporti dovuti alla miscelazione delle acque della falda di base con i fluidi termali di risalita, i quali, com’è noto, presentano elevate concentrazioni di arsenico (Angelone et al., 2009). Alla seconda categoria appartengono i contributi derivanti dalle interazioni tra le rocce acquifere e le acque che le permeano.

I risultati delle analisi chimiche mostrano un minore contenuto di arsenico nelle litologie cimine rispetto alle quelle vicane. Quest’ultime, inoltre, mostrano un aumento della concentrazione di questo elemento se campionate in prossimità di risalite di fluidi profondi. In particolare, i processi tipici di interazione dei sistemi geotermali con zone ad assetto tettonico e geologico confrontabile alla zona di studio, e cioè acquiferi con apporto di fluidi e di calore da parte di fluidi profondi risalenti (Bundschuh et al., 2015), si accordano molto bene ai dati ottenuti dalle analisi eseguite sui campionamenti in corrispondenza di una zona con risalite di fluidi termali, confermando la loro influenza diretta sulle rocce con cui entrano in contatto. Infatti l’arsenico trivalente lisciviato dal serbatoio profondo, dove coesistono le condizioni favorevoli (elevate temperature e pressioni, ambiente riducente, sottosaturazione del fluido lisciviante) alla sua solubilizzazione, viene portato in superficie da questi fluidi. Durante questo percorso entra in contatto con l’ossigeno atmosferico ossidandosi e passando allo stato pentavalente. In

tale stato, l'arsenico precipita adsorbendosi a minerali costituiti da ossidi e idrossidi di ferro, manganese e alluminio, causando il conseguente arricchimento della roccia. Gli stessi minerali che sequestrano l'arsenico sono successivamente le fonti di questo elemento, il quale può essere rimobilizzato se sussistono le idonee condizioni. Quando le formazioni costituenti l'acquifero vicano (principalmente l'Ignimbrite C) sono poco influenzate da risalite idrotermali, e quindi poco interessate dall'influenza diretta dei fluidi profondi, la presenza di arsenico è imputabile maggiormente a un apporto singenetico, avvenuto all'atto della deposizione.

Dai risultati dei test di cessione e delle estrazioni sequenziali delle rocce esaminate emerge in ogni caso una ridotta mobilità dell'arsenico, rafforzando l'ipotesi che questo sia fortemente legato alla matrice solida. Da questo risultato possiamo supporre che nelle zone prossime a risalite di fluidi profondi e ad elevata fratturazione (settore occidentale dell'area di studio) il contributo del mescolamento delle acque di falda con i fluidi termali sia predominante. Lontano da risalite termali invece, nella zona nord occidentale del sistema, il contributo prevalente è dovuto all'interazione con le rocce dell'acquifero, mediato dai fattori quali la porosità, permeabilità e tempo di contatto fra acque e rocce.

Il modello geostatistico, utilizzato per l'interpretazione dei dati relativi alle acque della falda di base dell'area di studio, mostra come la probabilità più elevata di avere concentrazioni di arsenico superiori al limite normativo per le acque potabili (10 µg/L) si distribuiscano in una fascia orientata NE-SW, caratterizzata dall'acquifero vicano. Benché il rilascio dalle rocce di entrambi i complessi vulcanici risulti molto basso, bisogna considerare che le prove di lisciviazione sono state condotte alla scala di laboratorio, quindi senza considerare i tempi di interazione acqua-roccia notevolmente più lunghi del sistema reale.

Tempi di interazione acqua-roccia sicuramente contenuti caratterizzano le sorgenti in quota dei domi cimini monitorate in questo studio. Queste acque presentano il minore contenuto di arsenico tra tutte le acque sotterranee dell'intero sistema, evidenziando l'influenza del tipo di circuito idrico sulla quantità del contaminante geogenico nell'acqua.

