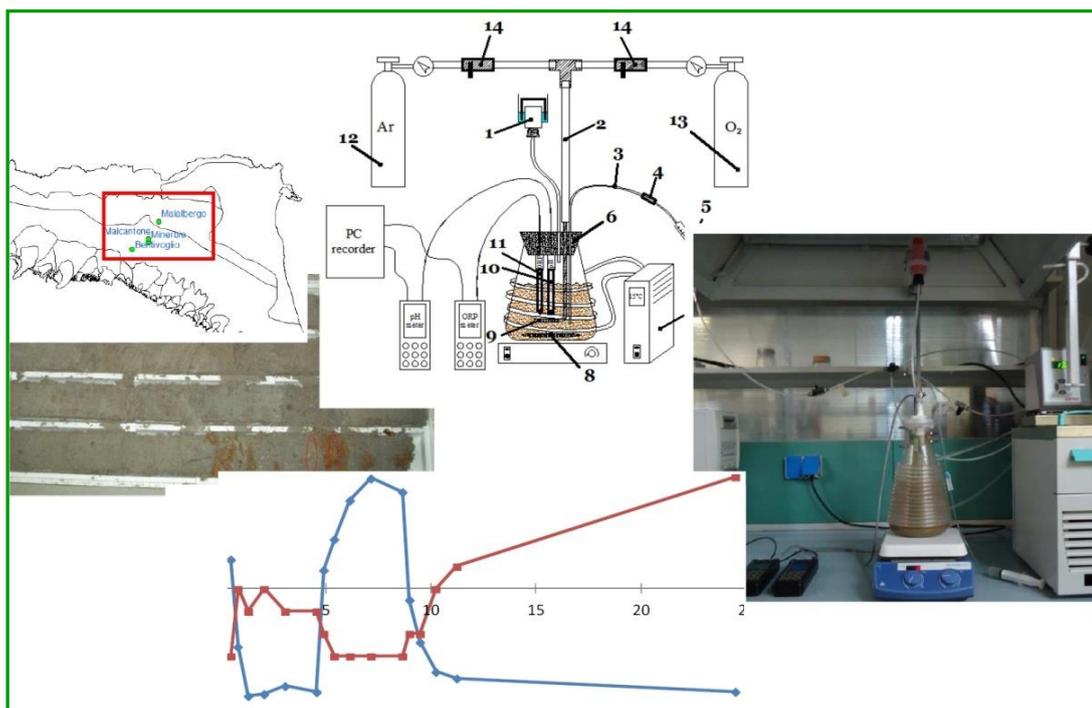


QUADRO CONOSCITIVO

**VALORI DI FONDO NATURALE DI ARSENICO
NEGLI ACQUIFERI PROFONDI DI PIANURA PER
CLASSIFICARE LO STATO CHIMICO DELLE
ACQUE SOTTERRANEE**



Responsabile di Progetto per Arpa Emilia-Romagna:

Dott. Marco Marcaccio – Arpa Direzione Tecnica – Area di Monitoraggio e Reporting Ambientale

Hanno collaborato allo svolgimento delle attività il Politecnico di Milano - Dipartimento di Ingegneria Idraulica, Ambientale, Infrastrutture viarie, Rilevamento (DIAR):

Prof. Alberto Guadagnini

Ing. Antonio Molinari

Dott.ssa Laura Guadagnini

Hanno collaborato allo svolgimento delle attività sperimentali l'Università della Calabria:

Prof. Salvatore Straface

Ing. Pietro Argurio

Hanno collaborato per le determinazioni analitiche il Laboratorio integrato - Area Rifiuti Suolo e Sedimenti della Sezione provinciale Arpa di Ravenna:

Dott.ssa Laura Billi

Dott. Diego Tamoni

Hanno collaborato alle attività di campionamento il Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli della Regione Emilia-Romagna:

Dott.ssa Nazaria Marchi

Dott. Paolo Severi

Si ringraziano infine per la collaborazione e i suggerimenti forniti per l'impostazione e per la realizzazione di questo lavoro:

Dott. Franco Zinoni – Arpa Direzione Tecnica – Responsabile Area di Monitoraggio e Reporting Ambientale

Dott.ssa Donatella Ferri – Arpa Direzione Tecnica – Responsabile Centro Tematico Regionale Sistemi Idrici

Indice

Premessa	4
1. L'Arsenico nelle acque sotterranee profonde di pianura dell'Emilia-Romagna.....	5
2. Individuazione della zona di studio e primo campionamento dei sedimenti.....	7
2.1 Primo campionamento delle carote di sedimento	9
3. Analisi chimiche e sedimentologiche sui campioni di sedimento e individuazione dei campioni sui quali effettuare le prove sperimentali.....	11
3.1 Materiali e metodi adottati per le analisi chimiche e sedimentologiche	11
3.2 Risultati delle analisi granulometriche e chimiche	11
3.3 individuazione dei campioni sui quali effettuare le prove sperimentali	13
4. Predisposizione del sistema sperimentale e taratura delle fasi	15
4.1 Descrizione dell'apparato sperimentale realizzato	15
4.2 Campionamento dell'acqua di falda	16
4.3 Metodologia adottata durante le prove sperimentali di laboratorio	17
4.4 Taratura delle fasi sperimentali e risultati preliminari sulla matrice solida A	18
5. Prove sperimentali di rilascio di arsenico in diverse condizioni redox.....	21
5.1 Prove sperimentali sulle matrici solide B e C	21
5.1.1 Interpretazione dei risultati	22
5.2 Prove sperimentali sulle matrici solide A e D	24
5.2.1 Interpretazione dei risultati	25
6. Caratterizzazione ulteriore del campione di terreno analizzato e modellazione dei processi geochimici che coinvolgono l'arsenico	30
6.1 Analisi mineralogiche e contenuto di carbonio organico	30
6.2 Materiali e metodi utilizzati durante le analisi di estrazione selettiva sequenziale e modellazione matematica	31
6.2.1 Protocollo di estrazioni selettive sequenziali (ESS).....	31
6.2.2 Software di modellazione matematica utilizzato	32
6.3 Risultati.....	32
6.3.1 Partizionamento di As, Fe e Mn nella matrice solida A per la simulazione matematica con PHREEQC.....	32
6.3.2 Impostazioni per la modellazione PHREEQC.....	33
6.3.3 Risultati della modellazione	35
6.3.4 Implicazioni della modellazione matematica	39
6.4 Conclusioni.....	40
7. Individuazione dei valori di fondo naturale nei corpi idrici profondi di pianura	41
7.1 Applicazione di metodologie statistiche globali	41
7.1.1 Conclusioni e criticità emerse nell'applicazione della metodologia statistica globale	44
7.2 Approfondimenti effettuati per dimostrare l'origine naturale dell'arsenico	44
7.3 Distribuzione spaziale dei valori di fondo naturale	45
7.4 Proposta operativa per l'individuazione dei valori soglia nei corpi idrici sotterranei di pianura molto estesi arealmente	48
8. Considerazioni conclusive.....	50
Analisi bibliografica	52

Premessa

Le interazioni tra acqua sotterranea e matrice solida possono condizionare notevolmente le variazioni di concentrazione nel tempo di specie chimiche presenti nelle acque favorendo, ad esempio, meccanismi geochimici naturali di rilascio, con conseguente aumento della concentrazione in soluzione, e successivi fenomeni di precipitazione sulle matrici solide che possono determinare una riduzione di concentrazione delle specie presenti in acqua.

Questo fenomeno, di periodica presenza e successiva attenuazione o assenza di arsenico nelle acque sotterranee profonde, è dovuto a cause naturali e coinvolge, negli acquiferi emiliano-romagnoli, diversi metalli pesanti tra i quali in particolare ferro e manganese. Si ritiene che questo possa essere uno dei motivi per cui l'applicazione della metodologia statistica, proposta a livello europeo, per la determinazione dei valori di fondo di specie chimiche naturalmente presenti all'interno di un corpo idrico sotterraneo, in concentrazioni tali da comprometterne il raggiungimento di uno stato chimico "buono", ai sensi della Direttiva 2000/60/CE e del D.Lgs. 30/2009, risulterebbe in grado di fornire risultati consistenti con le informazioni idrogeologiche disponibili solo per alcune delle specie chimiche in esame. In particolare, come evidenziato nelle risultanze del progetto "Individuazione di concentrazioni anomale di sostanze pericolose in acquiferi complessi al fine di discriminare la componente naturale da quella antropica nei corpi idrici sotterranei di pianura ai sensi della Direttiva 2000/60/CE", sono consistenti con la situazione idrogeologica parametri quali ione ammonio, boro e cloruri, mentre per l'arsenico, le stime di concentrazione di fondo naturale non sono totalmente confrontabili con la situazione idrogeologica.

Obiettivo del presente lavoro è pertanto l'approfondimento delle conoscenze circa la mobilità dell'arsenico tra la fase solida e l'acqua negli acquiferi profondi dell'Emilia-Romagna, al fine di definire con maggiore precisione e significatività il livello naturale di arsenico nelle acque e, conseguentemente, il relativo valore soglia, al fine di classificare correttamente lo stato chimico delle acque sotterranee ai sensi della Direttiva 2000/60/CE.

Le attività sperimentali svolte permettono anche una valutazione dell'effetto delle variazioni di potenziale redox sul rilascio di Arsenico da un campione di terreno profondo, per il quale si possono considerare nulli o comunque ridotti gli effetti della contaminazione antropica, in modo da individuare le condizioni naturali che possono determinare il rilascio di Arsenico dai sedimenti campionati. Le variazioni del potenziale redox all'interno degli acquiferi profondi costituiscono infatti uno dei fattori che governano i processi di mobilizzazione dell'arsenico e dei metalli pesanti associati al Fe e Mn. Per questo, insieme al comportamento dell'arsenico sono stati indagati anche i comportamenti di altri metalli pesanti (e.g., Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Cr). Le attività sperimentali svolte costituiscono un importante contributo scientifico anche a livello internazionale, dove la problematica risulta fortemente dibattuta, come è possibile verificare dal lavoro di ricerca ed analisi bibliografica condotto.

1. L'Arsenico nelle acque sotterranee profonde di pianura dell'Emilia-Romagna

Studi effettuati sui suoli dell'Emilia-Romagna (e.g., Zavatti et al., 1995) hanno messo in evidenza la presenza di elevate concentrazioni di As nella matrice solida. Tali concentrazioni sembrano riconducibili a cause naturali e la variazione locale del potenziale redox può essere considerata come una delle cause all'origine di elevate concentrazioni di arsenico riscontrate in campioni di acque sotterranee (Martinelli et al., 2005).

Nelle Figure 1.1 e 1.2 sono riportate le distribuzioni areali del valore mediano delle concentrazioni di Arsenico, rispettivamente dei corpi idrici confinati superiori e inferiori di pianura dell'Emilia-Romagna, nel periodo 1987 al 2008.

Le variazioni del potenziale redox nei corpi idrici confinati di pianura possono essere determinate da diversi fattori, tra i quali possono risultare significative le variazioni del livello piezometrico indotte dal regime dei prelievi (Marcaccio et al., 2005). A seguito di queste variazioni è possibile che avvenga una dissoluzione degli ossidi ed idrossidi di ferro e, conseguentemente, il rilascio dell'arsenico adsorbito o comunque naturalmente presente nella struttura cristallina (Marcaccio et al., 2005). Diversi studi di letteratura (e.g., Nickson et al., 1998; Smedley e Kinniburgh, 2002) hanno indagato il meccanismo di rilascio dell'arsenico. In questi lavori si ipotizza che un cambiamento del potenziale redox verso condizioni riducenti possa determinare la dissoluzione di ossidi ed idrossidi di ferro determinando un aumento della concentrazione di As e Fe presente in acqua.

Al fine di investigare il meccanismo naturale di rilascio di arsenico dalla matrice solida all'acqua, in relazione a variazioni di potenziale redox, sono state condotte prove sperimentali alla scala di laboratorio. Nel corso di ciascuna prova, un campione di sedimento, caratterizzato naturalmente da significative concentrazioni di arsenico nella matrice solida, viene saturato con acqua ed il sistema così ottenuto viene esposto a specifici reattivi gassosi e/o liquidi (con caratteristiche ossidanti o riducenti) per ottenere variazioni controllate delle condizioni redox. Durante ciascuna prova sperimentale sono stati misurati in continuo parametri fisici e fisico-chimici e sono stati effettuati diversi campionamenti dell'acqua per determinare nel tempo le variazioni di concentrazione delle specie chimiche rilasciate in acqua nel corso delle fasi ossidate e ridotte. La successiva speciazione mineralogica della matrice solida ha permesso di supportare l'interpretazione dei risultati ottenendo una modellazione dei principali processi geochimici nei quali viene coinvolto l'arsenico nel passaggio dalle fasi solide all'acqua e viceversa.

2. Individuazione della zona di studio e primo campionamento dei sedimenti

I campioni di sedimento utilizzati per le prove sono stati prelevati da carote effettuate in passato dalla Regione Emilia-Romagna. Sono stati selezionati carotaggi localizzati in settori di pianura ed in prossimità di pozzi di monitoraggio della rete di monitoraggio regionale delle acque sotterranee (gestita da ARPA Emilia-Romagna) in corrispondenza dei quali si sono evidenziate elevate concentrazioni di As disciolto.

Le attività condotte nel progetto “Individuazione di concentrazioni anomale di sostanze pericolose in acquiferi complessi al fine di discriminare la componente naturale da quella antropica nei corpi idrici sotterranei di pianura ai sensi della Direttiva 2000/60/CE” (Arpa Emilia-Romagna e Regione Emilia-Romagna, 2011) hanno permesso di individuare, tra i corpi idrici molto estesi arealmente, quelli nei quali la presenza di arsenico rilevata nelle acque sotterranee risulta critica per la classificazione del “buono” stato chimico, risultando la concentrazione di arsenico, in diverse stazioni di monitoraggio, superiore al valore soglia di 10 $\mu\text{g/L}$ (D. Lgs. 30/2009). Questi corpi idrici sono pertanto stati evidenziati in Figura 2.1 (a, b, c): "Pianura Alluvionale Appenninica-Confinato Superiore" (0610-PACS), "Pianura Alluvionale Padana-Confinato Superiore" (0630-PPCS) e "Pianura Alluvionale-Confinato Inferiore" (2700-PACI). Quest'ultimo è ubicato a maggiore profondità rispetto ai precedenti. In Tabella 2.1 si riporta l'estensione areale e la profondità media di ciascuno dei tre corpi idrici.

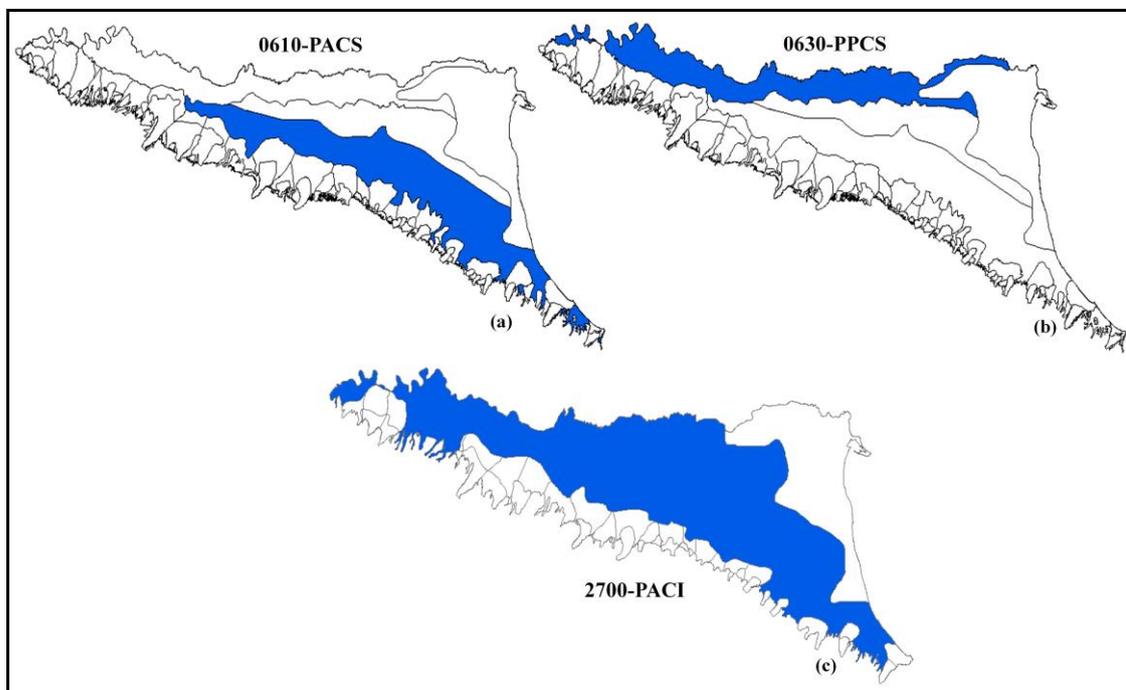


Figura 2.1: Distribuzione areale del valore mediano delle concentrazioni di Arsenico ($\mu\text{g/L}$) nei corpi idrici confinati inferiori nel periodo 1987-2008.

Tabella 2.1: Profondità media e superficie dei corpi idrici molto estesi realmente in cui l'arsenico risulta critico per lo stato chimico.

Corpo idrico sotterraneo	Profondità media (m)	Superficie (km ²)
0610 – PACS	75	2928
0630 – PPCS	65	1995
2700 – PACI	200	6934

Nel corpo idrico 0610-PACS si riscontrano le maggiori concentrazioni di arsenico in corrispondenza del pozzo BO23-01 (vedi Figura 1.1) che presenta un valore della mediana delle concentrazioni di As pari a 93 µg/L, molto superiore al limite di normativa (D.Lgs. 30/09) pari a 10 µg/L. La Figura 2.2 mostra l'ubicazione dei pozzi, appartenenti ai corpi idrici 0610-PACS e 2700-PACI e prossimi al pozzo BO23-01 (Figura 2.2b) unitamente all'ubicazione delle carote disponibili in tale settore (Figura 2.2a; Tabella 2.2).

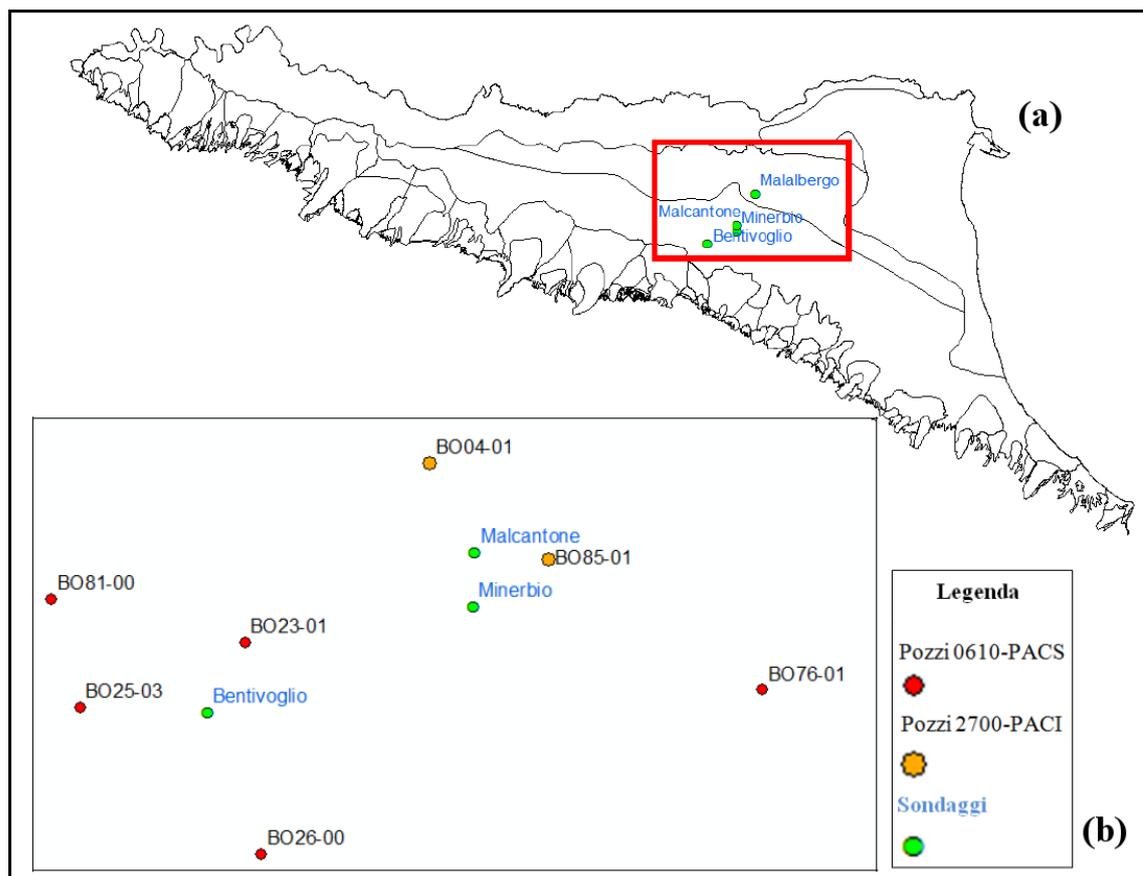


Figura 2.2: Ubicazione dei sondaggi disponibili per la sperimentazione (a) e dei pozzi appartenenti ai corpi idrici 0610-PACS e 2700-PACI posti in prossimità dei sondaggi.

Tabella 2.2: Sondaggi effettuati nella zona di studio e ubicati in Figura 2.2

Località	Codice BDG-RER	Codice Sondaggio	Profondità (m)	Codice Monitoraggio Acque Sotterranee	Prof. Filtri piezometro	XUTM ED50	YUTM ED50
Bentivoglio	203130P507	Cassa Bentivoglio	80	BOF7-00	41-56; 68-74	691287	942360
Minerbio	203150P506	S10	123			698809	945374
Malalbergo	203070P510	S9	220			703462	955199
Malcantone	203150P507X		39			698848	946931

2.1 PRIMO CAMPIONAMENTO DELLE CAROTE DI SEDIMENTO

I carotaggi più vicini al pozzo BO23-01 sono ubicati in corrispondenza delle località Bentivoglio, Minerbio e Malcantone. Sono state escluse le carote di Malalbergo e di Malcantone rispettivamente per la distanza e per la profondità dei sondaggi. Sono state considerate in questo studio, invece, le due carote più prossime al punto di controllo, denominate Bentivoglio e Minerbio. Tali carote sono state campionate a varie profondità. Nella figura 2.3 (a e b) sono riportate come esempio alcune porzioni della carota Bentivoglio campionate. Il carotaggio Bentivoglio, realizzato nel 2007 dal Servizio Tecnico di Bacino Reno della Regione Emilia-Romagna nell'ambito della realizzazione della Cassa di espansione del Navile, è stato strumentato con piezometro e dal 2008 è stato inserito nella rete regionale di monitoraggio delle acque sotterranee con codice BOF7-00. Le profondità dei tratti filtranti sono riportate in tabella 2.2. Le concentrazioni di arsenico nella stazione BOF7-00 sono coerenti con la distribuzione areale riportata in figura 1.1.

Dalle carote Bentivoglio e Minerbio sono stati prelevati rispettivamente 9 e 6 campioni di sedimento a diverse profondità (Tabella 2.3). Le carote di sedimento sono state messe a disposizione dal Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli della Regione Emilia-Romagna, che le ha conservate dall'anno di perforazione presso il proprio magazzino in apposite cassette a temperatura e umidità ambientale.

I criteri utilizzati per il campionamento delle carote sono stati i seguenti:

- campioni rappresentativi delle porzioni centrali degli acquiferi in cui sono state riscontrate concentrazioni elevate di arsenico nel monitoraggio delle acque;
- campioni rappresentativi dei bordi degli acquiferi, sia al top che al bottom, al contatto con gli acquitardi;
- campioni rappresentativi di acquifero aventi un contenuto di sostanza organica (torbe) rilevante;
- campioni rappresentativi di acquifero e/o acquitardo aventi colorazione ocrea indicativa di elevato contenuto di ossidi di ferro.