Sulla base delle conoscenze acquisite si possono trarre indicazioni di carattere applicativo finalizzate a definire criteri per la captazione sostenibile di acque destinate al consumo umano. Tenuto conto delle evidenze idrogeologiche e idrogeochimiche risulta che:

- è da evitare la realizzazione di pozzi di captazione della falda di base in corrispondenza delle zone interessate da strutture vulcano-tettoniche recenti, facilmente individuabili attraverso le mappe dell'anomalia termica disponibili;

- nelle altre aree della falda di base si dovrebbe contenere l'abbassamento piezometrico indotto dal pompaggio da pozzi, in modo da non richiamare eccessivamente flussi verticali che innescerebbero risalite di fluidi più profondi;
- la zona più favorevole per la captazione della falda di base è quella compresa nel settore nord-orientale del sistema idrogeologico, dove peraltro esistono consistenti travasi idrici sotterranei dal sistema idrogeologico verso gli acquiferi alluvionali della piana del Tevere (Baiocchi et al., 2006);
- gli acquiferi più interessanti per l'approvvigionamento idropotabile sono certamente quelli in quota in corrispondenza del Monte Cimino, sia per motivi legati alla natura della formazione acquifera, sia per l'assenza di influenze legate alla vulcano-tettonica, sia per i ridotti tempi di interazione acqua-roccia, oltre che per l'assenza di pratiche agricole ed industriali potenzialmente contaminanti.

Ai fini di una stima preliminare delle risorse idriche disponibili per l'uso potabile, si possono trarre le seguenti conclusioni.

Essendo l'intero sistema idrogeologico caratterizzato da un rendimento di 5,7 L/s per km² (Baiocchi et al., 2006), per l'area della falda di base del settore nord-orientale, quello cioè con basso contenuto di arsenico (esteso circa 178 km²), risulta che circa 32 x 10⁶ m³/anno (1.015 L/s) di acque sarebbero potenzialmente disponibili per gli usi connessi alle attività e al consumo umano.

Il deflusso minimo vitale (DMV) stimato per tale area, utilizzando il metodo adottato dalla Provincia Autonoma di Trento (DPR 22.12.1986), che pone 2 L/s per km² di bacino, risulta essere pari a 356 L/s; quindi, anche nell'ipotesi di utilizzare solamente il 50% di questa risorsa, sarebbe disponibile una quantità di acqua potabile sufficiente a soddisfare le esigenze della popolazione locale (250 L/s per 170.000 abitanti) senza dover ricorrere a costosi impianti di trattamento.

Se si considera l'ottima qualità delle acque delle sorgenti in quota e l'estensione delle zone di affioramento dei domi cimini (56 km²), adottando l'anzidetto rendimento in acque sotterranee delle vulcaniti, si ricava una potenzialità degli acquiferi in quota di circa 300 L/s. Utilizzando anche per quest'area il metodo precedentemente citato per il calcolo del DMV, 112 L/s dovrebbero essere garantiti agli habitat sostenuti dalle acque sotterranee. Considerando anche solo il 50% delle risorse, sarebbero quindi disponibili circa 150 L/s per il locale fabbisogno idropotabile. In questo caso la captazione delle acque sotterranee potrebbe avvenire mediante dreni orizzontali, tenuto conto delle caratteristiche

topografiche e idrogeologiche dell'area; tale soluzione avrebbe il doppio vantaggio di non innescare eccessivi abbassamenti piezometrici e di evitare l'installazione di elettropompe sommerse, risparmiando quindi energia per il funzionamento delle opere di presa.

RINGRAZIAMENTI

Vorrei sinceramente ringraziare il Prof. Vincenzo Piscopo per i suoi consigli e per la sua costante presenza e disponibilità; la Dr.ssa Giovanna Armiento per aver messo a mia disposizione la strumentazione del Laboratorio di Biogeochimica Ambientale (SSPT-PROTER-BIOGEOC) del Centro Ricerche ENEA-Casaccia e per essere intervenuta più volte a supporto del mio lavoro nonostante i suoi molteplici impegni.