Tutti i campioni sono risultati non coesi, caratterizzati dalla presenza di sabbie sciolte e ben classate e da un contenuto di frazione fine (limosa-argillosa) molto basso. In diversi casi sono stati individuati orizzonti di spessore variabile di materiale organico (resti vegetali). Anche la colorazione grigia veniva interrotta da livelli di colore ocreo.

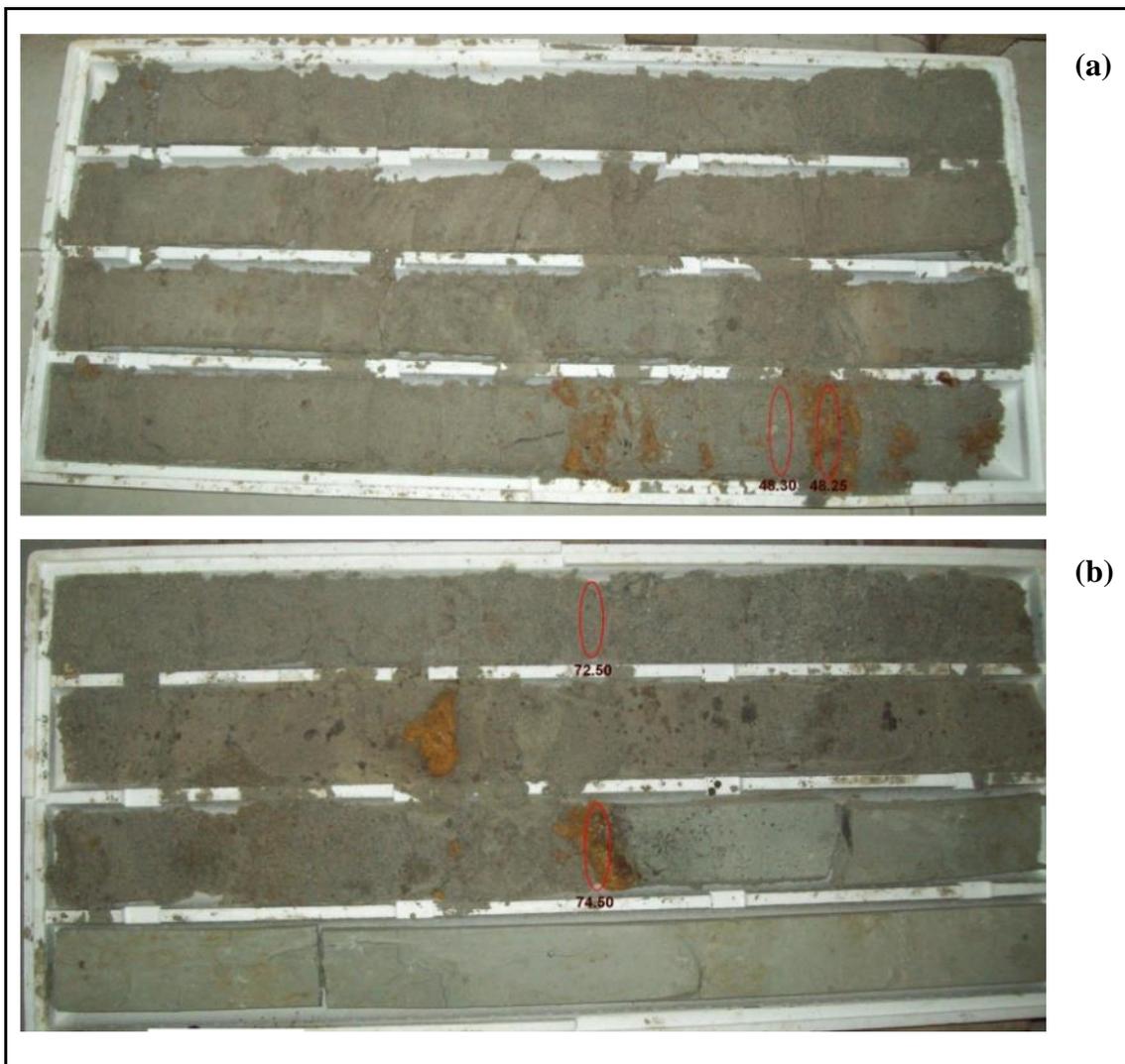


Figura 2.3: Carota Bentivoglio alle profondità 44-48 m (a) e 72-76 m (b), con evidenziati i tratti campionati.

Tabella 2.3: Campionamenti effettuati nelle due carote di sedimento con relative osservazioni

Sondaggio	Profondità campione (m)	Osservazioni
Bentivoglio	41.5	Top acquifero A1-1
	44.4	Acquifero A1-1
	48.25	Acquifero A1-1. Presenza resti vegetali
	48.3	Acquifero A1-1. Subito dopo resti vegetali
	52.3	Acquifero A1-1
	57.9	Bottom acquifero A1-1
	70.3	Top acquifero A1-2
	72.5	Acquifero A1-2
	74.5	Bottom acquifero A1-2. Base acquifero. Contatto netto tra acquifero e acquitardo di colore rossastro - probabile arricchimento di ossidi di ferro
Minerbio	31.2	Top acquifero A1
	32.9	Acquifero A1
	34.1	Bottom acquifero A1
	105	Top acquifero A2
	106	Acquifero A2
	110.7	Bottom acquifero A2

3. Analisi chimiche e sedimentologiche sui campioni di sedimento e individuazione dei campioni sui quali effettuare le prove sperimentali

3.1 MATERIALI E METODI ADOTTATI PER LE ANALISI CHIMICHE E SEDIMENTOLOGICHE

I 15 campioni di sedimento sono stati sottoposti a caratterizzazione di laboratorio, sia di tipo chimico che granulometrico. Ogni campione, del peso di circa 25 g di sedimento, è costituito da una porzione significativa di un tratto di carota di spessore non superiore a 10 cm. Le analisi chimiche e granulometriche sono state effettuate presso il Laboratorio integrato - Area Rifiuti Suolo e Sedimenti della Sezione provinciale Arpa di Ravenna.

Per le analisi granulometriche non è stata necessaria alcuna disaggregazione dei campioni, ed è stata analizzata la frazione passante al setaccio di 2 mm, in modo da escludere dal campione l'eventuale scheletro. Le analisi granulometriche sono state effettuate con granulometro TDF 3F in grado di evidenziare le frazioni granulometriche 2000-50 µm, 50-20 µm, 20-2 µm e minori di 2 µm.

Le analisi chimiche per la determinazione del contenuto totale degli elementi chimici sono state effettuate con un attacco acido a caldo utilizzando un microwave system Milestone 1200 MEGA. E' stata utilizzata la metodica UNI EN 13346 (2002) che prevede una preliminare omogeneizzazione a secco del campione passante ai 2 mm attraverso disaggregazione a 500 µm con mulino ad agata. Circa 0.5 g di sedimento, cui vanno aggiunti 3 mL di HNO₃ Suprapur 65% e 9 mL di HCl Suprapur 37%, vengono posti in contenitori di teflon a tenuta. I contenitori di teflon chiusi sono stati inseriti nel dispositivo microwave system utilizzando il seguente programma a 5 step: a) 8 minuti a 1500 W - temperatura 130°C; b) 5 minuti a 1500 W – 130°C; c) 5 minuti a 1500 W – 200°C; d) 10 minuti a 1500 W – 200°C; e) 10 minuti con rapida refrigerazione a 20°C. Il contenuto è stato poi filtrato a 0.45 µm (Minisart, Goettingen, Germany) e la soluzione portata al volume di 50 mL con acqua bidistillata.

Dalla soluzione così ottenuta sono stati determinati i seguenti elementi chimici: Al, As, Cd, Cr, Fe, Pb, K, Mn, Ni, Cu, Na, Zn, Ca, Mg.

Le determinazioni analitiche di Ca Mg, K, Na sono state effettuate con l'AAS a fiamma PERKIN ELMER 1100B. Tutti gli altri elementi sono stati determinati tramite ICP-MS AGILENT 7500ce

3.2 RISULTATI DELLE ANALISI GRANULOMETRICHE E CHIMICHE

La Tabella 3.1 riporta le frazioni granulometriche presenti nei diversi tratti campionati delle due carote di sedimento. La carota di Bentivoglio, alla profondità di 48.25 m, presenta una composizione granulometria di tipo sabbioso (84.2%) con consistente presenza di sostanza organica (resti vegetali). Il campione prelevato alla profondità di 74.5 m risulta costituito principalmente da sabbia (45.8%) e limo (32.1%) colore

ocraceo ma assenza di resti vegetali. La carota di Minerbio presenta invece percentuali di sabbia sempre superiori all'83%.

Tabella 3.1: Frazioni granulometriche dei campioni prelevati dalle carote Bentivoglio e Minerbio.

	Profondità campione (m)	Sabbia 2000-50 μm	Limo 50-20 μm	Limo 20-2 μm	Argilla <2 μm
		%	%	%	%
Bentivoglio	41.5	80.9	7.8	4.3	7.0
	44.4	91.2	2.3	2.5	4.0
	48.25	84.2	6.0	5.3	4.5
	48.3	87.6	3.8	2.8	5.8
	52.3	91.2	1.0	2.8	5.0
	57.9	78.2	7.5	5.3	9.0
	70.3	80.4	6.3	7.3	6.0
	72.5	92.9	1.8	1.0	4.3
Minerbio	74.5	45.8	16.8	32.1	5.3
	31.2	90.7	4.3	2.0	3.0
	32.9	93.7	2.0	2.3	2.0
	34.1	96.1	1.8	0.3	1.8
	105	83.0	4.5	3.5	9.0
	106	88.2	2.8	3.0	6.0
	110.7	96.1	0.3	0.8	2.8

La Tabella 3.2 riporta invece le concentrazioni di metalli in fase solida in relazione alle diverse profondità di campionamento.

I valori di concentrazione in As più significativi sono stati riscontrati nella carota Bentivoglio alle profondità di 48.25 m e 74.5 m (Figura 3.1).

Tabella 3.2: Concentrazione di metalli nei campioni prelevati dalle carote Bentivoglio e Minerbio

	profondità campione (m)	Al	As	Cd	Cr	Fe	Pb	K	Mn	Ni	Cu	Na	Zn	Ca	Mg
		mg/kg													
Bentivoglio	41.5	19354	1.9	<0.2	74.9	19450	9.1	6000	801	22.9	13.5	155	39.8	69000	6250
	44.4	13894	7.9	<0.2	42.0	16950	5.5	4400	845	20.9	8.6	125	31.6	85000	5750
	48.25	13476	62.5	<0.2	29.9	61000	5.3	4150	416	13.4	9.0	140	30.1	60000	4750
	48.3	17156	8.6	<0.2	40.1	20800	6.9	5650	710	19.0	10.6	340	37.3	76000	9250
	52.3	14056	4.2	<0.2	35.8	17550	5.7	4750	757	16.7	10.2	130	38.8	72000	5750
	57.9	21040	7.3	<0.2	47.4	24350	7.9	6950	807	24.3	14.8	165	41.1	65000	8000
	70.3	19572	3.6	<0.2	45.1	17750	10.0	6350	616	18.8	15.0	145	39.9	63000	7000
	72.5	9962	3.8	<0.2	25.4	12200	4.5	3150	709	9.6	6.3	120	25.5	62000	4750
	74.5	45740	66.9	<0.2	76.6	36000	13.3	8000	339	30.5	14.9	370	59.7	19000	5250
Minerbio	31.2	8368	1.4	<0.2	30.6	10600	5.2	3050	394	13.4	5.2	115	22.4	54000	4250
	32.9	5198	1.2	<0.2	24.6	7250	2.9	1900	387	7.0	2.9	100	13.5	50000	2750
	34.1	5882	1.9	<0.2	42.8	8350	3.3	2100	527	14.8	3.2	85	15.0	64000	4250
	105	16726	2.9	<0.2	41.7	21800	7.8	6250	559	16.3	6.6	225	31.6	65000	5250
	106	14316	1.8	<0.2	32.5	17400	5.3	5050	695	13.8	6.5	155	29.1	70000	4500
	110.7	7742	4.3	<0.2	22.2	10500	4.3	2550	816	10.3	3.2	125	23.2	58000	3750

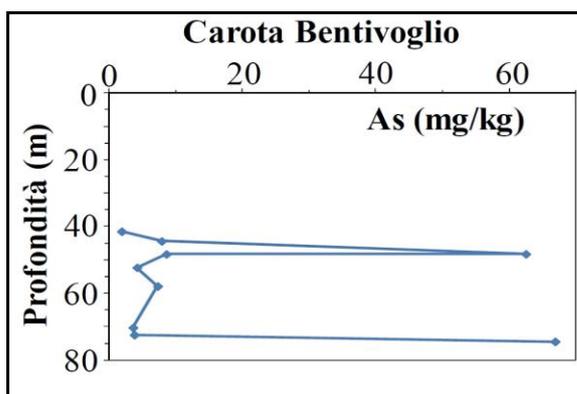


Figura 3.1: Concentrazione di arsenico nella carota Bentivoglio con la profondità

3.3 INDIVIDUAZIONE DEI CAMPIONI SUI QUALI EFFETTUARE LE PROVE SPERIMENTALI

La scelta dei campioni sui quali effettuare le prove sperimentali di rilascio di arsenico in condizioni controllate è stata effettuata sulla base dei contenuti di arsenico totale riscontrati nei campioni delle carote Bentivoglio e Minerbio. Come già evidenziato nel paragrafo precedente, la sola carota di Bentivoglio presenta valori elevati di arsenico a due profondità e pertanto sono stati scelti questi due campioni per effettuare le prove sperimentali di rilascio. Considerando che per effettuare le sperimentazioni di laboratorio, tenendo conto delle prove preliminari ed eventuali ripetizioni, è necessario disporre di almeno 1.5 kg di sedimento, quantitativo che non poteva essere campionato per tutti i 15 tratti campionati per la prima caratterizzazione chimica delle carote, è stato necessario effettuare un nuovo campionamento della carota Bentivoglio mirato alle due profondità individuate.

Il nuovo campionamento è stato quindi effettuato alle profondità 48-48.4m, 73.5 m e 74.5 della carota Bentivoglio. Questi tratti campionati consentono di ottenere campioni di matrice solida costituiti principalmente da sabbia grossolana e media (alle profondità di 48-48.4 e 73.5 m) e da limo per il campione più profondo (74.5 m). Il tratto di carota considerato, inoltre, risulta caratterizzato, alla profondità di 48-48.4 m, da abbondante componente vegetale che costituisce lo scheletro solido non passante al setaccio di 2 mm.

La Tabella 3.3 riporta il contenuto totale di metalli nelle quattro matrici solide ricampionate, rispettivamente rinominate e caratterizzate come segue:

- sabbia grossolana prelevata alla profondità di 48-48.4 m (matrice solida A);
- sabbia grossolana campionata alla profondità di 73.5 m (matrice solida B);
- limo prelevato alla profondità di 74.5 m (matrice solida C);
- componente organica presente alla profondità di 48-48.4 m costituita da scheletro vegetale non passante al setaccio di 2 mm (matrice solida D).

Si precisa che la matrice solida D risulta essere lo scheletro (> 2 mm) di composizione vegetale contenuto all'interno della matrice solida A. E' possibile osservare, tra le diverse matrici solide, l'elevata concentrazione di arsenico nella componente vegetale (matrice solida D), maggiore di un ordine di grandezza rispetto alle altre matrici

analizzate. Si evidenzia, inoltre, il maggior contenuto di arsenico presente nei limi (matrice solida C) rispetto alle matrici sabbiose (matrici A e B).

Tabella 3.3: Contenuto totale di metalli nelle quattro matrici solide analizzate.

Elemento (mg/kg ss)	Matrice solida (profondità)			
	A (48.4 m)	B (73.5 m)	C (74.5 m)	D (48.4 m)
Al	17508.7	8834.7	54493.3	5669
As	15.3	36.0	49.4	225.2
B	21.7	<20	59.9	13.7
Cd	<0.20	<0.20	0.2	0.22
Cr	38.7	21.4	99.7	28.2
Fe	23406.7	13982.0	39246.7	42590
Pb	6.4	4.8	17.6	6.1
K	3533.3	1906.7	15800.0	1896.7
Mn	730.5	849.7	750.3	203.7
Ni	28.5	20.4	86.0	20.0
Cu	10.4	6.9	35.0	18.2
Na	233.3	168.3	676.7	1110
Zn	32.8	36.3	130.6	22.8
Ca	69333.3	60666.7	40733.3	63566.7
Mg	5703.3	4216.7	9633.3	2473.7

4. Predisposizione del sistema sperimentale e taratura delle fasi

4.1 DESCRIZIONE DELL'APPARATO SPERIMENTALE REALIZZATO

Per l'effettuazione delle prove sperimentali di rilascio dell'arsenico e altri metalli sui campioni di sedimento prelevati alle diverse profondità della carota Bentivoglio (4 matrici solide), è stato realizzato un apparato sperimentale di cui sono riportati in Figura 4.1 lo schema e una fotografia. L'apparecchiatura consiste in una beuta dove mettere il suolo da analizzare e l'acqua. Le variazioni di potenziale redox (ORP - oxidation reduction potential) e di pH sono indotte attraverso l'immissione di opportuni gas e/o reattivi e sono monitorate in continuo mediante elettrodi collegati ad un computer.

Le condizioni redox in tale sistema sono ben definite, possono essere manipolate agevolmente e sono riproducibili. In dettaglio, il sistema è formato da un recipiente in vetro della capacità di 2L chiuso ermeticamente con un coperchio a tenuta d'aria. All'interno sono presenti un agitatore magnetico utilizzato per omogeneizzare la soluzione acqua/soilo, due elettrodi combinati per la misura del pH e del potenziale redox e un sensore per la misura della temperatura. I dati raccolti dai sensori vengono registrati su un computer tramite due data logger. Il sistema è inoltre dotato di un tubo di entrata del gas per regolare l'ORP. In particolare, si aggiunge argon (Ar) per abbassare il redox, oppure ossigeno (O₂) per aumentare l'ORP. Ciascun gas è contenuto rispettivamente in una bombola (elementi Num. 12 e 13 nella Figura 4.1). Per migliorare la diffusione dei gas all'interno del sistema si è posta una membrana cilindrica all'estremità del tubo d'immissione dei gas con l'obiettivo di produrre piccole bolle di gas caratterizzate da un'alta superficie specifica.

Tutti i gas immessi e/o prodotti nel corso della prova fuoriescono dal sistema mediante una valvola di non ritorno posta sopra il coperchio e collegata al sistema mediante un tubo di plastica. Il sistema è inoltre dotato di un tubo di campionamento per la raccolta di campioni di acqua in tempi successivi al fine di analizzare le concentrazioni di arsenico in differenti condizioni redox. Per evitare qualsiasi contatto con l'esterno, il tubo di campionamento è dotato di una valvola on/off aperta esclusivamente durante le operazioni di campionamento, effettuate per mezzo di una siringa.

Una siringa è stata anche impiegata per favorire il raggiungimento delle condizioni redox volute mediante l'introduzione di specifici reagenti per consentire lo spostamento verso condizioni ossidanti (i.e., perossido d'idrogeno - H₂O₂ al 15% in volume) o riducenti (i.e., ascorbato di sodio - C₆H₇O₆Na). Per riprodurre le condizioni di temperatura che si riscontrano in sito, il recipiente è avvolto da un tubo di tygon all'interno del quale circola acqua proveniente da un termostato regolato in modo da mantenere una temperatura costante e pari a 15 °C nel sistema durante la prova.

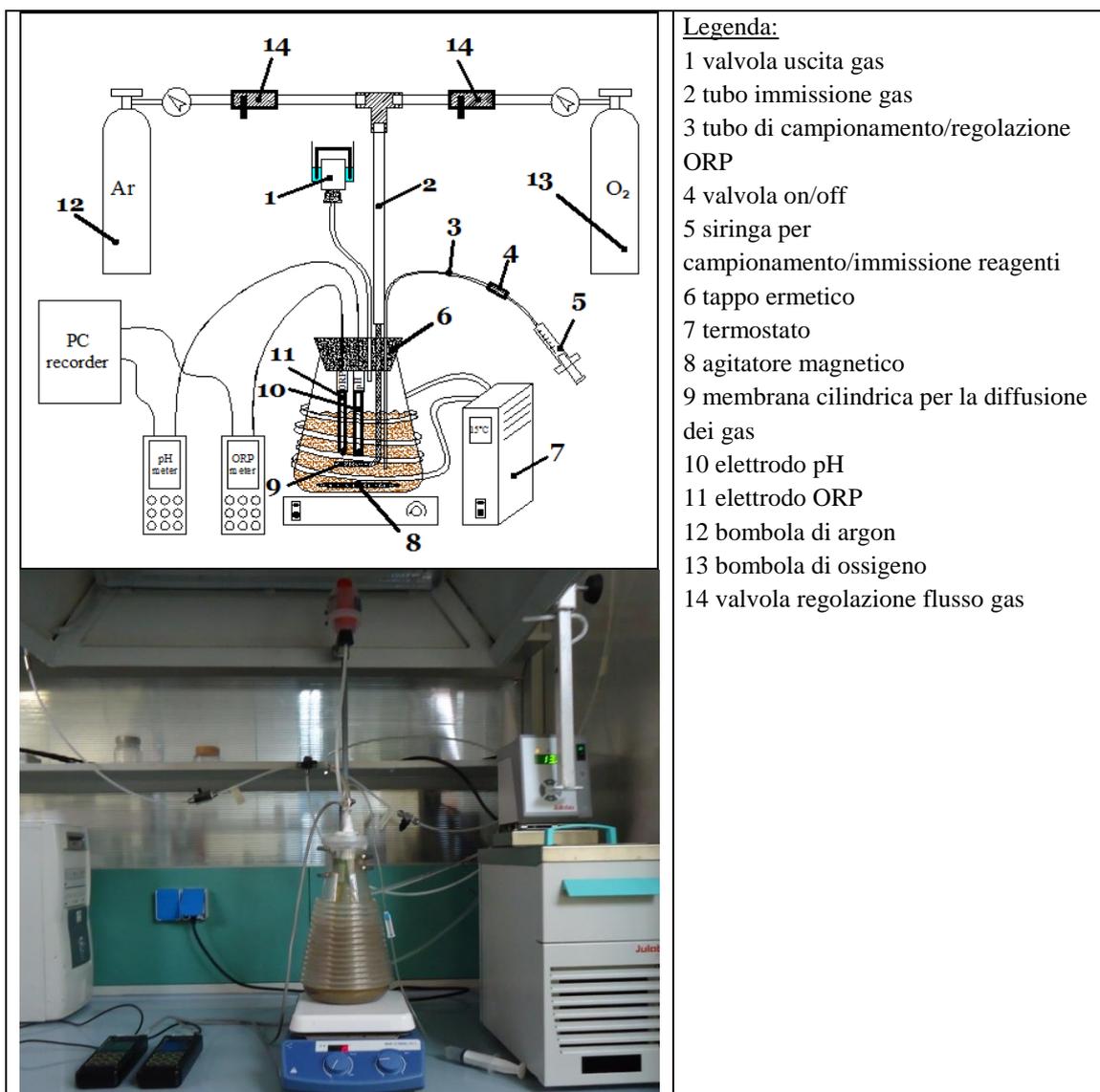


Figura 4.1: Apparato per l'effettuazione delle prove sperimentali di rilascio di arsenico: schema e foto.

4.2 CAMPIONAMENTO DELL'ACQUA DI FALDA

Al fine di realizzare una sperimentazione consistente con le condizioni in cui si manifesta la mobilizzazione dell'arsenico nello scenario naturale in esame, le prove di laboratorio sono state condotte utilizzando acqua prelevata dal corpo idrico da cui sono stati estratti i campioni di suolo, anziché acqua distillata, come avviene per la maggior parte delle prove di laboratorio condotte in letteratura (e.g. Burnol et al., 2007) o acqua di rubinetto, spesso utilizzata per la realizzazione di condizioni ossidanti (e.g., Nguyen et al., 2008). L'acqua utilizzata per gli esperimenti è stata prelevata dalla stazione di monitoraggio regionale delle acque sotterranee in Emilia-Romagna: BO28-00. Il pozzo è monitorato dal 1987, adibito ad uso industriale e appartiene al corpo idrico sotterraneo 0610-PACS. Ad esso è associata una serie storica di 20 anni di osservazioni ed i valori rilevati di concentrazione suggeriscono l'assenza di influenze antropiche locali. In particolare, la concentrazione di As rilevata è risultata quasi sempre inferiore al limite di

quantificazione della metodica analitica, indicando l'assenza (o comunque la presenza in tracce) di tale elemento nell'acqua utilizzata per le prove.

4.3 METODOLOGIA ADOTTATA DURANTE LE PROVE SPERIMENTALI DI LABORATORIO

Ciascuna prova sperimentale è stata eseguita prevedendo tre fasi successive:

- (1) fase riducente, ottenuta immettendo ascorbato di sodio quale agente riducente fino a raggiungere -150 mV;
- (2) fase ossidante, ottenuta somministrando alla miscela acqua/suolo O₂ gassoso e H₂O₂, quando necessario, fino a raggiungere +150 mV;
- (3) fase riducente, ottenuta immettendo lo stesso agente riducente usato per la fase (1) per ricondurre il sistema a -150 mV.

Le esatte quantità dei reagenti da utilizzare sono state individuate mediante prove preliminari, di seguito illustrate, condotte sul campione sabbioso (matrice A). Dopo aver posto il terreno in acqua, il recipiente è sigillato con un tappo ermetico in modo da riprodurre un microcosmo chiuso. Il sistema è posto in agitazione continua durante tutte le fasi di campionamento ed immissione dei reagenti al fine di omogeneizzare la miscela acqua/suolo.

Il potenziale redox (ORP), il pH e la temperatura sono stati registrati ogni 30 secondi con appositi sensori. Il primo campione, rappresentativo delle condizioni iniziali, è stato prelevato dopo 30 minuti di agitazione. Si è quindi somministrato argon a 0.9 bar in modo da rimuovere l'ossigeno libero disciolto in acqua e portare il sistema nella condizione limite di +50 mV che permette di escludere la presenza di ossigeno libero in acqua (ed è quindi indicativo di condizioni leggermente riducenti). Raggiunta tale condizione, si è prelevato un secondo campione aggiungendo successivamente ascorbato di sodio 1M in modo da ridurre l'ORP e raggiungere condizioni fortemente riducenti.

Ogni campione di acqua prelevato è stato filtrato attraverso un filtro per siringhe da 0.45 µm in modo da analizzare solo la frazione di metalli disciolti in acqua. Altri campioni sono stati prelevati durante le 4 ore successive all'immissione di ascorbato di sodio secondo intervalli temporali prestabiliti (i.e., 15, 30, 45, 60 e 90 minuti dopo l'immissione di ascorbato di sodio). La fase successiva (ossidante) è stata ottenuta mediante l'immissione di O₂ gassoso e una piccola quantità di H₂O₂ per passare da condizioni riducenti a condizioni ossidanti. Anche in questa fase sono stati raccolti campioni durante le successive 4 ore secondo intervalli temporali prestabiliti (i.e., 15, 30, 45, 60 e 90 minuti dopo la prima immissione di H₂O₂).

Nella terza fase (riducente), si è immesso ascorbato di sodio in modo da ritornare a condizioni riducenti. Il campionamento è stato quindi effettuato nel corso delle 4 ore successive all'immissione di ascorbato di sodio con la stessa progressione temporale della precedente fase riducente. Un ulteriore campione è stato prelevato circa 13 ore dopo quest'ultima fase, per analizzare le concentrazioni della miscela acqua/suolo dopo la permanenza di condizioni riducenti più durature. La Tabella 4.1 riporta la successione e la durata delle varie fasi della prova sperimentale preliminare.

Tabella 4.1: Durata indicativa delle varie fasi della prova preliminare.

	Durata (ore)
Fase 1 (riducente)	4
Fase 2 (ossidante)	4
Fase 3 (riducente)	17
Durata totale prova	25

4.4 TARATURA DELLE FASI SPERIMENTALI E RISULTATI PRELIMINARI SULLA MATRICE SOLIDA A

La prova è stata effettuata utilizzando 300 g di terreno e 1800 mL di acqua di falda (v. par. 4.2). La Figura 4.2 mostra la variazione nel tempo dell'ORP (asse principale) e del pH (asse secondario) durante la prova preliminare. Sono chiaramente individuabili le due fasi riducenti (ORP circa -150 mV) e la fase ossidante (ORP circa +150 mV). Nel corso della prova solo l'ORP è stato controllato, mentre il pH è stato lasciato libero di evolvere naturalmente. Si è registrata una variazione nel pH contenuta nell'intervallo 6.8 ÷ 7.7, tipico di condizioni neutre o leggermente basiche.

La Figura 4.3 mostra il confronto fra le variazioni temporali della concentrazione di As in soluzione ed il potenziale redox. Nel corso di questa prova si è riscontrato un modesto rilascio di As. La sperimentazione ha comunque confermato l'insorgere di un importante rilascio di As in relazione ad una rapida variazione nelle condizioni redox e che la mobilità di tale specie chimica in acqua aumenta quando si ha un brusco cambiamento da condizioni ossidanti a condizioni riducenti.

Passando da condizioni riducenti a condizioni ossidanti, l'entità del rilascio tende a diminuire in modo significativo durante il rapido cambiamento delle condizioni redox per poi mantenersi su un valore costante di circa 1.1 µg/L quando le condizioni ossidanti sono stazionarie. Il rilascio di As tende ad aumentare quando le condizioni riducenti ritornano stabili e persistenti per lungo tempo (parte destra del grafico in Figura 4.3).

Il rilascio di arsenico è legato principalmente alla dissoluzione di ossidi e idrossidi di Fe sui quali l'elemento As è adsorbito (Postma et al., 2007; Berg et al., 2007). La Figura 4.4 mostra le concentrazioni di Fe (asse secondario) durante le tre fasi dell'esperimento unitamente ai valori del redox (asse primario). Nella terza fase della prova, in cui si ha il passaggio da condizioni ossidanti a condizioni riducenti, si osserva un aumento della concentrazione di Fe. Tale aumento potrebbe essere consistente con la dissoluzione degli ossidi ed idrossidi di ferro. Questi, dopo essersi dissolti nella prima fase riducente e successivamente precipitati nella fase ossidante, nel momento in cui sono sottoposti a condizioni riducenti più stabili e persistenti, tendono a dissolversi nuovamente determinando un conseguente incremento della concentrazione di Fe in soluzione.

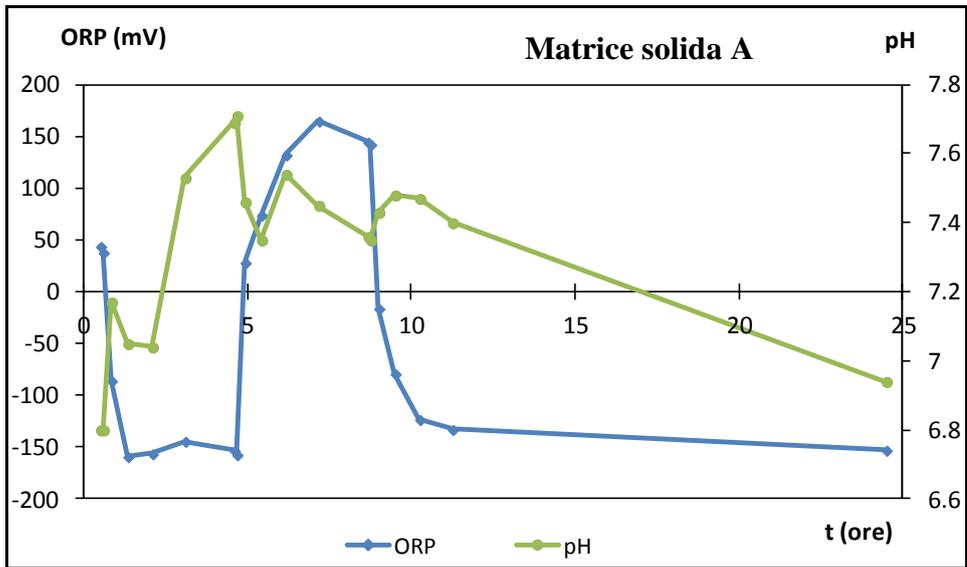


Figura 4.2: Variazione dell'ORP e del pH durante la prova preliminare sulla matrice solida A.

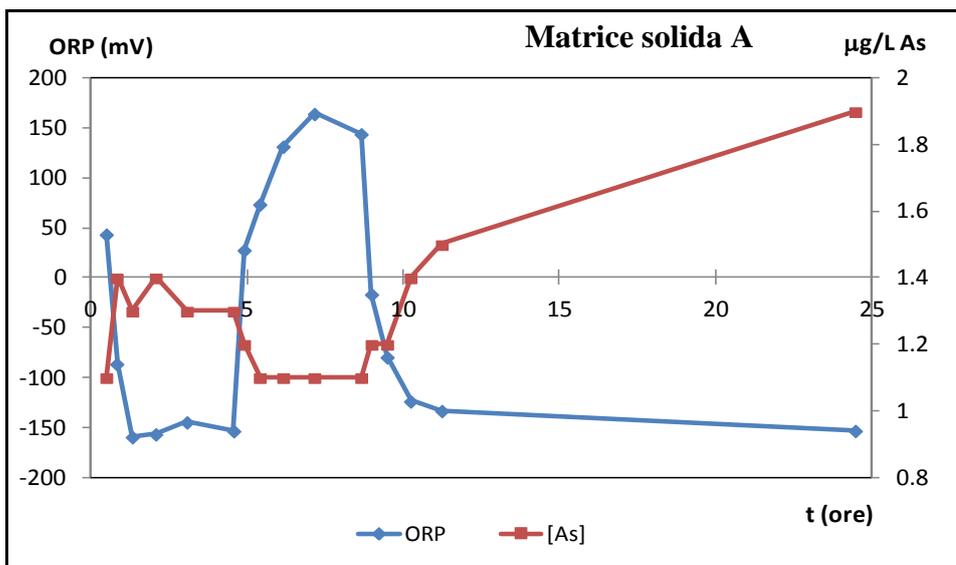


Figura 4.3: Concentrazioni di As e valori di ORP durante la prova preliminare sulla matrice solida A.

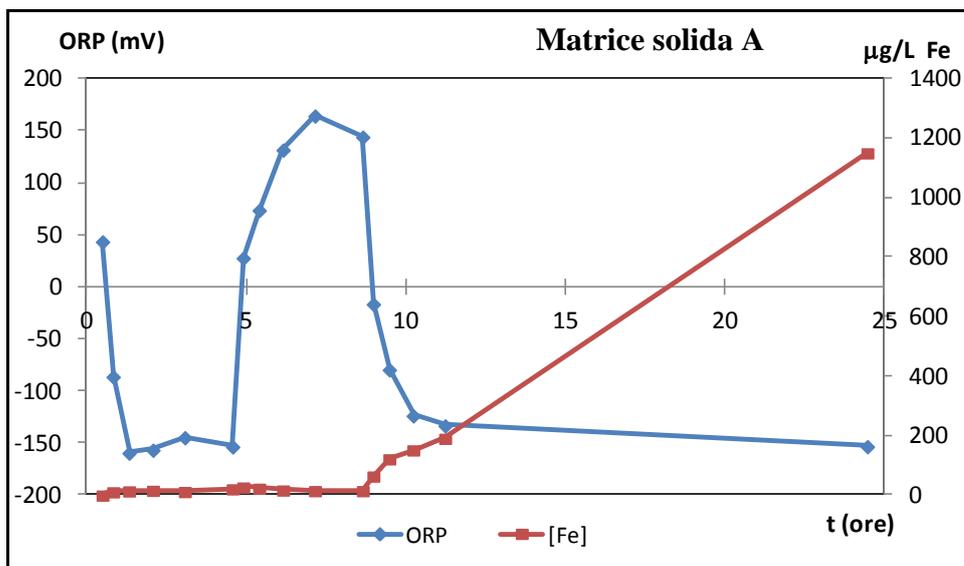


Figura 4.4: Concentrazioni di Fe e valori di ORP durante la prova preliminare sulla matrice solida A.

La prova preliminare ha mostrato che:

- il rilascio di As e Fe tende ad aumentare quando le condizioni riducenti sono stabili e persistenti per lungo tempo (regione associata a tempi elevati nelle Figure 4.3 e 4.4);
- che il rilascio tende ad aumentare al termine della prova, dopo che la matrice solida è stata in contatto con l'acqua per lungo tempo.

In base a quest'ultima considerazione si è ritenuto opportuno reidratare la matrice solida preliminarmente all'effettuazione delle prove, anche in considerazione del fatto che i campioni di sedimento utilizzati provengono da carotaggi eseguiti da diversi anni che hanno perso naturalmente l'acqua di idratazione. Per tale motivi le prove sperimentali sulle matrici solide A, B, C e D (vedi cap. successivo) sono state effettuate ponendo il terreno in acqua per circa due giorni prima delle prove. Inoltre, considerando che nella prova preliminare i rilasci di As e Fe sono risultati più alti al termine del test, a causa di condizioni riducenti più persistenti, la durata di ogni singola fase nelle sperimentazioni successive è stata estesa. Le prime due fasi sono state estese a un giorno ciascuna (due giorni in totale). La terza fase ha una durata di due giorni (per una durata complessiva del test di 4 giorni, i.e., circa 96 ore) con lo scopo di analizzare le concentrazioni rilasciate a seguito di condizioni più stabili e persistenti. La Tabella 4.2 riporta la durata delle varie fasi delle prove sperimentali cui sono state sottoposte le matrici solide C e D. In queste prove, inoltre, si è utilizzata una maggiore quantità di sedimento rispetto alla prova preliminare per ottenere concentrazioni di arsenico in acqua più elevate.

Tabella 4.2: Durata delle fasi delle prove sperimentali sulle matrici solide C e D.

	Durata (ore)
Fase 1 (riducente)	24
Fase 2 (ossidante)	24
Fase 3 (riducente)	48
Durata totale test	96

5. Prove sperimentali di rilascio di arsenico in diverse condizioni redox

5.1 PROVE SPERIMENTALI SULLE MATRICI SOLIDE B E C

Le Figure 5.1 e 5.2 riportano i valori dell'ORP (asse primario) e del pH (asse secondario) durante i quattro giorni (96 ore circa) di durata della sperimentazione per le matrici solide B e C, rispettivamente. L'ORP varia da -150 mV a +150/+250 mV durante le prove ed il pH misurato è tipico di un terreno leggermente alcalino in entrambi i casi.

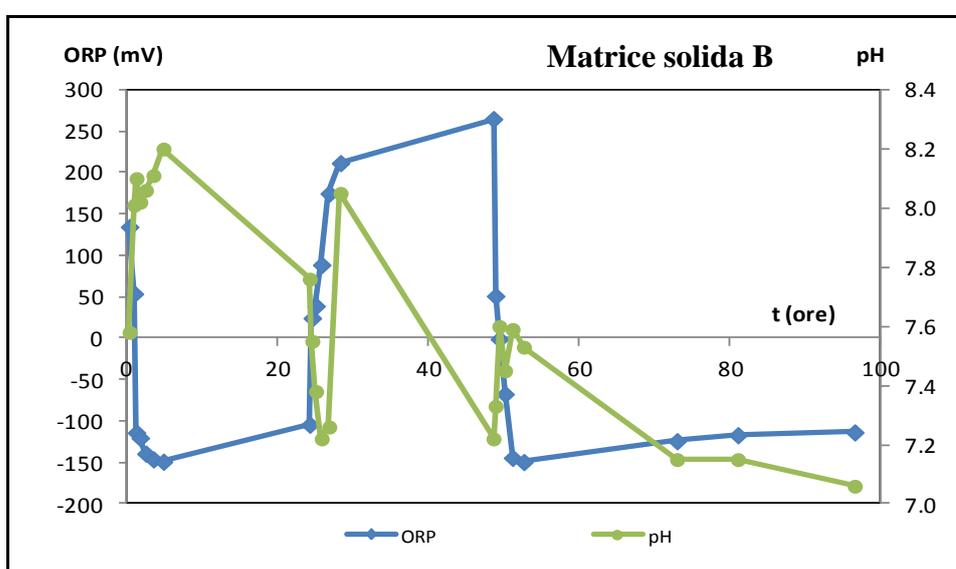


Figura 5.1: Variazione dell'ORP e del pH durante la prova effettuata sulla matrice solida B.

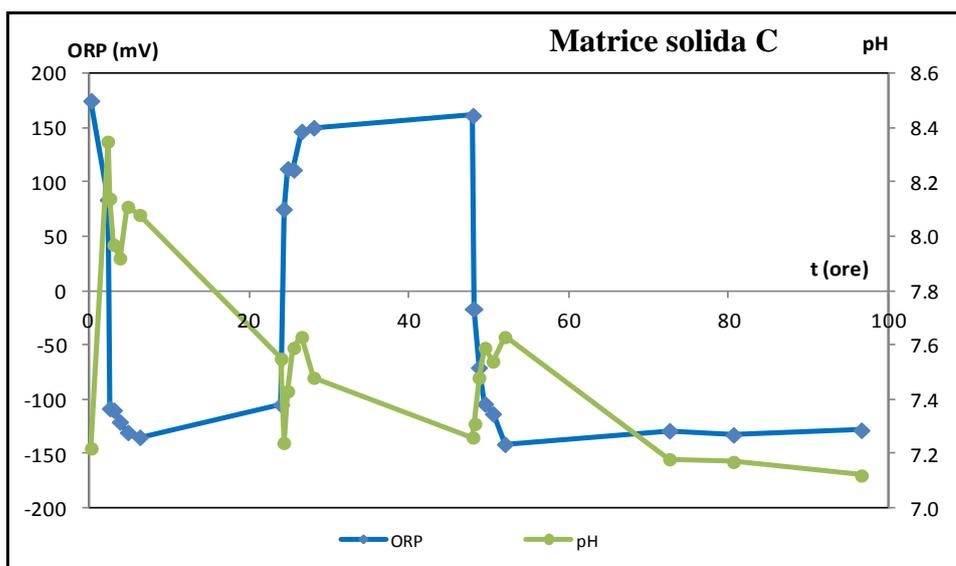


Figura 5.2: Variazione dell'ORP e del pH durante la prova effettuata sulla matrice solida C.

5.1.1 Interpretazione dei risultati

La Figura 5.3 riporta le variazioni delle concentrazioni di As e Fe in acqua nel corso delle tre fasi della prova sperimentale effettuata con 350 g di terreno della matrice solida B in 1800 mL di acqua di falda. Confrontando i risultati ottenuti da questa prova, con quelli ottenuti dalla prova preliminare sulla matrice solida A, si osserva che l'utilizzo di una maggiore quantità di suolo (350 g invece che 300 g) e di prolungate condizioni ossidanti/riducenti, ha determinato un incremento delle concentrazioni rilasciate in acqua.

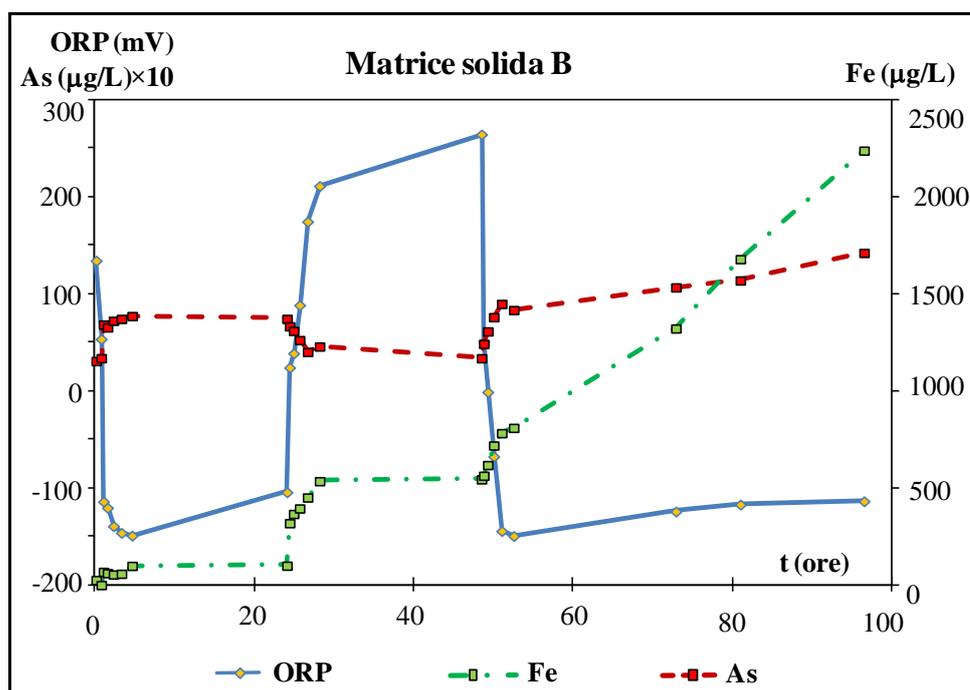


Figura 5.3: concentrazioni di As e Fe in confronto con i valori di ORP durante la prova sulla matrice solida B.

Gli andamenti delle concentrazioni di arsenico nel corso della prova evidenziano:

- una significativa variazione nelle dinamiche di mobilizzazione del metalloide in analisi in corrispondenza delle brusche variazioni indotte nelle condizioni redox;
- più elevate concentrazioni al termine della prova ovvero dopo la persistenza di prolungate condizioni riducenti (circa 48 ore).

Il confronto tra gli andamenti del ferro e dell'arsenico in soluzione rivela una buona correlazione (ad eccezione dei valori misurati a circa 25 ore dall'inizio della prova) tra i due elementi consistentemente con i risultati ottenuti da Nickson et al. (2000) e da Anawar et al. (2003) e già osservata nella prova preliminare condotta sulla matrice solida A. Questo evidenzia il ruolo chiave del ferro sulla mobilità dell'arsenico sia in condizioni riducenti che ossidanti. In ambienti ossidanti l'arsenico tende ad adsorbirsi sugli ossidi-idrossidi di Fe(III) cambiando la sua speciazione verso la sua forma meno mobile in acqua (As (V)). Si osserva, coerentemente, una riduzione delle concentrazioni in acqua. Un'analoga diminuzione è da attendersi nelle concentrazioni di Fe disciolto in acqua poiché, in condizioni ossidanti, il Fe precipita come Fe(III) formando complessi

che possono adsorbire l'As presente in soluzione ed immobilizzare il Fe, riducendone, conseguentemente, la concentrazione in acqua. Contrariamente a questo meccanismo, nel corso della prova si è osservato un incremento della concentrazione di Fe nella fase di passaggio da condizioni riducenti a condizioni ossidanti (a circa 25 ore dall'inizio della prova). Tale andamento sembra consistente con il possibile rilascio del ferro da parte delle frazioni ossidabili (sostanza organica e solfuri, si rimanda, a tal proposito, al paragrafo 6.2.1) considerando che durante la prova sono stati raggiunti valori di redox più alti rispetto alle prove effettuate sulle matrici solide A e C. Tale rilascio maschera la contestuale precipitazione di ferro sotto forma di ossidi/idrossidi portando ad un incremento delle concentrazioni di Fe nonostante la presenza di condizioni ossidanti.

La prova sperimentale sulla matrice solida C è stata effettuata utilizzando 260 g di terreno e 1550 mL di acqua di falda. Il minor quantitativo di terreno impiegato per questa prova rispetto alle altre è legato alla limitata quantità di limo presente nel tratto di carota campionato. Per evitare un'eccessiva diluizione dell'arsenico rilasciato in acqua si è utilizzato un minor quantitativo di acqua rispetto la prova precedente.

La Figura 5.4 riporta le concentrazioni di As e Fe riscontrate nei campioni di acqua raccolti durante le tre fasi della prova effettuata sulla matrice solida C (limo) con i corrispondenti valori del redox.