Vorrei ringraziare in particolare la Dr.ssa Elisa Nardi e il Dott. Marco Proposito, oltre che per la loro competenza, professionalità e costante presenza durante tutto il mio periodo di permanenza all'ENEA, anche per avermi insegnato molto a livello didattico e umano.

Un ringraziamento va anche al Dott. Giovanni Orazio Lepore (*The European Synchrotron Radiation Facility*, Grenoble) per le analisi eseguite utilizzando la luce di sincrotrone, e al Dott. Daniele Mirabile Gattia (SSPT-PROMAS-MATPRO del C.R. ENEA-Casaccia) per le analisi eseguite al SEM.

Infine, ringrazio tutti coloro che hanno contribuito a diverso titolo allo svolgimento di questo lavoro: la Dr.ssa Maria Rita Montereali, la Dr.ssa Cinzia Crovato e il Sig. Maurizio De Cassan (C.R. ENEA); la Dr.ssa Antonella Baiocchi e la Dr.ssa Francesca Lotti (Università della Tuscia di Viterbo).

BIBLIOGRAFIA

Achene L, Ferretti E, Lucentini L, Pettine P, Veschetti E, Ottaviani M (2010) Arsenic content in drinking-water supplies of an important volcanic aquifer in central Italy. *Toxicol Environ Chem* 92:509-520

Aiuppa A (1999) Trace Element Geochemistry of Volcanic Fluids released by eastern Sicilian Volcanoes (southern Italy). PhD Thesis, Univ. Palermo

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

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

Allard P, Aiuppa A, Loyer H, Carrot F, Gaudry A, Pinte G, Dongarrà G (2000) Emission rate of metals and acid gases during long-lived Basalt degassing at Stromboli volcano *J Res Lett* 27:1207-1210

Angelone M, Cremisini C, Piscopo V, Proposito M, Spaziani F (2009) Influence of hydrostratigraphy and structural setting on the arsenic occurrence in groundwater of the Cimino-Vico volcanic area (central Italy). *Hydrogeology Journal* 17: 901-914

Armiento G, Baiocchi A, Cremisini C, Crovato C, Lotti F, Lucentini L, Mazzuoli M, Nardi E, Piscopo V, Proposito M, Veschetti E (2015) An Integrated Approach to Identify Water Resources for Human Consumption in an Area Affected by High Natural Arsenic Content. *WATER* 7:5091-5114

Ayotte JD, Nolan BT, Nuckols JR, Cantor KP, Robinson GR, Baris D, Hayes L, Karagas M, Bress W, Silverman DT (2006) Modeling the probability of arsenic in groundwater in New England as a tool for exposure assessment. *Environ Sci Technol* 40:3578-3585

Ayuso RA, De Vivo B, Rolandi G, Seal II RR, Paone A (1998) Geochemical and isotopic (Nd–Pb–Sr–O) variations bearing on the genesis of volcanic rocks from Vesuvius, Italy. *J. Volcanol Geotherm Res* 82:53-78

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). *Boll Soc Geol Ital* 125:187-202

Baiocchi A, Lotti F, Piscopo V (2011) Influence of hydrogeological setting on the arsenic occurrence in groundwater of the volcanic areas of central and southern Italy. *AQUA mundi - Am04035*:131-142

Baiocchi A, Lotti F, Piscopo V (2012) Conceptual Hydrogeological Model and Groundwater Resource Estimation in a Complex Hydrothermal Area: The Case of the Viterbo Geothermal Area (Central Italy). *JWARP* 4:231-247

Baiocchi A, Coletta A, Esposito L, Lotti F, Piscopo V (2013/a) Sustainable groundwater development in a naturally arsenic-contaminated aquifer: the case of the Cimino-Vico volcanic area (central Italy). *IJECE* 1:5-18

Baiocchi A, Lotti F, Piscopo V (2013/b) Impact of groundwater on the interaction of multi-layered aquifers in the Viterbo geothermal area (central Italy). *Hydrogeol J* 21:1339-1353