Anche in questa prova, come per le precedenti, le maggiori variazioni nella concentrazione di As si riscontrano a seguito del rapido cambiamento delle condizioni redox e quando il sistema permane in condizioni riducenti per tempi prolungati. Si ritiene importante osservare inoltre, che, nonostante il minor quantitativo di terreno impiegato per tale prova, la concentrazione di Fe rilevata al termine della prova è quasi il doppio rispetto alla concentrazione di Fe rilasciato al termine della prova effettuata sulla matrice solida B. Tale differenza risulta consistente con il maggior quantitativo di Fe presente nella matrice C rispetto alla matrice B (Tabella 3.3) ed evidenzia il diverso comportamento di questa matrice solida in relazione ai fenomeni di adsorbimento/desorbimento di As essenzialmente riconducibile alla più elevata superficie specifica del limo.

Il meccanismo d'innescò del rilascio/adsorbimento di arsenico, anche in questa prova, è dato dal brusco e rapido cambiamento delle condizioni redox che ha determinato il rilascio in acqua di consistenti concentrazioni di arsenico in relazione a persistenti condizioni riducenti.

La durata di ciascuna fase è stata, pertanto, ulteriormente estesa nelle prove sperimentali condotte sulle matrici solide A e D (profondità di campionamento 48-48.4 m).

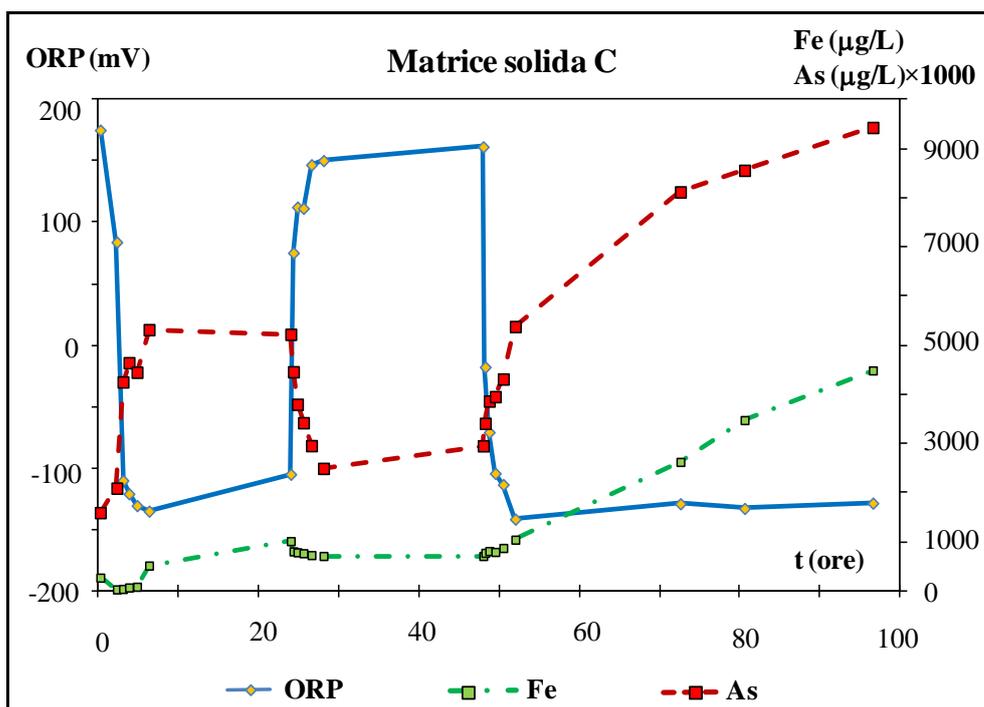


Figura 5.4: concentrazioni di As e Fe in confronto con i valori di ORP durante la prova sulla matrice solida C.

5.2 PROVE SPERIMENTALI SULLE MATRICI SOLIDE A E D

La Tabella 4.3 riporta la durata delle diverse fasi sperimentali condotte sulle matrici solide A e D. La durata delle prime due fasi è pari a due giorni (48 ore) per ciascuna fase (96 ore in totale). La terza fase ha una durata di tre giorni (72 ore). La durata complessiva della sperimentazione è pari a 7 giorni (circa 168 ore).

Tabella 4.3: Durata delle fasi delle prove sperimentali sulle matrici solide A e D.

	Durata (ore)
Fase 1 (riducente)	48
Fase 2 (ossidante)	48
Fase 3 (riducente)	72
Durata totale prova	168

Le Figure 5.5 e 5.6 mostrano la variazione dell'ORP e del pH durante i sette giorni delle prove sperimentali eseguite sulle matrici solide A e D, rispettivamente.

La matrice solida D è costituita, a differenza dalle altre matrici analizzate, da sostanza organica di origine vegetale. L'intervallo di variazione dell'ORP, per quest'ultima matrice solida (D), risulta compreso fra -80 mV e +150 mV. Tali valori sono da attribuirsi al fatto che il pH acido della soluzione (pH tra 5.2 e 3.9) rende più difficile il raggiungimento di condizioni fortemente riducenti.

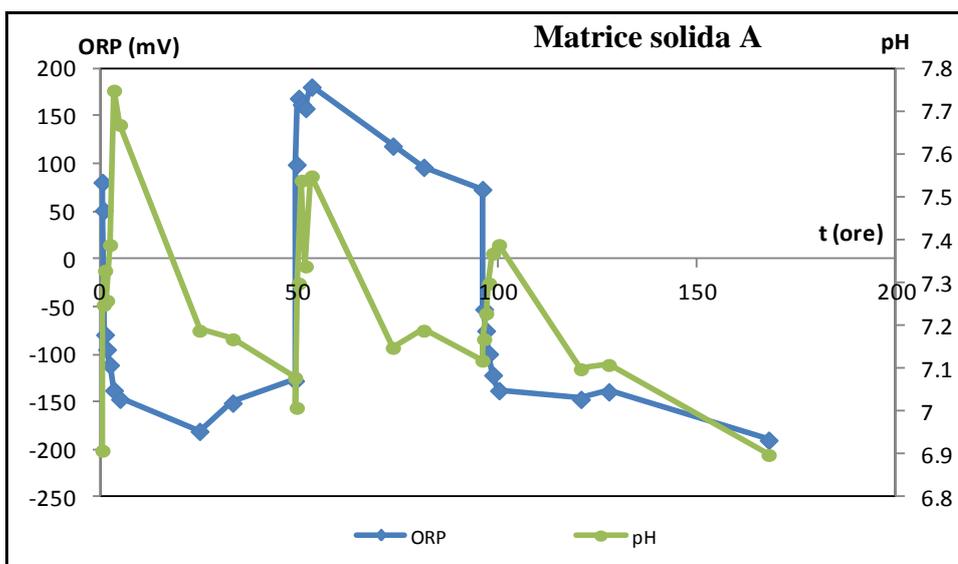


Figura 5.5: Variazione dell'ORP e del pH durante la prova effettuata sulla matrice solida A.

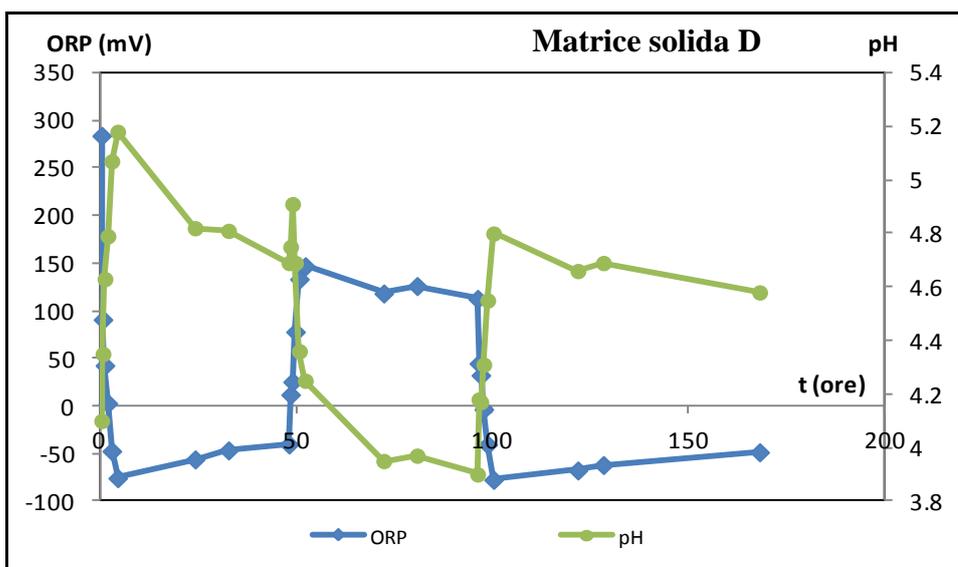


Figura 5.6: Variazione dell'ORP e del pH durante la prova effettuata sulla matrice solida D.

5.2.1 Interpretazione dei risultati

La prova sperimentale sulla matrice solida A è stata effettuata utilizzando 350 g di matrice solida e 1800 mL di acqua di falda. La Figura 5.7 riporta le concentrazioni di As e Fe presenti nei campioni prelevati nel corso della prova effettuata sulla sabbia grossolana relativa a profondità pari a 48-48.4 m (matrice solida A).

Il confronto dei risultati ottenuti per questa matrice solida con i precedenti (rilasci di As dalle matrici solide B e C nelle Figure 5.3 e 5.4), evidenzia una minore concentrazione di arsenico rilasciata in acqua nonostante la presenza di condizioni riducenti/ossidanti più prolungate, mentre l'entità dei gradienti locali di rilascio è consistente con quanto

osservato nei campioni precedentemente analizzati. Il minor rilascio globale riscontrato appare consistente con il minor contenuto di arsenico rilevato nella matrice solida A rispetto alle altre matrici solide (vedi Tabella 3.3).

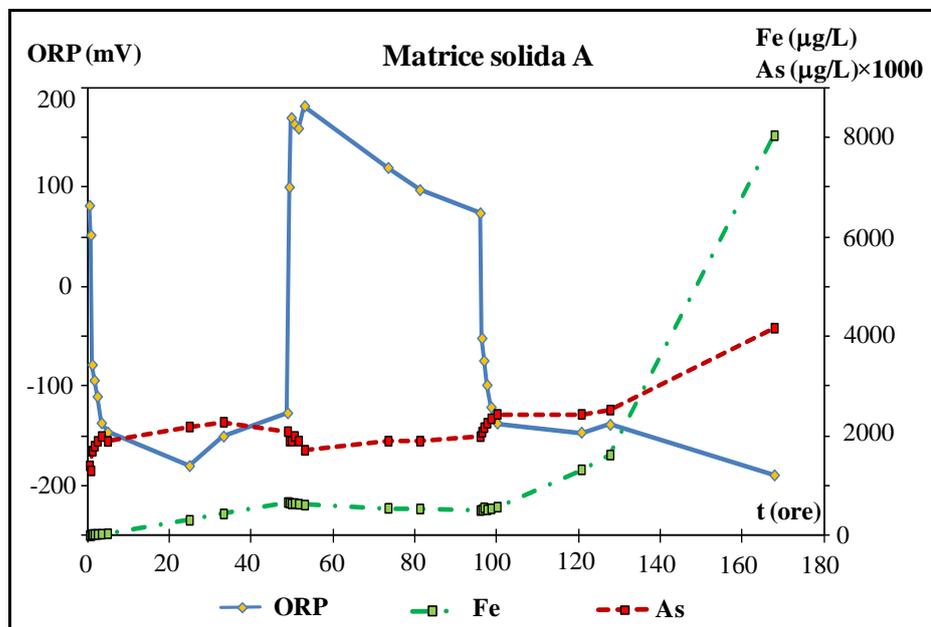


Figura 5.7: Concentrazioni di As e Fe corrispondenti valori di ORP misurati durante la prova sulla matrice solida A.

L'analisi della variazione delle concentrazioni di As e Fe durante la prova sperimentale rivela una buona correlazione tra le due specie chimiche, consistentemente con i risultati di Nickson et al. (2000) e Anawar et al. (2003). Tale consistenza supporta il ruolo chiave che le fasi minerali di Fe hanno sulla mobilità di As sia in condizioni riducenti che ossidanti. Si è inoltre osservato che, nonostante la presenza di altri minerali costituiti da altri elementi geogenici, le fasi di Fe sembrano mostrare una più alta affinità nell'adsorbimento dell'arsenico disciolto svolgendo un ruolo di primo piano nell'influenza delle dinamiche di mobilità dell'arsenico.

Si osserva inoltre quanto segue:

- la concentrazione di arsenico aumenta con una velocità approssimativamente lineare durante il brusco cambiamento redox iniziale da condizioni ossidanti a riducenti;
- la concentrazione di arsenico continua ad aumentare, anche se con un tasso più basso, in entrambe le fasi riducenti in cui l'ORP è libero di evolvere;
- la concentrazione di arsenico aumenta notevolmente in presenza di condizioni fortemente riducenti (si noti l'ultimo punto campionato nella Figura 5.7), evidenziando un possibile comportamento non lineare delle concentrazioni di arsenico dopo il brusco cambiamento delle condizioni redox.

L'andamento dell'arsenico e del pH osservato è consistente con le osservazioni di Stumm e Morgan (1996) che hanno mostrato come l'adsorbimento di arseniato su superfici di ossidi di Fe aumenti quando la carica netta della superficie passa da positiva

a negativa. Questo accade quando il pH raggiunge (o supera) il punto di zero-carica, pari a circa 7.7 per la goethite (ossido cristallino a base di Fe) (Stumm e Morgan, 1996). La diminuzione osservata nelle concentrazioni di arsenico è coerente anche con gli studi di Fuller et al. (1993) che hanno evidenziato un iniziale rapido adsorbimento (che si verifica in meno di 5 minuti) seguito da un continuo adsorbimento della durata di almeno 8 giorni a causa della diffusione di As attraverso i siti di adsorbimento delle superfici di $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

In conseguenza dell'elevata capacità di adsorbimento di arsenico da parte degli ossidi di Fe, favorita dalle indotte condizioni ossidanti, ci si attende una diminuzione delle concentrazioni di arsenico in acqua durante la successiva fase ossidante con evoluzione libera dell'ORP. Contrariamente a tale meccanismo il lieve aumento della concentrazione di As disciolto durante questa fase sperimentale (Figura 5.7) è consistente con la leggera riduzione dell'ORP verificatasi durante la fase di ossidazione a causa di possibili processi riducenti che possono essersi verificati nel sistema, anche in presenza di condizioni complessivamente ossidanti.

Un riconosciuto meccanismo del rilascio di arsenico è la dissoluzione riduttiva della matrice solida degli ossi-idrossidi di Fe(III) (Nickson et al, 2000; Anawar et al, 2003). La Figura 5.7 mostra che un contenuto rilascio di Fe, che rappresenta la frazione rapidamente scambiabile, è avvenuto durante il primo giorno in cui il sistema è stato portato e successivamente mantenuto in condizioni riducenti. Una variazione temporale apparentemente lineare della concentrazione di Fe è stata osservata durante le condizioni riducenti dopo questo primo rilascio. Non si sono osservati, invece, rilasci significativi di Fe durante la fase di ossidazione, in coerenza con i meccanismi precedentemente discussi. Un significativo aumento della concentrazione di Fe è stato osservato in corrispondenza del passaggio alla terza fase sperimentale, quando il sistema è stato nuovamente riportato in condizioni riducenti.

La prova sperimentale sulla matrice solida D è stata effettuata utilizzando l'intero quantitativo di sostanza vegetale presente, al momento del campionamento, nel tratto di carota selezionato (100 g) immersa in 880 mL di acqua di falda, al fine di evitare eccessive diluizioni. La Figura 5.8 presenta le variazioni delle concentrazioni di As e Fe rilevate nei campioni prelevati nel corso della prova effettuata sulla matrice organica di origine vegetale. I rilasci di As e Fe ottenuti da tale prova (si noti che nella Figura 5.8 le concentrazioni di Fe sono espresse in mg/L e non in $\mu\text{g}/\text{L}$, come per le altre prove) sono notevolmente superiori (un ordine di grandezza maggiore) rispetto a quelli ottenuti dalle prove precedenti. Questo è consistente con le proprietà della sostanza organica, in grado di interagire con i metalli e i siti superficiali fungendo da substrato in grado di trasportare elettroni tra specie redox inerti o tra microrganismi e altre specie ioniche (Scott et al., 1998).

Gli andamenti osservati in questa prova sono simili a quelli osservati nell'esperimento condotto sulla matrice solida A. I valori misurati sono coerenti con:

- il maggiore contenuto di As caratterizzante la matrice solida D (vedi Tabella 3.3);
- il ruolo catalizzatore svolto dalla sostanza organica sia in condizioni ossidanti che riducenti (Senesi e Steelink, 1989; Perlinger et al, 1996).

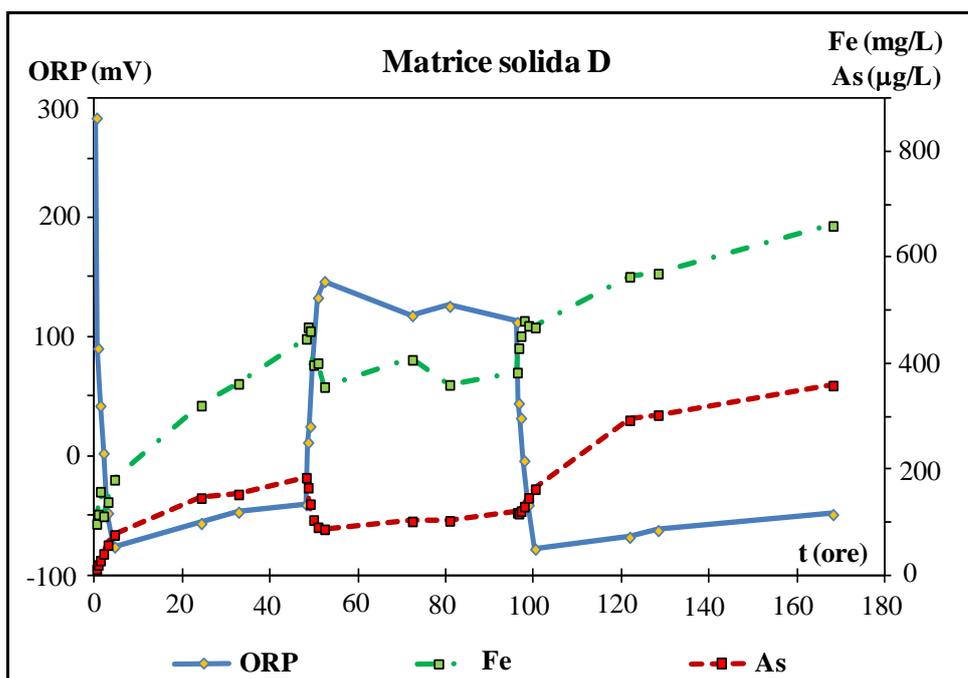


Figura 5.8: Concentrazioni di As e Fe e corrispondenti valori di ORP durante la prova sulla matrice solida D.

Le concentrazioni relativamente elevate osservate alla fine di ogni fase riducente sono consistenti con la decomposizione della sostanza organica, indotta dalla diminuzione della concentrazione di O_2 disciolto. Ciò ha portato a un aumento della CO_2 disciolta, incrementando la denitrificazione. In condizioni riducenti Fe e As sono presenti nelle loro forme solubili, Fe(II) e As(III). L'aumento della concentrazione di As disciolto è consistente con la sostituzione dell'As presente sui siti di adsorbimento da parte di anioni competitivi (ad esempio, HCO_3^-).

Le elevate concentrazioni di As disciolto durante la prova hanno messo in evidenza la significativa capacità di rilascio da parte della matrice solida organica naturale. A seguito del brusco cambiamento nelle condizioni redox verso condizioni ossidanti le concentrazioni di As sono diminuite molto rapidamente per poi mostrare una lieve tendenza all'aumento sempre durante la fase ossidante. Questa osservazione è consistente con l'adsorbimento di As sugli ossi-idrossidi di ferro e la possibile formazione di complessi acquosi favoriti dalla capacità di legame della sostanza organica.

Il rapido rilascio di Fe osservato durante il primo giorno, durante il quale sono state indotte e mantenute condizioni anaerobiche, rappresenta la frazione del metallo, legato alla sostanza vegetale, rapidamente scambiabile. Dopo 24 ore dalle indotte condizioni riducenti, per effetto della degradazione anaerobica della sostanza organica, si ha la dissoluzione dei minerali ferrosi presenti in tracce e la rottura dei legami che collegano i complessi di Fe alla materia vegetale. Coerentemente con questi due meccanismi, un notevole aumento di concentrazione di Fe (da circa 200 mg/L a circa 450 mg/L) è stato osservato al termine del primo stadio riducente. Successivamente, si è osservata una rapida diminuzione della concentrazione di Fe durante la transizione verso condizioni ossidanti (Figura 5.8, dopo circa 50 ore dall'inizio dell'esperimento), coerentemente con

l'ossidazione del Fe e lo sviluppo di processi di legame sulla sostanza organica. A questo andamento segue una variazione nei valori di concentrazione di Fe intorno a circa 380 mg/L durante la fase 2. Questo comportamento è consistente con il possibile insorgere di processi di precipitazione degli idrossidi di ferro trasferiti in soluzione mediante ossidazione aerobica della sostanza organica.

La concentrazione di ferro in soluzione aumenta significativamente durante la transizione alla terza fase (riducente) e continua ad aumentare con un andamento approssimativamente lineare quando le condizioni riducenti sono stabili e persistono per lungo tempo. Questo comportamento è consistente con diversi processi:

- ridissoluzione degli ossidi di Fe;
- rilascio dei complessi acquosi legati alla sostanza organica durante la precedente fase ossidante;
- rilascio di complessi acquosi a seguito della degradazione anaerobica della sostanza organica.

Una buona correlazione tra le concentrazioni di As e Fe è stata osservata anche in questa prova condotta sulla matrice solida D. Questo supporta l'idea che la mobilità di As dipende fortemente dalle dinamiche del Fe anche in presenza di sostanza organica, in accordo con Redman et al. (2002). Questo comportamento potrebbe essere legato alla grande disponibilità di siti di adsorbimento dell'As in presenza di condizioni ossidanti che potrebbero mobilizzare il metalloide in ambienti riducenti.

In base alle dinamiche appena descritte si ha che le concentrazioni di As disciolto, osservate alla scala di campo, potrebbero essere correlate ai processi avvenuti in falda secondo diversi meccanismi, quali la dissoluzione o il desorbimento. In particolare, l'As disciolto potrebbe essere stato fissato sulla sostanza vegetale in un primo momento ed essere stato successivamente mobilizzato a seguito di un cambiamento locale nelle condizioni redox delle acque sotterranee indotto da cause naturali o attività antropiche. Va osservato, inoltre, che le concentrazioni misurate in soluzione durante la terza fase sperimentale sono state più elevate di quelle associate alla prima fase riducente nonostante la presenza di condizioni riducenti simili. Gli esperimenti condotti hanno evidenziato che questo meccanismo potrebbe dipendere dalla durata e dall'entità della transizione tra le diverse fasi redox.

6. Caratterizzazione ulteriore del campione di terreno analizzato e modellazione dei processi geochimici che coinvolgono l'arsenico

Le prove sperimentali di rilascio descritte hanno permesso di comprendere i meccanismi generali che regolano il rilascio di arsenico da diverse matrici solide quando le condizioni redox cambiano nel tempo in base ad intervalli consistenti con i valori reali osservati alla scala di campo. Allo stesso tempo tali prove non hanno consentito di:

- valutare quali frazioni minerali o organiche contribuiscono maggiormente alla mobilizzazione di As;
- comprendere il ruolo che le principali fasi solide presenti nelle acque sotterranee, in aggiunta alle fasi ferrose, possono svolgere sulle variazioni redox e di pH che potrebbero innescare il rilascio di As.

Queste informazioni possono essere ottenute caratterizzando ulteriormente, mediante analisi di laboratorio di varia tipologia (e.g., analisi mineralogiche tramite diffrazione e speciazione selettiva sequenziale) il campione di terreno in esame e procedendo alla modellazione matematica degli andamenti osservati sperimentalmente. In tal modo è possibile pervenire ad un modello concettuale in grado di descrivere i processi fisico-chimici che potrebbero verificarsi negli ambienti naturali indagati.

Si è scelto di condurre attività di caratterizzazione più approfondita e di modellazione matematica dei risultati sperimentali sul campione di matrice solida A, in quanto rappresentativo dello spessore di sedimenti in cui ha sede l'acquifero che nel monitoraggio ambientale ha evidenziato nel tempo concentrazioni elevate di arsenico.

Sulla matrice A sono state pertanto eseguite le seguenti ulteriori analisi:

- analisi mineralogiche tramite diffrazione;
- determinazione del contenuto di carbonio organico;
- estrazioni selettive sequenziali (ESS).

6.1 ANALISI MINERALOGICHE E CONTENUTO DI CARBONIO ORGANICO

Le analisi mineralogiche sul campione di matrice solida A sono state effettuate tramite una classica analisi diffrattometrica (XRD) con la strumentazione Philips (Cu-anode). In Figura 6.1 è riportato il diffrattogramma con il quale sono state individuate e quantificate le principali fasi mineralogiche presenti nella matrice indagata. Quest'ultima risulta costituita da quarzo (46%), calcite (18%), gesso (11%), plagioclasio (10%), feldspato (6%), mica (4%), e clorite (5%).

Il picco osservato a $2\text{-}\theta = 21^\circ$ potrebbe essere consistente con la presenza in tracce di goethite che risulta nota per le capacità di adsorbimento dell'As (Smedley e Kinniburgh, 2002).

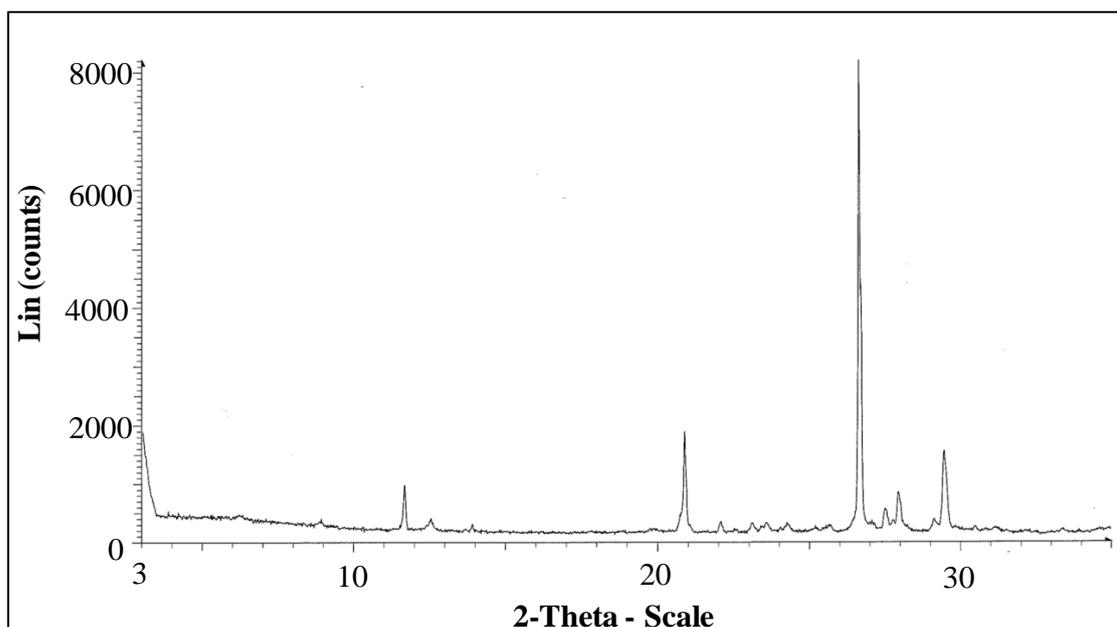


Figura 6.1: Risultati delle analisi XRD effettuate sulla matrice solida A (sabbia).

L'analisi del contenuto di carbonio organico è stata effettuata tramite gascromatografia al fine di quantificare il contenuto di sostanza organica presente nel campione. L'analisi ha evidenziato un valore di carbonio organico pari allo 0.3%, che indica l'esistenza di una ridotta quantità di sostanza organica all'interno del campione sabbioso analizzato come frazione passante ai 2 mm.

6.2 MATERIALI E METODI UTILIZZATI DURANTE LE ANALISI DI ESTRAZIONE SELETTIVA SEQUENZIALE E MODELLAZIONE MATEMATICA

Per una più dettagliata comprensione delle dinamiche geochimiche dell'arsenico negli ambienti naturali investigati è stato effettuato uno studio di modellazione sulla base dei precedenti risultati sperimentali e di ulteriori analisi di estrazione selettiva sequenziale al fine di ottenere una buona caratterizzazione dei processi che coinvolgono la matrice solida A quando è soggetta a variazioni delle condizioni redox. Le procedure utilizzate ed i risultati ottenuti vengono descritti nei paragrafi seguenti.

6.2.1 Protocollo di estrazioni selettive sequenziali (ESS)

Tra i diversi protocolli esistenti in letteratura per le ESS in questo lavoro si è utilizzata la metodologia proposta da Torres and Auleda, 2012. La metodologia utilizzata consente di valutare il partizionamento di arsenico in diverse fasi solide. La procedura di estrazione sequenziale impiegata permette di distinguere sette frazioni:

- FI: solubile in acqua;
- FII: scambiabile (carbonati);

- FIII: a bassa cristallinità (idrossidi di Fe e Mn);
- FIV: cristallina (ossidi di Fe e Mn);
- FV: sostanza organica;
- FVI: solfuri;
- FVII: residuale.

I risultati delle estrazioni selettive sequenziali consentono di ottenere le seguenti informazioni:

- distribuzione di arsenico ed altri elementi nelle diverse fasi solide presenti nella matrice solida selezionata;
- valutare quale frazione contribuisce più significativamente alla concentrazione osservata alla scala di campo.

I risultati dell'ESS sono di potenziale utilizzo nell'ambito di strategie di tutela e gestione delle acque sotterranee, perché consentono di individuare quale frazione solida è in grado di adsorbire l'arsenico o altri elementi e in quali condizioni ambientali questa stessa frazione solida può rilasciare gli elementi, compreso l'arsenico, alle acque sotterranee.

6.2.2 Software di modellazione matematica utilizzato

I risultati sperimentali ottenuti dal test in batch eseguito sulla matrice solida A sono stati modellati matematicamente utilizzando il software PHREEQC (versione 2.18.3-5570) (Parkhurst e Appelo, 1999). Sono state simulate le reazioni geochimiche che possono essersi verificate all'interno del microcosmo sperimentale nelle varie fasi della prova al fine di valutare il ruolo delle diverse matrici solide sui cambiamenti redox e di pH in grado di innescare il rilascio di As.

La piattaforma di calcolo geochimico PHREEQC si basa sull'equilibrio chimico di soluzioni acquose interagenti con minerali e gas. Essa permette di modellare le reazioni geochimiche con equazioni cinetiche che possono essere specificatamente definite dall'utente per casi particolari. Il programma è utile per calcolare la distribuzione di specie acquose quando una o più fasi vengono poste in contatto con acqua. In questo lavoro, la modellazione è stata condotta utilizzando il database Minteq.v4 (Allison et al., 1991) modificato quando necessario.

6.3 RISULTATI

6.3.1 Partizionamento di As, Fe e Mn nella matrice solida A per la simulazione matematica con PHREEQC

L'applicazione delle analisi di estrazione selettiva sequenziale nella matrice solida A ha permesso di individuare il partizionamento di As, Fe, Mn e Ca (Figura 6.2) nelle diverse frazioni solide di cui il campione di sedimento è composto. L'associazione tra l'As e le frazioni di Fe e Mn, sia a bassa cristallinità (FIII) sia cristalline (FIV), è chiaramente evidenziata dal frazionamento riportato in figura 6.2 che mostra come più dell'80% dell'As presente in tutta la matrice solida sia legato a queste due frazioni. Gli idrossidi a

bassa cristallinit  risultano caratterizzati da un contenuto di arsenico maggiore rispetto agli ossidi cristallini. Pertanto, pi  elevate concentrazioni di arsenico sono da attendersi in soluzione quando queste due frazioni sono soggette a dissoluzione. Nella matrice solida analizzata l'arsenico non   associato ai carbonati e/o alla sostanza organica, cos  come risulta trascurabile la frazione di arsenico contenuta nei solfuri.

Il ferro risulta presente negli idrossidi a bassa cristallinit , negli ossidi cristallini e nelle frazioni di solfuro, dove la frazione cristallina evidenzia un contenuto maggiore rispetto alle altre. Circa l'80% del manganese totale presente nella matrice solida si trova sotto forma di carbonati, mentre una minore quantit  risulta associata alle frazioni a bassa cristallinit  e agli ossidi cristallini. Analogamente al manganese, il calcio   presente soprattutto come carbonato. La consistente presenza di carbonati di manganese e di calcio nella matrice solida A ha suggerito la necessit  di considerare, nel modello geochimico, la presenza di questo tipo di minerali che svolgono un importante ruolo di tamponamento del pH consistente con le limitate e non significative variazioni del pH osservate nel corso delle prove sperimentali.

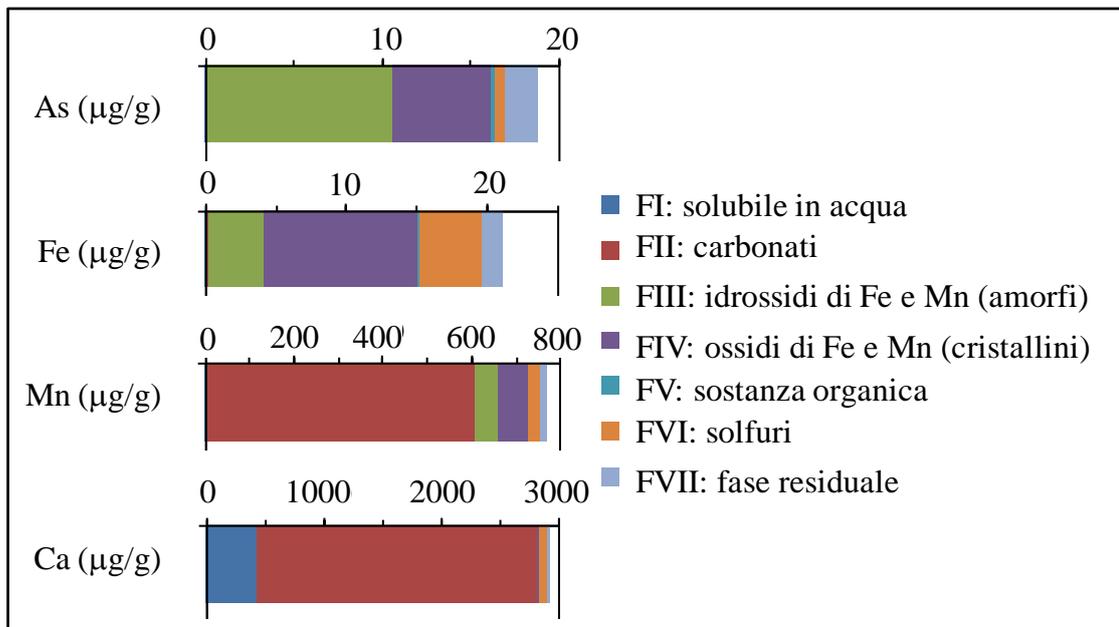


Figura 6.2: Partizionamento di As, Fe, Mn e Ca nella matrice solida A ottenuto dalle estrazioni selettive sequenziali

6.3.2 Impostazioni per la modellazione PHREEQC

All'interno del modello matematico sono state implementate quattro fasi minerali, una fase acquosa e la presenza di sostanza organica in modo da riprodurre le principali tendenze osservate durante le varie fasi delle prove sperimentali. Coerentemente con l'osservazione che l'arsenico   principalmente presente nella frazione FIII (vedi Figura 6.2), si   considerata nel modello la presenza della ferrihydrite ($Fe(OH)_3$), fase minerale a bassa cristallinit , arricchita in arsenico in modo da riprodurre le concentrazioni di Fe e As rilevate durante la prova.

La sostanza organica, simulata come CH₂O, la rodocrosite (MnCO₃), la calcite (CaCO₃) ed il perossido di idrogeno (H₂O₂) (quest'ultimo solo per la fase ossidante) sono stati inclusi nel modello per riprodurre i cambiamenti di pH e ORP (potenziale di ossido riduzione) durante le tre fasi delle prove sperimentali. Inoltre, le concentrazioni di manganese sono state simulate considerando la dissoluzione/precipitazione di pirolusite (MnO₂) coerentemente con i risultati delle estrazioni sequenziali (vedi Figura 6.2) che evidenziano la presenza di una frazione di manganese associata agli ossidi.

I processi redox e di dissoluzione/precipitazione che coinvolgono le fasi solide considerate sono stati simulati con un approccio cinetico in relazione al fatto che, spesso, minerali, sostanze organiche e reagenti non raggiungono una condizione di equilibrio nella durata di un esperimento (Parkhurst e Appelo, 1999). La Tabella 6.1 riporta le reazioni stechiometriche di dissoluzione/precipitazione delle fasi solide impiegate per la modellazione.

Tabella 6.1: Reazioni stechiometriche delle fasi solide impiegate per la modellazione

Reazioni stechiometriche	Fase solida
R1 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{HAsO}_4) + 3\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{HAsO}_4^{2-}$	ferrihydrite arricchita in As
R2 $\text{MnCO}_3 = \text{Mn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	Rhodochrosite
R3 $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	Pirolusite
R4 $\text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	Calcite
R5 $\text{CH}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	sostanza organica
R6 $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	perossido di idrogeno

Considerando le modalità con cui è stata condotta la prova sperimentale di rilascio, all'interno di ogni fase sperimentale si possono distinguere due sotto-fasi corrispondenti alle diverse condizioni di agitazione:

- continua agitazione nelle prime 5 ore dopo l'immissione del reagente (ascorbato di sodio e perossido di idrogeno);
- agitazione discontinua durante le fasi di prelievo dei tre campioni raccolti nel corso della giornata successiva.

Ciò ha prodotto diverse cinetiche di reazione all'interno di una stessa fase sperimentale in coerenza con quanto osservato negli andamenti dell'arsenico e del ferro durante l'esperimento.

L'ultimo campione della prova sperimentale, prelevato dopo 40 ore nel corso delle quali il sistema non è stato sottoposto ad agitazione, è caratterizzato dai valori più elevati di As, Fe e Mn coerentemente con il verificarsi di condizioni riducenti più persistenti che hanno portato alla dissoluzione degli idrossidi. Questo dimostra l'esistenza di tre diverse cinetiche all'interno della terza fase della prova sperimentale.

I valori osservati durante la prova sperimentale sono stati modellati matematicamente mediante calibrazione delle velocità di reazione relative alle fasi solide implementate nel modello.

La composizione chimica iniziale della soluzione, i valori di ORP e pH sono stati definiti in base al primo campione sperimentale raccolto dopo circa due giorni di contatto acqua/matrice solida e prima di iniettare gas e/o reattivi. La quantità iniziale di ciascuna fase solida è stata dedotta dai risultati delle estrazioni selettive sequenziali.

6.3.3 Risultati della modellazione

La Figura 6.3 riporta il confronto tra valori sperimentali (linee continue) e simulati (linee tratteggiate) di ORP e pH, As, Fe e Mn nelle tre fasi della prova. Le costanti di velocità stimate per i minerali e le fasi liquide impiegate nel modello sono elencate nella Tabella 6.2, mentre la Figura 6.4 riporta le variazioni simulate dei minerali e l'indice di saturazione rispettivamente di rodocrosite, ferrihydrite, calcite e pirolusite. La variazione di sostanza organica nel corso della simulazione matematica è riportata in Figura 6.5.

Nonostante il modello sia in grado di riprodurre i principali cambiamenti osservati durante la prova, i valori simulati di ORP (Fig. 6.3a) sono sempre inferiori a quelli sperimentali in entrambe le fasi riducenti. Ciò è dovuto al presupposto che, nel modello, l'ORP è stato stimato considerando solo l'effetto della decomposizione della sostanza organica e di dissoluzione dei minerali, mentre, durante l'esperimento, la pressione di O₂ nel microcosmo è stata modificata mediante l'iniezione di argon e di ossigeno per garantire il raggiungimento del valore ORP prefissato (circa -150 mV) durante le due fasi riducenti. La corretta calibrazione della velocità di reazione del perossido di idrogeno ha permesso una migliore simulazione dell'ORP nella fase ossidante.

Come risultato delle iniziali condizioni riducenti si ha la dissoluzione di rodocrosite e calcite nelle prime 5 ore della prova. Tale dissoluzione è coerente con l'incremento del pH e delle concentrazioni di Mn (Figura 6.3a e 6.3d) osservate nel corso della fase sperimentale. Dopo questo intervallo di tempo, la dissoluzione di calcite e pirolusite porta ad una sovrasaturazione della rodocrosite che, conseguentemente, precipita (Figura 6.4a) portando alla diminuzione del pH e delle concentrazioni di Mn cui corrisponde un aumento dell'ORP negli ultimi tre punti della prima fase riducente. In questa stessa fase riducente si ha un rapido rilascio di As (Figura 6.3b) cui corrisponde un modesto aumento della concentrazione di Fe (Figura 6.3c) nelle prime 5 ore della prova. Successivamente, le concentrazioni di Fe in acqua aumentano in modo significativo (dopo circa 25 ore dall'inizio dell'esperimento) mentre le concentrazioni di As aumentano lentamente. Questi risultati suggeriscono che inizialmente è stato mobilizzato l'arsenico adsorbito sulla superficie degli idrossidi di Fe e solo successivamente l'As presente nella struttura del minerale.

Quando il sistema viene riportato in condizioni ossidanti la soluzione diventa sovra satura in ferrihydrite che precipita adsorbendo l'arsenico disciolto in soluzione. Questo porta ad una diminuzione nella concentrazione di As e Fe in soluzione nelle prime 5 ore della fase ossidante (Figure 6.3b e 6.3c). La tendenza alla diminuzione osservata nelle concentrazioni sperimentali di Mn (Figura 6.3d) in questo stesso intervallo di tempo è stata modellata assumendo la precipitazione di rodocrosite consistentemente con:

- il suo indice di saturazione prossimo a zero all'inizio delle condizioni ossidanti (Figura 6.4a);
- la continua dissoluzione della pirolusite durante tutta la fase ossidante che immettendo Mn disciolto in soluzione innesca la precipitazione della rodocrosite.

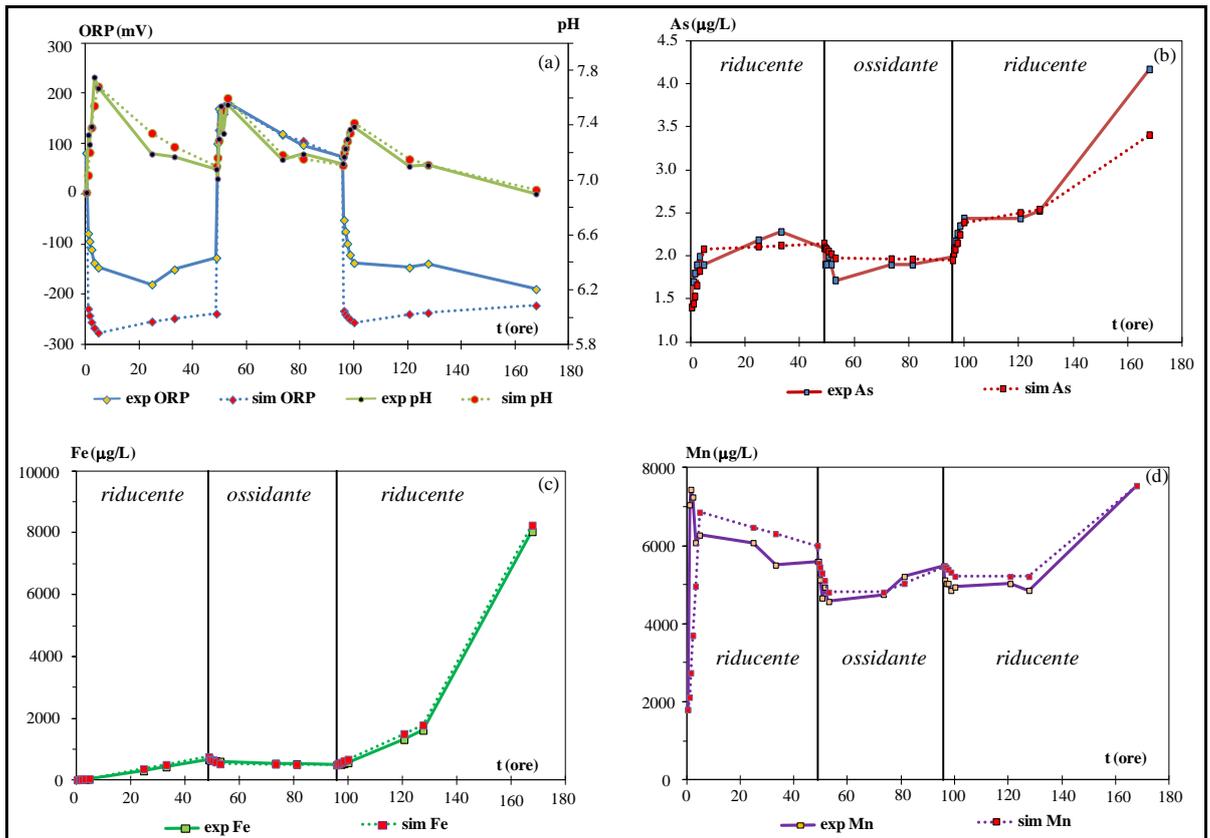


Figura 6.3: Confronto tra i valori sperimentali e simulati di (a) ORP e pH, e delle concentrazioni di (b) As, (c) Fe e (d) Mn nelle tre fasi del test.

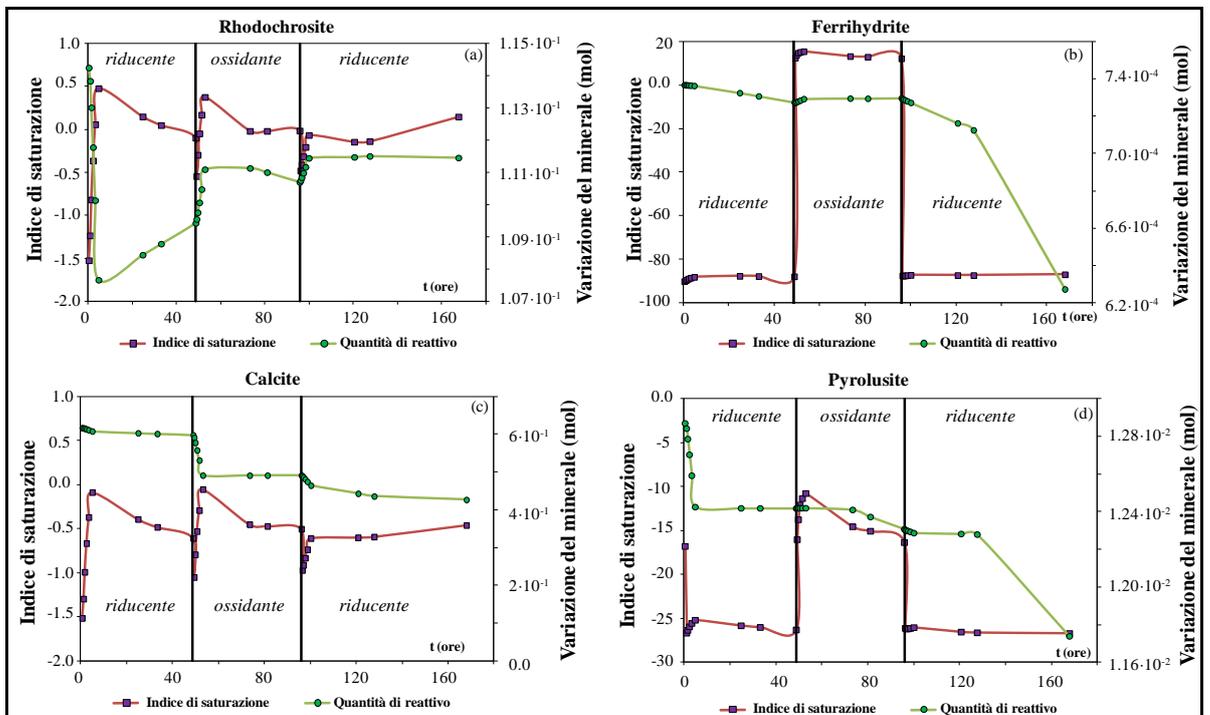


Figura 6.4: Variazioni simulate dei minerali e indici di saturazione di (a) rodocrosite, (b) ferrihydrite, (c) e calcite (d) pirolusite.