Baiocchi A, Lotti F, Piacentini SM, Piscopo V (2014/a) Comparison of pumping at constant head and at a constant rate for determining the sustainable yield of a well. *Environ Eearth Sci* 4:989-996

Baiocchi A, Barbieri M, Battistel M, Delfanti LMP, Lotti F, Madonna S, Piscopo V (2014) The role of perched aquifers and dome-impounded groundwater in drinking water supply in the Cimino-Vico volcanoes (central Italy). *Atti del convegno “Flowpath 2014, National Meeting on Hydrogeology”*, Viterbo, Italy, 18–20 Giugno 2014

Barberi F, Buonasorte G, Cioni R, Fiordelisi A, Foresi L, Iaccarino S, Laurenzi MA, Sbrana A, Vernia L, Villa IM (1994) Plio-Pleistocene geological evolution of the geothermal area of Tuscany and Latium. *Memorie Descrittive della Carta Geologica d'Italia* 49:77-134

Beldi P, Decandia FA, Lazzarotto A, Calamai A (1974) Geological study of the volcanites substratum in the Latium Region around the lakes Bolsena, Vico and Bracciano. Mem Soc Geol Ital 13:575-606

Bertagnini A e Sbrana A (1986) The Vico Volcano: stratigraphy of the volcanic complex and sequence of the eruptions of the pyroclastic units. Mem Soc Geol Ital 35:699-713

Bianchini G, Di Giuseppe D, Antisari LV (2013) Soil-water interaction in soils of the Po River Plain (Ferrara, Northern Italy): Insights on heavy-metal mobility and phytoavailability. Period Mineral 82:163-176

Blake S (1990) Viscoplastic models of lava domes. In : J.H. Fink (Ed.) Lava flows and domes. IAVCEI Proceedings in Volcanology 2. Springer-Verlag, Berlin, pp. 88-128

Blanco C, Paoloni JD, Morràs HJM, Fiorentino CE, Sequeira M (2006) Content and Distribution of Arsenic in Soils, Sediments and Groundwater Environments of the Southern Pampa Region, Argentina. Environ Toxicol 21:561-574

Buonasorte G, Carbone MG, Conti MA (1991) The Plio-Pleistocene substratum of the Sabatini volcanites: some stratigraphic and paleogeographic remarks. Boll Soc Geol Ital 110:35-40

Bundschuh J e Prakash Maity J (2015) Geothermal arsenic: Occurrence, mobility and environmental implications. Renew Sust Energ Rev 42:1214-1222

Calamai A, Cataldi R, Locardi E, Praturlon A (1976) Distribuzione delle anomalie geotermiche nella fascia pre-appenninica Tosco-Laziale. Atti del convegno "Simp. Intern. sobre Energia Geotermica in America Latina", Ciudad de Guatemala 16-23 Ottobre

Capelli G, Mazza R, Gazzetti C (2005) Tool and strategies to the safeguard and sustainable management of water resource in Lazio: the volcanic aquifers. Pitagora ed, Bologna

Carbone C, Dinelli E, Marescotti P, Gasparotto G, Lucchetti G (2013) The role of AMD secondary minerals in controlling environmental pollution: Indications from bulk leaching tests. J Geochem Explor 132:188-200

Cataldi R, Mongelli F, Squarci P, Taffi L, Zito G, Calore C (1995) Geothermal ranking of italian territory. Geothermics 24:115-129

Cimarelli C e De Rita D (2006) Structural evolution of the Pleistocene Cimini trachytic volcanic complex (Central Italy). *Bull Volcanol* 68:538-548

Cimarelli C e De Rita D (2008) Note illustrative alla carta delle geodiversità in aree vulcaniche. Agenzia Regionale per i parchi del Lazio. REGIONE LAZIO, Assessorato Ambiente e Cooperazione tra i popoli. Edizioni ARP