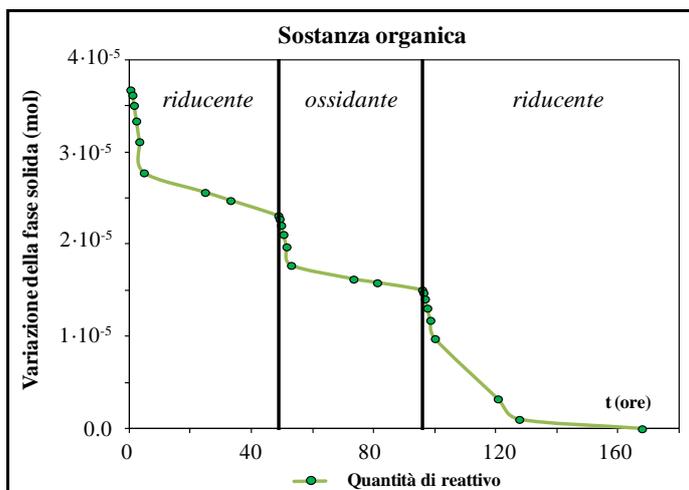


Figura 6.5: Variazioni simulate della sostanza organica nelle tre fasi della prova sperimentale

Questo causa una diminuzione delle concentrazioni di Mn all'inizio della fase ossidante (a circa 50 ore). Dopo questa diminuzione, le concentrazioni di Mn in soluzione incrementano nuovamente (si vedano gli ultimi tre punti della fase ossidante in figura 6.3d) coerentemente con la significativa dissoluzione della pirolusite (Figura 6.4d) che, dopo le prime 5 ore della fase ossidante, è molto sottosaturata.

La rapida diminuzione di arsenico osservata durante il brusco cambiamento verso le condizioni ossidanti è consistente con l'adsorbimento sulle frazioni di ferro che in condizioni ossidanti diventano sovrasature e precipitano. Questa rapida diminuzione di arsenico è seguita da un andamento costante per il resto della fase ossidante (Figura 6.3b) coerentemente con:

- l'andamento stazionario della concentrazione di Fe in soluzione (Figura 6.3c);
- l'indice di saturazione sufficientemente costante della ferrihydrite (Figura 6.4b) che è sempre sovrasatura in questa fase della prova.

A seguito della precipitazione di ferrihydrite e dell'ossidazione della sostanza organica (Figura 6.5) ci si aspetta una riduzione nel pH, mentre i valori sperimentali registrano un aumento nelle prime 5 ore della fase ossidante (Figura 6.3a). Questa tendenza è coerente con:

- la significativa dissoluzione della calcite (Figura 6.4c) all'inizio delle condizioni ossidanti;
- la lenta dissoluzione della pirolusite (Figura 6.4d) in questa fase.

Dopo questo intervallo di tempo il pH diminuisce e rimane stabile intorno a 7.2 (vedi gli ultimi tre punti delle condizioni ossidanti in Figura 6.3a) coerentemente con l'indice di saturazione costante di tutte le fasi minerali (Figura 6.4) presenti nel modello in questo specifico intervallo di tempo e il ruolo tampone svolto dalla dissoluzione della pirolusite che evita una significativa diminuzione del pH a causa dell'ossidazione della sostanza organica.

Nella terza fase della prova sperimentale, le indotte condizioni riducenti portano alla rimobilizzazione di Mn, Fe e As, precedentemente precipitati ed adsorbiti sugli idrossidi durante la fase ossidante. In presenza di queste nuove condizioni riducenti si ha la dissoluzione di ferrihydrite e pirolusite che porta ad incrementare le concentrazioni di

As, Fe e Mn nell'intervallo temporale compreso fra circa 95 ore dall'inizio della prova e il termine della sperimentazione. Le concentrazioni di manganese inizialmente presentano una diminuzione seguita da un incremento significativo alla fine dell'esperimento. Questa variazione di tendenza nelle concentrazioni di manganese è coerente con il diverso comportamento della rodocrosite (Figura 6.4a) e della pirolusite (Figura 6.4d) all'inizio delle indotte condizioni riducenti e nella fase conclusiva della prova sperimentale. Quando il sistema è stato portato in condizioni anaerobiche, infatti, la pirolusite si dissolve e fornisce manganese alla soluzione, innescando la precipitazione della rodocrosite. Nella fase finale della prova sperimentale, invece, la persistenza di forti condizioni riducenti favorisce la dissoluzione della pirolusite che reagisce con una velocità di dissoluzione superiore rispetto a quella delle fasi precedenti. Queste dinamiche di manganese sono inoltre coerenti con la dissoluzione della calcite e degli idrossidi che aumentano il pH fino a condizioni leggermente alcaline (circa 7.5 di pH) causando la precipitazione della rodocrosite.

Quando le condizioni riducenti persistono per lungo tempo (circa 40 ore durante la terza fase della prova sperimentale) la costante di reazione calibrata per l'ossidazione della sostanza organica (Tabella 6.2, stadio 3.3) è più elevata rispetto alle velocità di dissoluzione calibrate per le altre fasi minerali e pertanto il pH diminuisce (vedi ultimi tre punti della fase riducente in Figura 6.3a). Anche se il pH diminuisce, al termine della prova sperimentale, si osserva un aumento parallelo delle concentrazioni sperimentali di Mn e Fe rilasciati in soluzione. Questo è coerente con la dissoluzione degli ossidi di Fe e Mn che si verifica solo alla fine del test quando le condizioni riducenti persistono.

La Tabella 6.2 riporta le costanti di velocità stimate per le fasi solide e liquide implementate nel modello simulato in PHREEQC per ogni sotto-fase individuata all'interno di ciascuna fase della prova sperimentale. Le diverse velocità di reazione della ferrihydrite tra le varie fasi, sono coerenti con l'osservazione che il Fe e l'As rilasciati nell'ultima fase sono il risultato della dissoluzione della ferrihydrite precipitata nella precedente fase ossidante. Le costanti di velocità calibrate per la ferrihydrite mostrano quanto segue:

- il rilascio di Fe, a causa della dissoluzione di ferrihydrite, è più veloce nella terza fase che nel primo periodo riducente;
- le dinamiche del Fe (vedi Figura 6.3c) (la precipitazione nella sottofase 2.1 ed il rilascio nella sottofase 3.1) durante i rapidi cambiamenti delle condizioni redox seguono la stessa ed opposta velocità di reazione.

La sostanza organica ha un'elevata velocità di reazione durante il rapido cambiamento delle condizioni redox, da ossidante a riducente (rispettivamente nelle sottofasi 1.1 e 3.1), e una costante di velocità di quattro ordini di grandezza superiore rispetto a quella delle altre fasi al termine della prova sperimentale, quando le condizioni riducenti persistono per lungo tempo (circa 40 ore). Si è osservato che i carbonati (rodocrosite e calcite) hanno un'importante ruolo complementare nel tamponamento del pH per evitare la sua eccessiva riduzione a seguito della decomposizione della sostanza organica, come evidenziato dalle costanti di velocità riportate in tabella 6.2. Il perossido di idrogeno ha una velocità di reazione con lo stesso ordine di grandezza della decomposizione della sostanza organica durante la fase 2 della prova sperimentale, evidenziando l'importanza di introdurre questa fase acquosa per simulare il comportamento del microcosmo sperimentale durante la fase ossidante.

Tabella 6.2: Costanti di velocità stimate in ogni sotto-fase della prova sperimentale per le fasi solide e acquose modellate

sotto-fase	FASE 1 - riducente		FASE 2 - ossidante		FASE 3 - riducente		
	1.1	1.2	2.1	2.2	3.1	3.2	3.3
$k_{\text{Ferrihydrite}} \text{ (mol kgw}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$	$4.0 \cdot 10^{-11}$	$8.0 \cdot 10^{-11}$	$-2.0 \cdot 10^{-10}$	$-5.0 \cdot 10^{-12}$	$2.0 \cdot 10^{-10}$	$2.0 \cdot 10^{-10}$	$8.0 \cdot 10^{-10}$
$k_{\text{Rhodochrosite}} \text{ (mol kgw}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$	$4.0 \cdot 10^{-9}$	$-1.0 \cdot 10^{-10}$	$-1.0 \cdot 10^{-9}$	$5.0 \cdot 10^{-11}$	$-4.5 \cdot 10^{-10}$	$-1.0 \cdot 10^{-11}$	$3.0 \cdot 10^{-12}$
$k_{\text{CH}_2\text{O}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$1.7 \cdot 10^{-8}$	$8.0 \cdot 10^{-10}$	$1.0 \cdot 10^{-8}$	$4.0 \cdot 10^{-10}$	$1.0 \cdot 10^{-8}$	$2.4 \cdot 10^{-9}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$
$k_{\text{H}_2\text{O}_2} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	---	---	$2.0 \cdot 10^{-8}$	$7.1 \cdot 10^{-10}$	---	---	---
$k_{\text{Calcite}} \text{ (mol kgw}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$	$1.0 \cdot 10^{-9}$	$1.0 \cdot 10^{-10}$	$1.2 \cdot 10^{-8}$	$1.0 \cdot 10^{-12}$	$3.0 \cdot 10^{-9}$	$4.7 \cdot 10^{-10}$	$1.0 \cdot 10^{-10}$
$k_{\text{Pyrolusite}} \text{ (mol kgw}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$	$2.4 \cdot 10^{-9}$	$1.0 \cdot 10^{-12}$	$1.0 \cdot 10^{-12}$	$9.5 \cdot 10^{-11}$	$9.0 \cdot 10^{-11}$	$9.0 \cdot 10^{-12}$	$2.9 \cdot 10^{-10}$

Nota: le k negative indicano la precipitazione del minerale

6.3.4 Implicazioni della modellazione matematica

Il modello calibrato ha evidenziato che due forme di arsenico sono state rilasciate nel secondo stadio riducente (Figura 6.3b):

- arsenico adsorbito sulla superficie esterna degli idrossidi;
- arsenico incluso nella struttura delle fasi a bassa cristallinità.

Questo quadro concettuale è consistente con l'osservazione che le concentrazioni di As aumentano velocemente quando il sistema viene portato in condizioni riducenti suggerendo che il metalloide adsorbito sulla superficie esterna dei minerali viene completamente rilasciato. Successivamente, al termine della prova sperimentale, in presenza di prolungate condizioni riducenti, la struttura cristallina dei minerali di Fe e Mn è soggetta a dissoluzione comportando il rilascio in soluzione di grandi concentrazioni di questi due elementi e conseguentemente di As contenuto nella struttura cristallina di questi minerali.

La concentrazione di As simulata alla fine della prova sperimentale (Figura 6.3b) è inferiore al valore sperimentale, mentre gli altri valori simulati sono vicini alle concentrazioni sperimentali o comunque nell'ambito dell'errore di misurazione. Questa differenza nella concentrazione finale di As potrebbe essere dovuta al possibile contributo di altri ossidi, ad esempio di fasi di Mn contenenti As ma non considerate in questo modello, che potrebbero portare in soluzione un contributo significativo nell'As complessivamente rilevato. Tale osservazione è supportata dal partizionamento del Mn nella matrice solida A (sezione 6.2.1) e dall'osservazione che, mentre in tutte le altre fasi della prova sperimentale le tendenze di Fe e Mn sono opposte, al termine della prova sperimentale entrambi i metalli seguono un andamento analogo con un aumento significativo in soluzione che evidenzia come questo incremento potrebbe essere dovuto allo stesso tipo di minerale, cioè ossidi ed idrossidi. Questa osservazione suggerisce che il ruolo degli ossidi di Mn nel rilascio di As potrebbe essere significativo quando si analizzano lunghi tempi di interazione tra acqua e matrice solida in presenza di ambienti fortemente riducenti.

6.4 CONCLUSIONI

L'approfondimento sperimentale e modellistico di caratterizzazione geochimica ha permesso di costruire un modello geochimico semplificato in grado di riprodurre le principali tendenze sperimentali di As, Fe, Mn e redox/pH osservate nel corso della prova sperimentale di rilascio. Questo ha portato ad una migliore comprensione e caratterizzazione dei processi che hanno avuto luogo nel microcosmo sperimentale considerato. Le costanti di velocità calibrate nell'ambito di questo studio sono potenzialmente utilizzabili per future ricerche aventi ad oggetto la modellazione degli acquiferi con lo scopo di migliorare la comprensione delle dinamiche naturali nelle acque sotterranee a scala di campo reale. Le principali conclusioni emerse dalla sperimentazione condotta riguardano essenzialmente i seguenti aspetti:

- l'arsenico risulta significativamente associato alle frazioni di Fe e Mn sia a bassa cristallinità sia cristalline che rappresentano, complessivamente, circa l'80% dell'arsenico totale contenuto nella matrice solida A. Ne segue che elevate concentrazioni di As in acqua devono attendersi quando le fasi a bassa cristallinità sono soggette a dissoluzione;
- le dinamiche dell'arsenico appaiono governate in misura maggiore dai minerali a base di Fe, anche se il ruolo degli ossidi di Mn potrebbe essere significativo in presenza di lunghi tempi di interazione tra acqua e matrice solida in ambienti fortemente riducenti;
- l'arsenico viene rilasciato inizialmente dalla superficie esterna degli ossididossidi di Fe, con elevate velocità quando le condizioni redox cambiano rapidamente, e presenta elevate concentrazioni in acqua quando la presenza di persistenti condizioni riducenti innescano la dissoluzione della struttura cristallina dei minerali che contengono questo metalloide;
- le dinamiche del ferro durante i rapidi cambiamenti delle condizioni redox seguono la stessa opposta velocità di reazione;
- la presenza di sostanza organica influenza fortemente le condizioni redox e di pH che influenzano la speciazione e la mobilità dell'arsenico.

7. Individuazione dei valori di fondo naturale nei corpi idrici profondi di pianura

7.1 APPLICAZIONE DI METODOLOGIE STATISTICHE GLOBALI

L'individuazione dei valori di fondo naturale (NBL) di alcune sostanze presenti nei corpi idrici sotterranei di pianura dell'Emilia-Romagna è stata effettuata adottando le metodologie statistiche globali indicate nell'ambito del progetto europeo BRIDGE (2007) (Arpa Emilia-Romagna e Regione Emilia-Romagna, 2011) e che di seguito vengono richiamate per completezza:

- **Separazione delle componenti (SC).** Il metodo si fonda sull'ipotesi che la concentrazione di una specie chimica in acqua sia esprimibile come somma di componenti di origine naturale ed antropica, laddove quest'ultima sia presente. Si assume che la componente naturale sia interpretabile mediante una distribuzione Log-Normale, mentre la componente antropogenica sia associata ad una distribuzione Normale. Il valore di NBL viene assunto pari al 90° percentile (NBL90) della distribuzione Log-Normale calibrata.
- **Pre-selezione (PS).** Questa è una procedura semplificata che prevede la selezione di campioni per i quali sia identificabile una trascurabile influenza antropica. Ai fini dell'applicazione illustrata nel seguito, si sono esclusi i campioni con concentrazioni di nitrati >10 mg/L. A seguito di tali operazioni di selezione, per ciascun punto di monitoraggio si calcola la mediana delle serie temporali formate dai campioni non influenzati antropicamente. Il 90° percentile della distribuzione delle mediane così ottenute identifica l'NBL90.

Il valore soglia (TV) viene stimato confrontando l'NBL, calcolato con le metodiche sopra descritte, con lo standard di riferimento (REF) definito dalla normativa. Vengono individuati i seguenti casi:

- se $NBL < REF$, allora $TV = (REF+NBL)/2$ oppure, come indicato dal D. Lgs. 30/09, $TV = REF$
- se $NBL > REF$, allora $TV = NBL$.

La metodologia applicata ha previsto le seguenti attività:

- ricognizione dei dati pregressi di monitoraggio delle acque sotterranee, dal 1987 al 2008, dei soli pozzi univocamente attribuiti ai corpi idrici sotterranei profondi di pianura individuati ai sensi del D. Lgs. 30/09;
- individuazione dei parametri chimici elencati nella Tabella 3 dell'Allegato 3 del D. Lgs. 30/09 di potenziale origine naturale, escludendo tutti quelli di sicura origine antropica (nitrati, fitofarmaci, composti organici, ecc.);
- calcolo della percentuale di superamenti del valore soglia di ciascun parametro chimico, individuato al punto precedente, rispetto al totale dei campionamenti effettuati per ciascun corpo idrico sotterraneo;
- individuazione dei parametri chimici potenzialmente critici per il "buono" stato chimico del corpo idrico sotterraneo. Un parametro è stato ritenuto

potenzialmente critico quando la percentuale di superamenti del valore soglia, calcolato al punto precedente, è superiore al 5%;

- applicazione delle metodologie statistiche globali per l'individuazione del valore di fondo naturale dei parametri chimici e per i corpi idrici individuati al punto precedente;

Per l'applicazione delle metodologie statistiche globali, richiamata all'ultimo punto, si è proceduto con separazione delle componenti o con pre-selezione sulla base del numero di stazioni di monitoraggio disponibili per ciascun corpo idrico. Corpi idrici molto estesi arealmente possiedono un numero significativo di stazioni di monitoraggio che hanno permesso di applicare il metodo della separazione delle componenti, mentre sui corpi idrici sotterranei meno estesi è stato applicato il metodo della pre-selezione essenzialmente a causa del ridotto numero di stazioni di monitoraggio presenti. Dove è stato applicato il metodo di pre-selezione nei corpi idrici sotterranei confinati, non si è tenuto conto del criterio di esclusione per lo ione ammonio e per i cloruri, come indicato dal progetto europeo BRIDGE, ma solo dei nitrati quando sono risultati maggiori di 10 mg/L. Ione ammonio e cloruri, infatti, all'interno di tali corpi idrici, sono da ritenersi di origine naturale.

Vengono di seguito presentati alcuni risultati dell'individuazione dei valori di fondo naturale e relativi valori soglia per i corpi idrici sotterranei di pianura dell'Emilia-Romagna arealmente molto estesi. In Tabella 7.1 si riporta la codifica e il nome dei corpi idrici, mentre gli stessi sono cartografati in Figura 7.1. Si precisa che il corpo idrico 2700-PACI è il più profondo e si colloca stratigraficamente al di sotto degli altri corpi idrici. Tutti i corpi idrici in esame, inoltre, sono, dal punto di vista idrogeologico, confinati.

In Tabella 7.2 e 7.3 sono riportati i risultati delle attività condotte per l'individuazione dei valori di fondo naturale e dei valori soglia, rispettivamente per lo ione ammonio e per l'arsenico, per i corpi idrici indicati in Tabella 7.1.. Vengono confrontati, dove possibile, i risultati forniti delle due metodologie (SC e PS)..

Tabella 7.1: Elenco dei corpi idrici sotterranei di pianura molto estesi arealmente

Codice sintetico corpo idrico	Nome corpo idrico
0610-PACS	Pianura Alluvionale Appenninica - confinato superiore
0620-TPAPCS	Transizione Pianura Appenninica-Padana - confinato superiore
0630-PPCS	Pianura Alluvionale Padana - confinato superiore
0640-PCC	Pianura Alluvionale Costiera - confinato
2700-PACI	Pianura Alluvionale - confinato inferiore

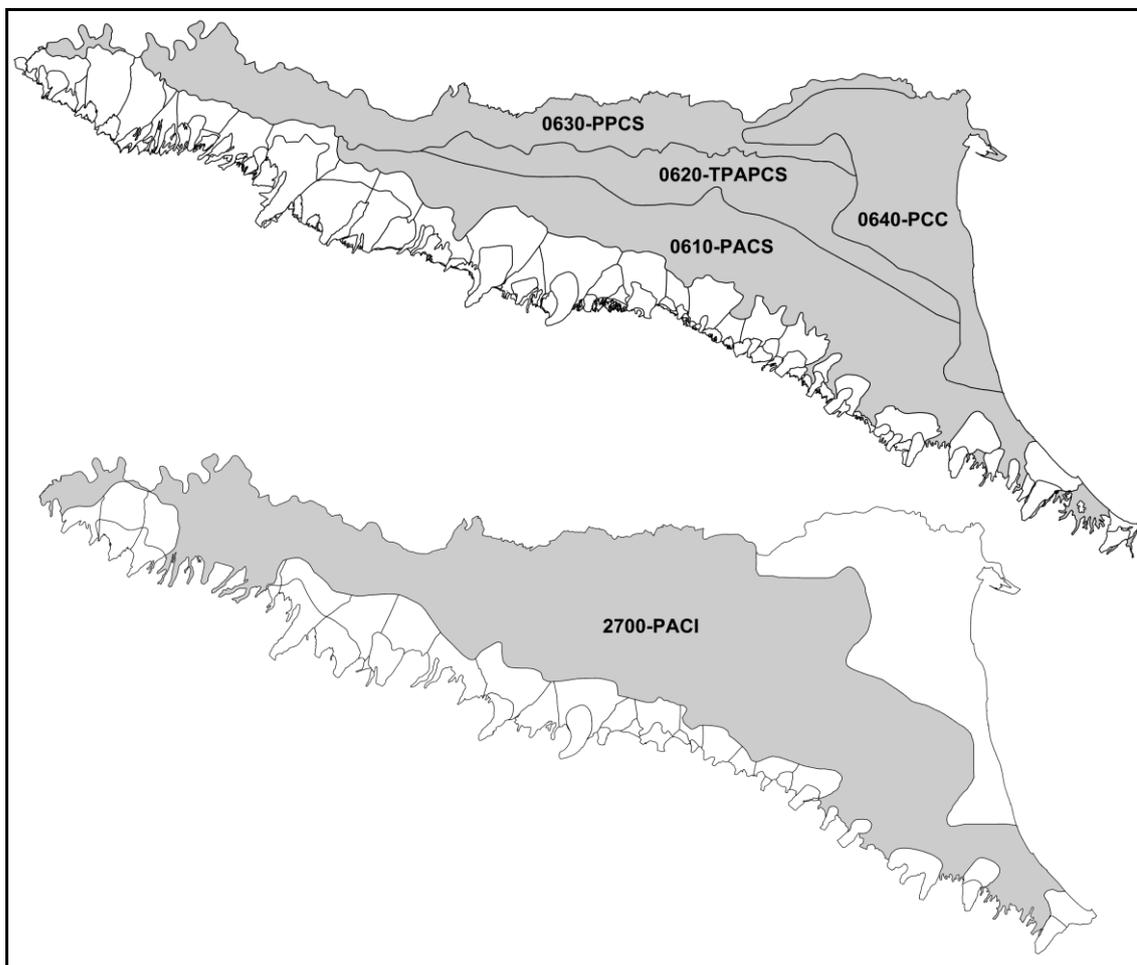


Figura 7.1: Cartografia dei corpi idrici sotterranei di pianura molto estesi arealmente

Tabella 7.2: Valori di fondo naturale e valori soglia dello ione ammonio per i corpi idrici molto estesi

	NH ₄ [mg/L]				
	0610-PACS	0620-TPAPCS	0630-PPCS	0640-PCC	2700-PACI
NBL ₉₀ (PS)	4.6	10.5	5.2	42.1	12.0
NBL ₉₀ (SC)	3.7	-	4.7	-	10.4
TV	3.7	10.5	4.7	42.1	10.4

Tabella 7.3: Valori di fondo naturale e valori soglia dell'arsenico per i corpi idrici molto estesi

	As [µg/L]				
	0610-PACS	0620-TPAPCS	0630-PPCS	0640-PCC	2700-PACI
NBL ₉₀ (PS)	33	15	4	34.7	6
NBL ₉₀ (SC)	9	-	4	-	7
TV	9	15	7	34.7	8

7.1.1 Conclusioni e criticità emerse nell'applicazione della metodologia statistica globale

I valori di NBL e TV stimati per l'NH₄ risultano compatibili con lo stato delle conoscenze idrogeologiche e idrochimiche relative ai corpi idrici considerati. Le stime relative ad As non sembrano invece consistenti con i dati sperimentali, che indicano concentrazioni naturali di arsenico più elevate. La situazione riscontrata può essere determinata dal fatto che il metodo statistico non descrive dinamiche geochemiche complesse in cui viene coinvolto l'elemento. La metodologia statistica analizza, infatti, le specie chimiche singolarmente, senza considerare gli effetti chimico-fisici e i processi geochemici complessi, come ad esempio la mobilità dell'arsenico in funzione delle variazioni redox e la presenza di quantità significative di Fe e Mn. Pertanto, una più robusta caratterizzazione dello stato dei corpi idrici sotterranei richiede la comprensione e la modellazione quantitativa dei processi chimico-fisici che dominano le evoluzioni spazio-temporali (idrogeochemiche) della specie chimica analizzata.

Il calcolo del valore di fondo naturale per ciascun corpo idrico, secondo le metodologie di SC e PS e secondo le richieste stesse della normativa europea, non prevede l'individuazione di distribuzioni spaziali di NBL. Il calcolo di tali distribuzioni potrebbe contribuire ad una classificazione dello stato chimico dei corpi idrici consistente con le dinamiche locali del sistema rispetto all'utilizzo di un valore soglia unico, volto esclusivamente alla rappresentazione del comportamento mediano dell'intero corpo idrico. Ciò può costituire un forte limite nel caso di corpi idrici molto estesi arealmente.

7.2 APPROFONDIMENTI EFFETTUATI PER DIMOSTRARE L'ORIGINE NATURALE DELL'ARSENICO

I valori di fondo naturale stimati sia mediante SC che PS per l'arsenico e riportati in Tabella 7.2 per i diversi corpi idrici sotterranei profondi e molto estesi arealmente, non sono risultati coerenti con le informazioni disponibili relativamente al contenuto di tale metalloide nelle acque e nelle matrici solide a diverse profondità. Le complesse dinamiche che governano il comportamento di questo elemento nei sistemi idrici hanno evidenziato la necessità di approfondire la comprensione dei processi chimico-fisici che ne dominano l'evoluzione idrogeochemica su larga scala.

I meccanismi naturali di rilascio dell'arsenico dalla matrice solida all'acqua sono stati presentati nei capitoli precedenti di questa relazione e sono il risultato di attività sperimentali a scala di laboratorio in cui campioni di terreno, caratterizzati da elevate concentrazioni naturali di arsenico, sono stati sottoposti a variazioni controllate delle condizioni redox.

E' stato pertanto dimostrato che le concentrazioni di arsenico riscontrate nelle acque sotterranee derivano da complesse relazioni geochemiche di origine naturale tra la matrice solida e l'acqua al variare delle condizioni redox. Un aspetto molto importante, e fino ad ora poco noto, che le analisi condotte hanno posto in evidenza è il ruolo non secondario della sostanza organica in queste dinamiche geochemiche. La modellazione matematica dei processi geochemici in cui è coinvolto l'arsenico insieme al ferro,

manganese e altri elementi potrà consentire ulteriori valutazioni a scala di campo con l'obiettivo di tutelare e gestire correttamente la risorsa idrica sotterranea.

7.3 DISTRIBUZIONE SPAZIALE DEI VALORI DI FONDO NATURALE

Le metodologie statistiche globali (SC e PS), come già evidenziato, forniscono un valore unico di NBL per ciascun corpo idrico esaminato, come peraltro prevede la normativa europea. Tali valori rappresentano il comportamento mediano del sistema, ottenuto attraverso l'analisi della distribuzione di frequenza delle concentrazioni mediane di ciascuna stazione di monitoraggio, senza tenere conto delle informazioni che invece il monitoraggio fornisce in termini spaziali e temporali per ciascun corpo idrico sotterraneo. Queste metodologie, quindi, non sempre sono, in grado di descrivere le variazioni spaziali locali che una specie chimica può naturalmente presentare nel sistema.

L'attribuzione di un unico valore di fondo naturale all'intero corpo idrico potrebbe comportare l'attribuzione di un valore di fondo sovrastimato in aree in cui un dato elemento è presente in concentrazioni naturali molto basse. Al contrario, si potrebbe giungere a sottostime di NBL in zone in cui sono presenti elevate concentrazioni naturali. Ciò può portare ad erronee valutazioni in fase di classificazione dello stato chimico. Questa criticità metodologica risulta particolarmente evidente quando viene analizzata sui corpi idrici molto estesi arealmente. Maggiore è, infatti, l'estensione areale dei corpi idrici e maggiore risulta la probabilità di una elevata variabilità spaziale dei valori di fondo naturale per diversi parametri chimici. In genere le distribuzioni spaziali dei parametri chimici di origine naturale non sono le medesime e pertanto non appare praticabile la proposta di una ulteriore suddivisione in corpi idrici di minore dimensione, in quanto i criteri da adottare per le ulteriori suddivisioni dipendono dalle distribuzioni areali dei singoli parametri chimici. Ad esempio, una suddivisione ulteriore del corpo idrico basata su classi di concentrazione della distribuzione areale dello ione ammonio non sarebbe coerente con la distribuzione areale dell'arsenico.

La realizzazione di carte dei valori di fondo naturale per le diverse sostanze chimiche di origine naturale può essere ottenuta attraverso una spazializzazione dei valori di fondo naturale in ciascuna stazione di monitoraggio.

L'Emilia-Romagna dispone di serie temporali consistenti di dati chimici che permettono l'applicazione della metodologia statistica globale (SC e/o PS) per l'individuazione del valore di fondo naturale su ciascuna stazione di monitoraggio.

La valutazione di tali variazioni di NBL è stata effettuata applicando la metodologia PS alle serie storiche di ciascun punto di monitoraggio con successiva interpolazione spaziale dei valori di NBLs puntuali. La distribuzione spaziale così ottenuta è presentata per il corpo idrico 0610-PACS in Figura 7.2 per lo ione ammonio e in Figura 7.3 per l'arsenico.

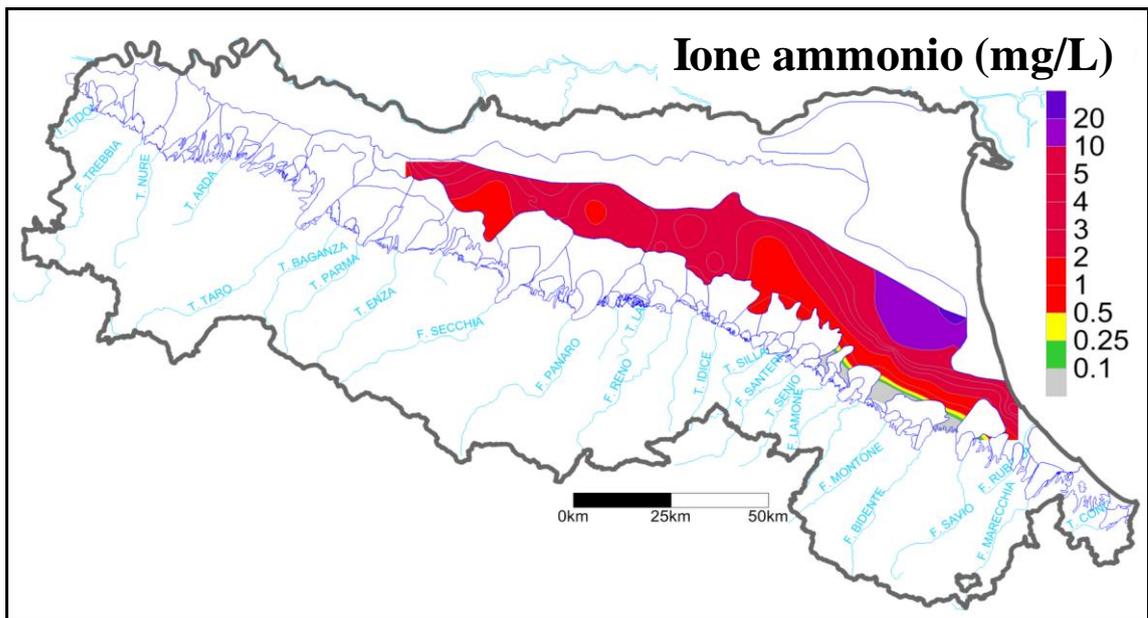


Figura 7.2: Distribuzione areale dei valori di fondo naturale dello ione ammonio nel corpo idrico 0610-PACS

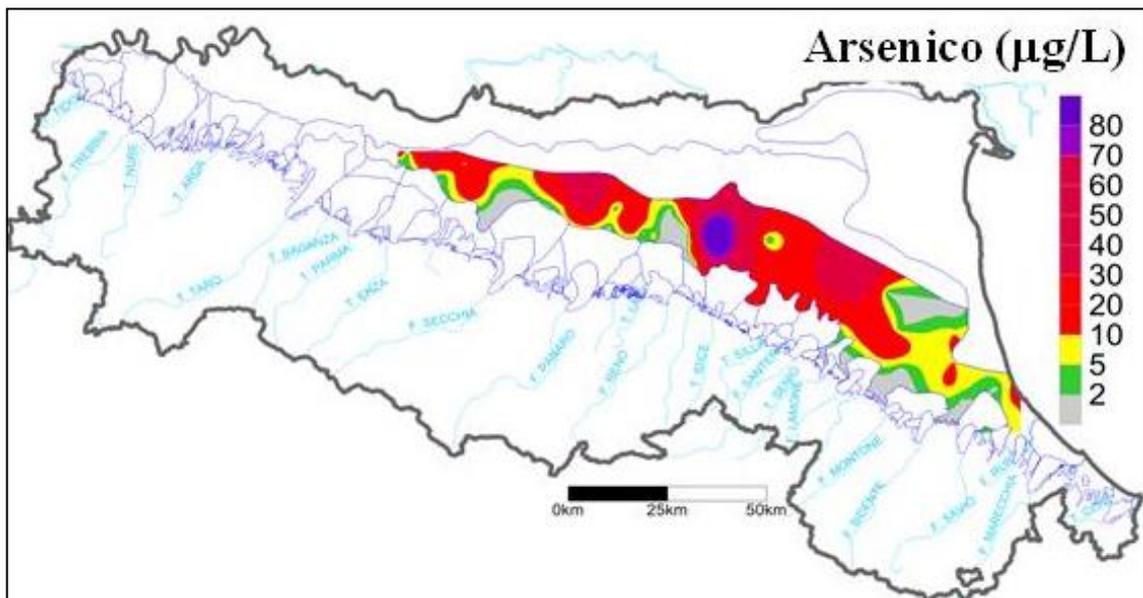


Figura 7.3: Distribuzione areale dei valori di fondo naturale dell'arsenico nel corpo idrico 0610-PACS

L'analisi delle due distribuzioni areali permette di verificare consistenti variazioni di concentrazione di fondo naturale all'interno del corpo idrico, evidenziando diverse zone dove la concentrazione risulta inferiore al valore soglia fissato dalla normativa (D. Lgs. 30/09) pari a 0.5 mg/L per lo ione ammonio e a 10 µg/L per l'arsenico. Per i due parametri chimici qui presentati e per il medesimo corpo idrico è stata applicata anche la SC per ciascuna stazione di monitoraggio e il risultato finale, dopo la spazializzazione degli NBLs, risulta confrontabile con quanto ottenuto con PS.

In tabella 7.4 si riportano i valori di fondo naturale per ione ammonio e arsenico per ciascuna stazione di monitoraggio del corpo idrico 0610-PACS dei quali sono riportate le distribuzioni areali nelle Figure 7.2 e 7.3.

Tabella 7.4: Valori di fondo naturale (PS) di ione ammonio e arsenico di ciascuna stazione di monitoraggio del corpo idrico 0610-PACS.

Codice stazione	NBL90 (PS)	
	NH4 [mg/L]	As [μ g/L]
BO23-01	3.760	120.4
BO25-03	3.479	7.7
BO26-00	4.680	75.4
BO28-00	2.588	1.0
BO76-01	0.970	1.0
BO81-00	1.976	1.9
BOB3-00	2.820	12.5
BOC5-00	2.328	1.0
BOC8-00	2.023	1.5
BOD8-00	2.840	25.0
BOD9-00	2.200	23.2
BOE5-00	2.373	1.0
BOE7-00	4.668	7.0
BOF2-00	3.056	2.0
FC07-01	1.694	9.3
FC15-02	3.850	18.0
FC17-01	3.340	7.2
FC19-01	1.400	1.0
FC55-00	0.900	2.0
FC81-03	7.967	15.1
MO10-01	4.820	9.0
MO12-01	1.548	70.7
MO14-00	3.295	4.9
MO15-01	3.007	8.2
MO35-01	3.200	
MO35-03	2.651	3.7
MO37-02	4.865	16.2
PR29-01	2.040	21.4
PR35-01	1.090	4.6
RA02-02	5.660	62.2
RA08-00	2.936	25.2
RA17-01	1.593	5.0
RA20-02	2.691	6.7
RA34-02	18.230	4.0
RA39-01	2.235	12.0
RA42-01	20.835	1.0
RA58-02	14.084	1.8
RA65-01	10.190	10.9
RA70-01	2.120	1.6
RA74-00	0.828	4.0
RA76-03	3.995	22.8
RA80-01	15.620	2.5
RE04-00	5.788	51.5
RE06-00	3.735	2.0
RE17-02	2.824	2.0
RE17-03	3.136	9.0
RE19-01	1.819	28.0
RE29-02	1.575	3.0
RE30-02	1.245	8.0

7.4 PROPOSTA OPERATIVA PER L'INDIVIDUAZIONE DEI VALORI SOGLIA NEI CORPI IDRICI SOTTERRANEI DI PIANURA MOLTO ESTESI AREALMENTE

La distribuzione areale dei valori di fondo naturale per i diversi parametri chimici, ottenuta attraverso metodologie statistiche globali (SC e/o PS) per ciascuna stazione di monitoraggio permette di attribuire a ciascuna porzione di corpo idrico un valore di fondo naturale per i parametri rappresentati. La disponibilità di dati pregressi di monitoraggio permette l'applicazione delle metodologie statistiche e la realizzazione della carta dei valori di fondo naturale.

La classificazione dello stato chimico delle acque sotterranee può essere effettuata confrontando i valori di monitoraggio delle stazioni, anche nuove, con i valori desunti dalla carta dei valori di fondo naturale. Questo criterio risulta più robusto in quanto non si confrontano i dati di monitoraggio delle singole stazioni con un unico valore di fondo naturale che vale per l'intero corpo idrico sotterraneo.

La normativa europea e il recepimento nel nostro paese con il D. Lgs. 30/09 prevede un unico valore di fondo naturale e relativo valore soglia per corpo idrico e per ciascuna sostanza chimica. Non esiste, quindi, la possibilità di indicare più valori di fondo naturale, come è stato fatto con la Tabella 7.4 o con le distribuzioni areali nelle Figure 7.2 e 7.3.

Risulta chiaro che tra tutti i valori di fondo naturale della distribuzione areale dei valori di fondo, il valore massimo è quello che contiene tutti gli altri.

Per questo motivo si propone di utilizzare il valore massimo della distribuzione areale dei valori di fondo, oppure il valore massimo tra i valori di fondo calcolati per ciascuna stazione di monitoraggio, come valore di fondo naturale per calcolare il valore soglia ai sensi della normativa. Sarà però poi il confronto delle concentrazioni che scaturiscono dal monitoraggio con i relativi valori desunti dalla carta, in funzione dell'ubicazione della stazione di monitoraggio, a definire la classificazione dello stato chimico e non il semplice confronto con il valore massimo individuato come valore soglia.

La proposta operativa così descritta può essere schematizzata secondo i punti seguenti:

- individuazione dei valori di fondo naturale, con le metodologie SC o PS in relazione ai dati disponibili, per singola stazione di monitoraggio e per le sostanze chimiche di interesse;
- spazializzazione dei valori di fondo naturale al fine di ottenere distribuzioni areali dei valori di fondo naturale per le diverse sostanze di interesse e per ciascun corpo idrico;
- classificazione dello stato chimico delle singole stazioni di monitoraggio, ai sensi del D.Lgs. 30/09, utilizzando come valore soglia per le singole sostanze, il valore di fondo naturale desunto dalla carta dei valori di fondo naturale in funzione dell'ubicazione della stazione di monitoraggio;
- individuazione del valore soglia per la sostanza chimica e per il corpo idrico sotterraneo di interesse, al fine di assolvere agli obblighi normativi, assumendo come valore soglia il valore massimo desunto dalla carta dei valori di fondo naturale.

Sulla base di questa proposta operativa, le Tabelle 7.2 e 7.3, che riportano i valori di fondo naturale e relativi valori soglia per ione ammonio e arsenico dei corpi idrici sotterranei molto estesi arealmente, ottenuti con le metodologie statistiche globali SC e PS, si modificano nelle Tabelle 7.5 e 7.6 dove il valore di fondo naturale per le due sostanze chimiche è stato posto pari al massimo valore di concentrazione di fondo naturale calcolato per ciascuna stazione di monitoraggio con metodologia PS.

Una attenta e corretta applicazione di questa proposta operativa per i corpi idrici sotterranei molto estesi arealmente permette di attribuire la corretta classe di stato chimico.

Tabella 7.5: Valori massimi di fondo naturale e valori soglia dello ione ammonio per i corpi idrici molto estesi

	NH ₄ [mg/L]				
	0610-PACS	0620-TPAPCS	0630-PPCS	0640-PCC	2700-PACI
NBL ₉₀ (PS)	20.835	22.35	14.406	64.004	30.362
TV	20.8	22.4	14.4	64	30.4

Tabella 7.6: Valori massimi di fondo naturale e valori soglia dell'arsenico per i corpi idrici molto estesi

	As [µg/L]				
	0610-PACS	0620-TPAPCS	0630-PPCS	0640-PCC	2700-PACI
NBL ₉₀ (PS)	120.4	70.8	49.8	170.4	70
TV	120	71	50	170	70

8. Considerazioni conclusive

Le attività svolte per la definizione dei valori di fondo naturale dei corpi idrici sotterranei di pianura dell'Emilia-Romagna hanno consentito di valutare l'applicabilità delle teorie statistiche di tipo globale alla determinazione degli NBLs e dei relativi valori soglia. I risultati ottenuti sono apparsi, in alcuni casi, congruenti con le caratteristiche idrogeologiche ed idrochimiche dei corpi idrici analizzati (ad esempio Ione Ammonio e Boro).

In altri casi, come ad esempio per l'arsenico, le stime di concentrazione di fondo naturale non sono risultate totalmente confrontabili con la situazione idrogeologica nota. L'approfondimento sperimentale e modellistico necessario per una completa caratterizzazione geochemica dei processi di rilascio dell'arsenico, ha permesso di costruire un modello geochemico semplificato in grado di riprodurre le principali tendenze sperimentali di As, Fe, Mn e redox/pH osservate nel corso della prova sperimentale di rilascio, che possono essere di seguito riassunte:

- l'arsenico risulta significativamente associato alle frazioni di Fe e Mn sia a bassa cristallinità sia cristalline che rappresentano, complessivamente, circa l'80% dell'arsenico totale contenuto nella matrice solida degli acquiferi indagati. Ne segue che elevate concentrazioni di As in acqua devono attendersi quando le fasi a bassa cristallinità sono soggette a dissoluzione;
- le dinamiche dell'arsenico appaiono governate in misura maggiore dai minerali a base di Fe, anche se il ruolo degli ossidi di Mn potrebbe essere significativo in presenza di lunghi tempi di interazione tra acqua e matrice solida in ambienti fortemente riducenti;
- l'arsenico viene rilasciato inizialmente dalla superficie esterna degli ossidi-idrossidi di Fe, con elevate velocità quando le condizioni redox cambiano rapidamente, e presenta elevate concentrazioni in acqua quando la presenza di persistenti condizioni riducenti innescano la dissoluzione della struttura cristallina dei minerali che contengono questo metalloide;
- le dinamiche del ferro durante i rapidi cambiamenti delle condizioni redox seguono la stessa opposta velocità di reazione;
- la presenza di sostanza organica influenza fortemente le condizioni redox e di pH che influenzano la speciazione e la mobilità dell'arsenico.

E' stato pertanto dimostrato che le concentrazioni di arsenico riscontrate nelle acque sotterranee derivano da complesse relazioni geochemiche di origine naturale tra la matrice solida e l'acqua al variare delle condizioni redox. Un aspetto molto importante, e fino ad ora poco noto, che le analisi condotte hanno posto in evidenza è il ruolo non secondario della sostanza organica in queste dinamiche geochemiche.

Si è osservato, inoltre, che l'applicabilità dei metodi statistici globali proposti è legata alla tipologia dei corpi idrici in esame, alla numerosità degli insiemi di valori di concentrazione disponibili per ciascuna specie chimica considerata e all'estensione dei corpi idrici.

In particolare, la richiesta normativa di stabilire un valore di NBL unico per ciascun corpo idrico risulta non considerare la possibilità che all'interno di tale corpo idrico le concentrazioni della specie chimica in esame possano essere soggette a variazioni.

Questa considerazione riguarda principalmente i corpi idrici arealmente molto estesi e si traduce in locali sovrastime o sottostime del reale valore di fondo naturale.

Il calcolo di valori di fondo naturali locali, ottenuti dall'applicazione delle metodologie analizzate su insiemi di valori di concentrazione costituiti dalle serie storiche di ciascuna stazione di monitoraggio e la successiva interpolazione di tali valori, potrebbe consentire di ottenere distribuzioni spaziali di valori di fondo maggiormente adatte a descrivere la situazione reale.

E' stata pertanto proposta una metodologia operativa per la classificazione dello stato chimico delle acque sotterranee tenendo conto della distribuzione areale dei valori di fondo naturale che può essere schematizzata come segue:

può essere schematizzata secondo i punti seguenti:

- individuazione dei valori di fondo naturale, con le metodologie statistiche globali in relazione ai dati disponibili, per singola stazione di monitoraggio e per le sostanze chimiche di interesse;
- spazializzazione dei valori di fondo naturale al fine di ottenere distribuzioni areali dei valori di fondo naturale per le diverse sostanze di interesse e per ciascun corpo idrico;
- classificazione dello stato chimico delle singole stazioni di monitoraggio, ai sensi del D.Lgs. 30/09, utilizzando come valore soglia per le singole sostanze, il valore di fondo naturale desunto dalla carta dei valori di fondo naturale in funzione dell'ubicazione della stazione di monitoraggio;
- individuazione del valore soglia per la sostanza chimica e per il corpo idrico sotterraneo di interesse, al fine di assolvere agli obblighi normativi, assumendo come valore soglia il valore massimo desunto dalla carta dei valori di fondo naturale.

Analisi bibliografica

Nel seguito si riporta un elenco selezionato di lavori scientifici e tecnici rilevanti per il tema trattato.