Cinti D, Tassi F, Procesi M, Bonini M, Capecchiacci F, Voltattorni N, Vaselli O, Quattrocchi F (2014) Fluid geochemistry and geothermometry in the unexploited geothermal field of the Vicano–Cimino Volcanic District (Central Italy). *Chem Geol* 371:96-114

Cinti D, Poncia PP, Brusca L, Tassi F, Quattrocchi F, Vaselli O (2015) Spatial distribution of arsenic, uranium and vanadium in the volcanic-sedimentary aquifers of the Vicano-Cimino Volcanic District (Central Italy). *J Geochem Explor* 152:123-133

Costagliola P, Bardelli F, Benvenuti M, Di Benedetto F, Lattanzi P, Romanelli M, Paolieri M, Rimondi V, Vaggelli G (2013) Arsenic-Bearing Calcite in Natural Travertines: Evidence from Sequential Extraction, μ XAS and μ XRF. *Environ Sci Technol* 47:6231-6238

Cuoco E, Verrengia G, De Francesco S, Tedesco D (2010) Hydrogeochemistry of Roccamonfina volcano (Southern Italy). *Environ Earth Sci* 66:525-538

Dall’Aglia 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

Di Benedetto F, Costagliola P, Benvenuti M, Lattanzi P, Romanelli M, Tanelli G (2006) Arsenic incorporation in natural calcite lattice: Evidence from electron spin echo spectroscopy. *Earth Planet Sc Lett* 246:458-465

Edwards M (1994) Chemistry of arsenic removal during coagulation and Fe–Mn oxidation. *J Am Water Works Assoc* 86:64-78

Funiciello R, Locardi E, Lombardi G, Parotto M (1977) The main volcanic groups of Latium: relations between structural evolution and petrogenesis. *Geol Rom* 15:279-300

Giere R, Sidenko NV, Lanzareva EV (2003) The role of secondary minerals in controlling the migration of arsenic and metals from high-sulfide wastes (Berikul gold mine, Siberia). *Appl Geochem* 18:1347-1359

Giuliano G, Preziosi E, Pietrangeli AB, 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

Goovaerts P (1997) *Geostatistics for Natural Resources Evaluation*. Oxford University Press, New York.

ISPRA (2013) Indagini del sottosuolo LR 484/64
<http://sgi1.isprambiente.it/GeoMapView/index.html> (visitato febbraio 2016)

Iskandar I, Koike K, Sendjaja P (2012) Identifying groundwater arsenic contamination mechanisms in relation to arsenic concentrations in water and host rocks. *Environ Earth Sci* 65:2015-2016

Karcher S, Càceres L, Jekel M, Contreras R (1999) Arsenic removal from water supplies in Northern Chile using ferric chloride coagulation. *J Chart Inst Water Environ Manag* 13:164-169

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

Kwon JS, Yun ST, Lee JH, Kim SO, JO HY (2010) Removal of divalent heavy metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) and arsenic(III) from aqueous solutions using scoria: Kinetics and equilibria of sorption. *J Hazard Mater* 174:307-313

La Torre P, Nannini R, Sollevanti F (1981) Geothermal exploration in central Italy: geophysical survey in Cimini Range area. In: 43th Meeting European Association of Exploration Geophysicists, Venice, 26-29 May 1981

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

Locardi E (1965) Types of ignimbrite eruption of Mediterranean magma: ignimbrites of Vico Vulcan. *Atti Soc Toscana Sci Natur* 72:53-173

Lardini D e Nappi G (1987) The eruptive phases of the Cimino volcanic complex. Rend Soc Ital Mineral Petrol 42:141-153

Matheron G. (1963) Principles of geostatistics. Economic Geol 58:1246-1266.