- Adriano DC. Trace element in terrestrial environments: Biochemistry, Bioavailability, and risks of metals. 2nd ed. New York: Springer; 2001.
- Alexandratos VG, Elzinga EJ, Reeder RJ. Arsenate uptake by calcite: Macroscopic and spectroscopic characterization of adsorption and incorporation mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2007;71:4172-4187.
- Allison JDD, Brown S, Novo-Gradac KJ. MINTEQA2/PRODEFA2, A geochemical assessment model for environmental systems: version 3.0 user's manual. Athens, GA, U.S. EPA. 1991.
- Amorosi A, Farina M, Severi P, Preti D, Caporale L, Di Dio G. Genetically related alluvial deposits across active fault zones: an example of alluvial fan–terrace correlation from the upper Quaternary of the southern Po Basin, Italy. *Sediment Geol* 1996;102:275-295.
- Anawar HM, Akaib J, Komakic K, Teraod H, Yoshiokae T, Ishizukaf T, et al. Geochemical occurrence of arsenic in ground water of Bangladesh: sources and mobilization processes. *Journal of Geochemical Exploration* 2003;77:109-131.
- Anderson MA, Ferguson JF, Gavis J. Arsenate adsorption on amorphous aluminium hydroxides. *J. Colloid Interface Sci.* 1976;54:391-399.
- Appelo CAJ, Van der Weiden MJJ, Tournassat C, Charlet L. Surface complexation of ferrous iron and carbonate on ferrihydrite and the mobilization of arsenic. *Environ. Sci. Technol.* 2002;36:3096-3103.
- Arpa Emilia-Romagna e Regione Emilia-Romagna. Individuazione di concentrazioni anomale di sostanze pericolose in acquiferi complessi al fine di discriminare la componente naturale da quella antropica nei corpi idrici sotterranei di pianura ai sensi della Direttiva 2000/60/CE. 2011; Relazione tecnica.
- Bacon JR and Davidson CM. Is there a future for sequential chemical extraction?. *Analyst.* 2008;133:25–46.
- Baiocchi A, Lotti F, Piscopo V. Influence of hydrogeological setting on the arsenic occurrence in groundwater of the volcanic areas of central and southern Italy. *AQUA mundi* 2011;131-142.
- Baroni F, Boscagli A, Di Lella LA, Protano G, Riccobono F. Arsenic in soil and vegetation of contaminated areas in southern Tuscany (Italy). *Journal of Geochemical Exploration* 2004;81:1-14.
- Berg M, Stengel C, Trang PTK, Hung Viet P, Sampson ML, Leng M, Samreth S, Fredericks D. Magnitude of arsenic pollution in the Mekong and Red River Deltass Cambodia and Vietnam. *Sci. Total Environ.* 2007, 372 (2-3), 413–425.
- Berner RA. Rate control of mineral dissolution under earth surface conditions. *Am. J. Sci.* 1978; 278:1235-1252.
- Bradley PM, Chapelle FH, Lovley DR. Humic acids as electron acceptors for anaerobic microbial oxidation of vinyl chloride and dichloroethene. *Appl Environ Microbiol* 1998;64:3102-3105.

- BRIDGE 2007. <http://nfp-at.eionet.europa.eu/irc/eionet-circle/bridge/info/data/en/index.htm>
- Bundschuh J, Farias B, Martin R, Storniolo A, Bhattacharya P, Cortes J, et al. Groundwater arsenic in the Chaco-Pampean Plain, Argentina: case study from Robles country, Santiago del Estero Province. *Appl. Geochem* 2004;19:231-243.
- Burnol A, Garrido F, Baranger P, Joulian C, Dictor MC, Bodéan F, Morin G, Charlet L. 2007. Decoupling of arsenic and iron release from ferrihydrite suspension under reducing conditions: a biogeochemical model. *Geochemical Transactions*.8,12. doi:10.1186/1467-4866-8-12.
- Carbonell-Barrachina AA, Jugsujinda A, Burlo F, Delaune RD, Patrick WH. Arsenic chemistry in municipal sewage sludge as affected by redox potential and pH. *Water Res* 2000;34:216-224.
- Charlet L, Chakraborty S, Appelo CAJ, Roman-Ross G, Nath B, Ansari AA, et al. Chemodynamics of an arsenic “hotspot” in a West Bengal aquifer: A field and reactive transport modeling study. *Applied Geochemistry* 2007;22:1273-1292.
- Chatain V, Sanchez F, Bayard R, Moszkowicz P, Gourdon R. Effect of experimentally induced reducing conditions on the mobility of arsenic from mining soil. *Journal of Hazardous Materials*. 2005;B122:119-128.
- Claff SR, Sullivan LA, Burton ED, Bush RT. A sequential extraction procedure for acid sulfate soils: Partitioning of iron. *Geoderma* 2010;155:224-230.
- Cremonini S, Etiope G, Italiano F, Martinelli G. Evidence of possible enhanced peat burning by deep-origin methane in the Po River delta Plain (Italy). *J Geol* 2008;116:401-413.
- Daniele L. Distribution of arsenic and other minor trace elements in the groundwater of Ischia Island (southern Italy). *Environmental Geology* 2004;46:96-103.
- Davis A and Ashenberg D. The aqueous geochemistry of the Berkeley Pit, Butte, Montana, USA. *Appl. Geochem.* 1989;4:23-36.
- Davis JA and Kent DB. *Surface Complexation Modeling in Aqueous Geochemistry. Mineral-Water Interface Geochemistry, Reviews in Mineralogy Series*, Mineralogical Society of America 1990;23:177-260.
- Decreto Legislativo n. 30 del 16 marzo 2009. Attuazione della direttiva 2006/118/CE, relativa alla protezione delle acque sotterranee dall'inquinamento e dal deterioramento. Pubblicato nella Gazzetta Ufficiale n. 79 del 4 aprile 2009.
- Deuel LE and Swoboda AR. Arsenic solubility in a reduced environment. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 1972;36:276-278.
- Directive 2000/60/EC - Water Framework Directive (WFD). Directive of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy, OJ L327, 22 Dec 2000, pp 1-73.
- Directive 2006/118/EC, GroundWater Daughter Directive (GWDD). Directive of the European Parliament and of the Council of 12 December 2006 on the protection of groundwater against pollution and deterioration, OJ L372, 27 Dec 2006, pp 19-31.
- Dixit S and Hering JG. Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility. *Environ Sci Technol* 2003;37:4182-4189.
- Doherty J. *PEST Model-Independent Parameter Estimation. User Manual (5th ed)*. 2004. Watermark Numerical Computing, Australia.

- Du Laing G, Rinklebe J, Vandecasteele B, Tack FMG. Trace metal behavior in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: a review. *Sci. Total Environ* 2009;407:3972-3985.
- Dzombak DA and Morel FMM. *Surface Complexation Modelling: Hydrous Ferric Oxide*. Toronto: John Wiley & Sons; 1990.
- Eick MJ, Peak JD, Brady WD. The effect of oxyanions on the oxalate-promoted dissolution of goethite. *Soil Sci Soc Am J* 1999;63:133-141.
- European Commission: Guidance on groundwater status and trend assessment common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC) - Guidance document no. 18. Technical report 2009 - 026
- Fontes MR, Weed SB, Bowen LH. Association of microcrystalline goethite and humic acid in some Oxisols from Brazil. *Soil Sci Soc Am J* 1992;56:982-990.
- Frau F, Biddau R, Fanfani L. Effect of major anions on arsenate desorption from ferrihydrite-bearing natural samples. *Applied Geochemistry* 2008;23:1451-1466.
- Frohne T, Rinklebe J, Diaz-Bone RA, Du Laing G. Controlled variation of redox conditions in a floodplain soil: Impact on metal mobilization and biomethylation of arsenic and antimony. *Geoderma* 2011;160:414-424. doi:10.1016/j.geoderma.2010.10.012
- Fuentes A, Lloréns M, Sáez J, Soler A, Aguilar MI, Ortuño JF, Meseguer VF. Simple and sequential extractions of heavy metals from different sewage sludges. *Chemosphere*. 2004;54(8):1039-1047.
- Fuller CC, Davis JA, Waychunas GA. Surface chemistry of ferrihydrite: Part 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1993;57:2271-2282.
- Gao Y and Mucci A. Acid base reactions, phosphate and arsenate complexation, and their competitive adsorption at the surface of goethite in 0.7 M NaCl solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2000;65(14):2361-2378.
- Geelhoed JS, Hiemstra T, Riemsdijk WHV. Competitive adsorption between phosphate and citrate on goethite. *Environ Sci Technol* 1998;32:2119-2123.
- Grafe M, Eick MJ, Grossl PR, Saunders AM. Adsorption of arsenate and arsenite on ferrihydrite in the presence and absence of dissolved organic carbon. *J. Environ. Qual.* 2002;31:1115-1123.
- Gulens J, Champ DR, Jackson RE. Influence of redox environments on the mobility of arsenic in groundwater. In: Jenne EA. *Chemical Modelling in Aqueous Systems*. Washington D.C: American Chemical Society; 1979. p. 81-95.
- Guo TZ, DeLaune RD, Patrick WH. The influence of sediment redox chemistry on chemically active forms of arsenic, cadmium, chromium, and zinc in estuarine sediment. *Environ. Internat.* 1997;23:305-316.
- Harvey CF, Swartz CH, Badruzzaman AB, Keon-Blute N, Yu W, Ali MA, et al. Arsenic Mobility and Groundwater Extraction in Bangladesh. *Science* 2002;298:1602-1606.
- Harvey MC, Schreiber ME, Rimstidt JD, Griffith MM. Scorodite Dissolution Kinetics: Implications for Arsenic Release. *Environ. Sci. Technol.* 2006;40:6709-6714.
- Hess RE and Blanchard RW. Dissolution of arsenic from waterlogged and aerated soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1977;41:861-865.
- Hingston FJ, Posner AM, Quirk JP. Competitive adsorption of negatively charged ligands on oxide surfaces: *Discuss. Faraday Soc.* 1971;52:334-342.

- Hlavay J, Prohaska T, Weisz M, Wenzel WW, Stingeder GJ. Determination of trace elements bound to soils and sediment fractions (IUPAC technical report). *Pure Appl. Chem.* 2004; 76(2): 415–442.
- Hudson-Edwards KA, Houghton SL, Osborn A. Extraction and analysis of arsenic in soils and sediments. *Trends in Analytical Chemistry.* 2004;23:10–11.
- ISO ENV 13005. Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM); 1999.
- Jay JA, Blute NK, Lin K, Senn D, Hemond HF, Durant JL. Controls on arsenic speciation and solid-phase partitioning in the sediments of a two-basin lake. *Environ Sci Technol.* 2005;39(23):9174-81.
- Jönsson J and Sherman DM. Sorption of As(III) and As(V) to siderite, green rust (fougerite) and magnetite: Implications for arsenic release in anoxic groundwaters. *Chemical Geology* 2008;255:173-181
- Kalbitz K and Wennrich R. Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter. *Sci Total Environ* 1998;209:27-39.
- Korte N. Naturally occurring arsenic in groundwaters of the midwestern United States. *Environ. Geol. Water Sci.* 1991;18:137-141.
- Korte NE and Fernando Q. A review of arsenic(III) in groundwater. *Crit. Rev. Environ. Control* 1991; 21:1-39.
- Langmuir D. *Aqueous Environmental Geochemistry.* Prentice Hall, NJ. 1997.
- Lim MS, Yeo IW, Clement TP, Roh Y, Lee KK. Mathematical model for predicting microbial reduction and transport of arsenic in groundwater systems. *Water research* 2007;41:2079-2088.
- Lin Z and Puls RW. Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process. *Environ. Geol.* 2000;39:753-759.
- Liu CW, Jang CS, Liao CM. Evaluation of arsenic contamination potential using indicator kriging in the Yun-Lin aquifer (Taiwan). *Science of the Total Environment* 2004;321:173-188.
- Livesey NT and Huang PM. Adsorption of arsenate by soils and its relation to selected chemical properties and anions: *Soil Science* 1981;131:88-94.
- Lumsdon DG, Meeussen JCL, Paterson E, Garden LM, Anderson P. Use of solid phase characterization and chemical modelling for assessing the behaviour of arsenic in contaminated soils. *Appl. Geochem.* 2001;16:571–581.
- Manning BA and Goldberg S. Arsenic (III) and arsenic (V) adsorption on three California soils. *Soil Sci* 1997;162(12):886-895.
- Manning BA and Goldberg S. Modeling arsenate competitive adsorption on kaolinite, montmorillonite and illite. *Clays and Clay Minerals.* 1996;44:609-623.
- Manning BA, Fendorf SE, Goldberg S. Surface structures and stability of arsenic(III) on goethite: spectroscopic evidence for inner-sphere complexes. *Environ Sci Technol* 1998;32:2383-2388.
- Marcaccio M, Martinelli G, Messori R, Vicari L. Processi di rilascio dell'arsenico nelle acque sotterranee dell'Emilia-Romagna. In: *Presenza e diffusione dell'arsenico nel sottosuolo e nelle risorse idriche italiane, nuovi strumenti di valutazione delle dinamiche di mobilizzazione.* Linea editoriale di Arpa, Agenzia Regionale Prevenzione e Ambiente dell'Emilia-Romagna; 2005. p.199-208. ISBN 88-87854-17-3.

- Martinelli G, Marcaccio M, Farina M, Canepa P, Cantagalli L, Billi L. L'arsenico nei sedimenti profondi della pianura emiliano-romagnola: prime evidenze. In: Presenza e diffusione dell'arsenico nel sottosuolo e nelle risorse idriche italiane, nuovi strumenti di valutazione delle dinamiche di mobilitazione. Linea editoriale di Arpa, Agenzia Regionale Prevenzione e Ambiente dell'Emilia-Romagna; 2005. p.215-224. ISBN 88-87854-17-3.
- Masscheleyn PH, DeLaune RD, Patrick Jr WH. Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.* 1991;25:1414-1419.
- Matis KA, Zouboulis AI, Malamas FB, Afonso MDR, Hudson MJ. Flotation removal of As(V) onto goethite. *Environ. Pollut* 1997;97:239-245.
- Matisoff G, Khourey CJ, Hall JF, Varnes AW, Strain WH. The nature and source of arsenic in northeastern Ohio groundwater. *Ground Water* 1982;20:446-456.
- Matera V, Le Hécho I, Laboudigue A, Thomas P, Tellier S, Astruc M. A methodological approach for the identification of arsenic bearing phases in polluted soils. *Environ Pollut.* 2003;126(1):51-64.
- McArthur JM, Banerjee DM, Hudson-Edwards KA, Mishra R, Purohit R, Ravenscroft P, et al. Natural organic matter in sedimentary basins and its relation to arsenic in anoxic ground water: the example of West Bengal and its worldwide implications. *Appl Geochem* 2004;19:1255-1293.
- McArthur JM, Ravenscroft P, Safiullah S, Thirlwall MF. Arsenic in groundwater: testing pollution mechanisms for sedimentary aquifers in Bangladesh. *Water Resour Res* 2001;37:109-117.
- McGeehan SL. Arsenic sorption and redox reactions: Relevance to transport and remediation. *J. Environ. Sci. Health Part A-Environ. Sci. Engineer. Toxic Hazard. Subst. Control* 1996;31:2319-2336.
- Nguyen KP, Itoi R, Yamashiro R. Influence of Redox Potential on Arsenic Release from Soil. *Memoirs of the Faculty of Engineering. Kyushu University.* 2008;68(2):129-140.
- Nickson RT, McArthur JM, Burgess WG, Ahmed KM, Ravenscroft P, Rahman M, 1998. Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater. *Nature* 395, 338.
- Nickson RT, McArthur JM, Ravenscroft P, Burgess WG, Ahmed KM. Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal. *Appl Geochem* 2000;15:403-413.
- Oscarson DW, Huang PM, Liaw WK, Hammer UT. Kinetics of oxidation of arsenite by various manganese dioxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1983;47:644-648.
- Pagnanelli F, Moscardini E, Giuliano V, Toro L. Sequential extraction of heavy metals in river sediments of an abandoned pyrite mining area: pollution detection and affinity series. *Environmental Pollution* 2004;132:189–201.
- Parkhurst DL. Users Guide to PHREEQC, A Computer Program for Speciation, Reaction-path, Advective-Transport, and Inverse Geochemical Calculations. U.S. Geol. Surv. Water Resour. Invest. Rep. 95-4227. 1995.
- Parkhurst DL and Appelo CAJ. PHREEQC-2, A Hydrogeochemical Computer Program. US Geol. Surv., Water Resour. Invest. 1999.
- Parkhurst DL and Appelo CAJ. User's guide to PHREEQC (version 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse

- geochemical calculations. US Geol. Surv., Water-Resour. Invest. Rep. 99–4259. 1999.
- Perlinger J, Angst W, Schwarzenbach RP. Kinetics of reduction of hexachloroethane by juglone in solutions containing hydrogen sulfide. *Environ Sci Technol* 1996;30:3408-3417.
- Pfeifer HR, Gueye-Girardet A, Reymond D, Schlegel C, Temgoua E, Hesterberg DL, et al. Dispersion of natural arsenic in the Malcantone watershed, southern Switzerland: field evidence for repeated sorption–desorption and oxidation–reduction processes. *Geoderma* 2004;122:205-234.
- Pierce ML and Moore CB. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Res.* 1982;16:1247-1253.
- Pierce ML and Moore CB. Adsorption of arsenite on amorphous iron hydroxide from dilute aqueous solution. *Environ. Sci. Technol* 1980;14(2):214-216.
- Postma D, Larsen F, Minh Hue NT, Duc MT, Viet PH, Nhan PQ, et al. Arsenic in groundwater of the Red River fls. Arsen, Vietnam: Controlling geochemical processes and reactive transport modeling. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2007;71(21):5054-5071.
- Preziosi E, Giuliano G, Vivona R. Natural background level and threshold values derivation for naturally As, V and F rich groundwater bodies: a methodological case study in Central Italy. *Environ Earth Sci* 2010;61:885–897. doi:10.1007/S12665-009-0404-y.
- Razzak A, Jinno K, Hiroshiro Y, Halim MA, Oda K. Mathematical modeling of biologically mediated redox processes of iron and arsenic release in groundwater. *Environ Geol* 2009;58:459-469.
- Reddy KR and Patrick WH Jr. Effect of frequent changes in aerobic and anaerobic conditions on redox potential and nitrogen loss in a flooded soil. *Soil Biol. Biochem.* 1976;8:491-495.
- Redman AD, Macalady D, Ahmann D. Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite. *Environ Sci Technol* 2002;36:2889-2896.
- Regione Emilia–Romagna. Delibera di Giunta n. 350 del 8/02/2010, Approvazione delle attività della Regione Emilia–Romagna riguardanti l’implementazione della Direttiva 2000/60/CE ai fini della redazione ed adozione dei Piani di Gestione dei Distretti idrografici Padano, Appennino settentrionale e Appennino centrale; 2010 <http://ambiente.regione.emilia-romagna.it/acque/temi/piani%20di%20gestione>. Accessed 28 February 2012.
- Ricci Lucchi F, Colalongo ML, Cremonini G, Gasperi G, Iaccarino S, Papani G, et al. Evoluzione sedimentaria e paleogeografica del margine appenninico (Sedimentary and palaeogeographic evolution of the Apenninic margin). Guida alla geologia del margine appenninico padano. Guide geologiche regionali, Soc. Geol. Ital.;1982. p. 17-46.
- Ricci Lucchi F. Flysch, molassa, cunei clastici: tradizione e nuovi approcci nell’analisi dei bacini orogenici dell’Appennino settentrionale (FLYSH, molassa, clastic deposits: traditional and innovative approaches to the analysis of north Apennine basins). Cento Anni di Geologia Italiana Volume Giubilare 1 centenario Soc. Geol. Ital.;1984. p. 279-95.
- Sadiq M. Arsenic chemistry in soils: an overview of thermodynamic predictions and field observations. *Water Air Soil Pollut.* 1997;93:117-136.

- Scott DT, McKnight DM, Harris BEL, Kolesar SE, Loveley DR. Quinone moieties act as electron acceptors in the reduction of humic substances by humic-reducing microorganisms. *Environ Sci Technol* 1998;32:2984-2989.
- Scott MJ and Morgan JJ. Energetics and conservative properties of redox systems. *ACS Symp. Ser.* 1990;416:779-781.
- Senesi N and Steelink C. Application of ESR spectroscopy to the study of humic substances. In: Hayes MHB et al. *Humic Substances II. In Search for the Structure*. Chichester: Wiley; 1989. p. 373-408.
- Shuman LM. Fractionation method for soil microelements. *Soil Sci.* 1985;140 (1):11–22.
- Signes-Pastor A, Burlo F, Mitra K, Carbonell-Barrachina. Arsenic biogeochemistry as affected by phosphorus fertilizer addition, redox potential and pH in a west Bengal (India) soil. *Geoderma* 2007;137:504-510.
- Smedley PL and Kinniburgh DG. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem* 2002;17:517–568.
- Smith E, Naidu R, Alston AM. Arsenic in the soil environment: a review. *Adv. Agron.* 1998;64:149-195.
- Smith E, Naidu R, Alston AM. Chemistry of arsenic in soils: I. Sorption of arsenate and arsenite by four Australian soils. *J. Environ. Qual.* 1999;28:1719–1726.
- Stracek O, Bhattacharya P, Jacks G, Gustafsson JP, Von Brömssen M. Behavior of arsenic and geochemical modeling of arsenic enrichment in aqueous environments. *Applied Geochemistry* 2004;19:169-180.
- Stollenwerk KG. Geochemical processes controlling transport of arsenic in groundwater: a review of adsorption. In: Welch AH, Stollenwerk KG. *Arsenic in Ground Water: Geochemistry and Occurrence*. Boston: Kluwer Academic Publishers; 2003. p. 67-100.
- Stone AT, Godtfredsen KL, Deng B. Sources and reactivity of reductants encountered in aquatic environments. In: Bidoglio G and Stumm W. *Chemistry of Aquatic Systems: Local and Global Perspectives*. ECSC: Ed. Book; 1994. p. 337-374.
- Stumm W and Morgan JJ. *Aquatic Chemistry*. 3rd ed. New York: Wiley; 1996.
- Stumm W and Sulzberger B. The cycling of iron in natural environments: considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1992;56:3233-3257.
- Tessier A, Campbell PGC, Bisson M. Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 1979;51(7):844–851.
- Thanabalasingam P and Pickering WF. Arsenic adsorption by humic acids. *Environ. Pollut.* 1986;12:233-246.
- Torres E and Auleda M. A sequential extraction procedure for sediments affected by acid mine drainage. *Journal of Geochemical Exploration*. 2012
- Ungaro F, Ragazzi F, Cappellin R, Giandon P. Arsenic concentration in the soils of the Brenta Plain (northern Italy): Mapping the probability of exceeding contamination thresholds. *Journal of Geochemical Exploration* 2008;96:17-131.
- UNI CEI ENV 13005. Guida all'espressione dell'incertezza di misura; 2000.
- UNI EN 13346. Caratterizzazione dei fanghi. Determinazione di elementi in tracce e del fosforo - Metodi di estrazione con acqua regia, 1/9/2002; 2002.

- Voegelin A and Hug SJ. Catalyzed Oxidation of Arsenic(III) by Hydrogen Peroxide on the Surface of Ferrihydrite: An in Situ ATR-FTIR Study. *Environ. Sci. Technol.* 2003;37:972-978.
- Wang S and Mulligan CN. Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater. *Environmental Geochemistry and Health.* 2006;28:197-214.
- Welch AH and Lico MS. Factors controlling As and U in shallow ground water, southern Carson Desert, Nevada. *Appl. Geochem.* 1998;13:521-539.
- Weng L, Van Riemsdijk WH, Hiemstra T. Effects of fulvic and humic acids on arsenate adsorption to goethite: experiments and modeling. *Environ Sci Technol.* 2009;43(19):7198-7402.
- WHO. Guidelines for drinking-water quality. Volume 1: Recommendations. 2nd ed. Geneva: WHO; 1993.
- Yaron B, Dror I, Berkowitz B. *Soil-Subsurface Change: Chemical Pollutant Impacts.* Heidelberg: Springer; 2012.
- Zavatti A, Attramini D, Bonazzi A, Boraldi V, Malagò R, Martinelli G, et al. La presenza di arsenico nelle acque sotterranee della pianura padana: evidenze ambientali e ipotesi geochimiche. In: *Quaderni di Geologia Applicata.* Bologna: Pitagora Editrice; 1995. p. 301-326.