Mattias PP e Ventriglia V (1970) The volcanic region of the Cimini and Sabatini mountains. Mem Soc Geol Ital 9:331-384

Mazzuoli M (2012) Meccanismi di scambio acqua-roccia in un acquifero naturalmente contaminato da arsenico (Viterbo). Tesi discussa al Dipartimento di Scienze Biologiche ed Ecologiche (DEB), Università degli Studi della Tuscia di Viterbo, A.A. 2011/12

Nicolli HB, Suriano JM, Peral M, Ferpozzi LH, Baleani OA (1989) Groundwater contamination with arsenic and other trace-elements in an area of the Pampa, province of Cordoba, Argentina. Environ Geol Water S 14:3-16

Perini G, Conticelli S e Francalanci L (1997) Inferences of the volcanic history of the Vico volcano, Roman Magmatic Province, Central Italy: stratigraphic, petrographic and geochemical data. Mineral. Petrogr. Acta, vol. XL, 67-93

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

Provincia autonoma di Trento – DPR 22.12.1986. Piano generale per l'utilizzazione delle acque pubbliche.

Provincia di Viterbo A.T.O.n°1 – Lazio nord, Viterbo. Le strategie di intervento dell'A.T.O. n° 1 – Lazio Nord – Viterbo finalizzate all'individuazione e alla messa a punto di soluzioni tecniche, impiantistiche utili alla riduzione della quota dell'Arsenico presente nell'acqua distribuita ad un costo sostenibile per l'utenza.

http://www.ordingvt.it/download/Formazione/Arsenico_26-6-15/INTERVENTO%20STO%20ATO1.pdf

(ultimo accesso 06.01.2016)

Roussel C, Neel C, Bril H (2000) Minerals controlling arsenic and lead solubility in an abandoned gold mine tailings. Sci Total Environ 263:209-219

- Ruggieri F, Marìn V, Gimeno D, Fernandez-Turiel JL, García-Valles M, Gutierrez L (2008)** Application of zeolitic volcanic rocks for arsenic removal from water. *Eng Geol* 101:245-250
- Ruggieri F, Fernandez-Turiel JL, Saavedra J, Gimeno D, Polanco E, Naranjo JA (2011)** Environmental geochemistry of recent volcanic ashes from the Southern Andes. *Environ Chem* 8:236-247
- Sabatini V (1912)** I vulcani dell'Italia centrale ed i loro prodotti. Parte II: Vulcani Cimini. *Serv. Geol. It., Memorie descrittive della carta geologica italiana*, 15:1-636
- Smedley PL e Kinniburgh DG (2002)** A review of the source, behavior 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
- Spaziani F (2010)** Influenza dell'idrostratigrafia e dell'assetto strutturale sulla presenza di arsenico nelle acque sotterranee dei distretti vulcanici Cimino e Vicano. Tesi di Dottorato. Dipartimento di Ecologia e Sviluppo Economico Sostenibile (DECOS), Università degli Studi della Tuscia di Viterbo, A.A. 2009/10
- Tabelin CB, Hashimoto A, Igarashi T, Yoneda T (2014)** Leaching of boron, arsenic and selenium from sedimentary rocks: I. effects of contact time, mixing speed and liquid-to-solid ratio. *Sci Total Environ* 472:620-629
- Vivona R, Preziosi E, Madé B (2007)** Occurrence of minor toxic elements in volcanic-sedimentary aquifers: a case study in central Italy. *Hydrogeology Journal* 15:1183-1196
- Welch AH, Lico MS (1998)** Factors controlling As and U in shallow ground water, southern Carson Desert, Nevada. *Appl Geochem* 13:521-539
- White DE, Hem JD, Waring GA (1963)** Data of Geochemistry, 6th ed. M. Fleischer, (Ed). Chapter F. Chemical Composition of Sub-Surface Waters. US Geol. Surv. Prof. Pap. 440-F
- Yoshizuka K, Nishihama S, Sato H (2010)** Analytical survey of arsenic in geothermal waters from sites in Kyushu, Japan, and a method for removing arsenic using magnetite. *Environ Geochem Health* 32:297-302

Zhang G, Liu CQ, Liu H, Jin Z, Han G, Li L (2008) Geochemistry of the Reahi and Ruidian geothermal waters, Yunnan Province, China. *Geothermics* 37:73-83